

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ DE OUARGLA**



FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET  
SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS  
DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS



**THESE**

PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE DOCTORAT ES SCIENCES

Spécialité : Géologie.

Option : Géochimie de surface.

Présenté par :

**M. ZATOUT Merzouk**

*THÈME*

*Géochimie et potentiel minier du Lithium  
dans les chotts Sud Algériens :  
Cuvette de Ouargla,  
Melghir et Merouane.*

**Soutenu publiquement le : 12/10/2017**

**Devant le jury d'examen :**

<b>M. NEZLI Imad Eddine</b>	<b>Pr. Univ. de Ouargla</b>	<b>Président</b>
<b>M. HACINI Messaoud</b>	<b>Pr. Univ. de Ouargla</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. HAMZAOUI Ahmed Hichem</b>	<b>Pr. CNRSM – LVMU- Tunisie</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. M'NIF Adel</b>	<b>Pr. CNRSM – LVMU- Tunisie</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. BOUSELSAL Boualem</b>	<b>MCA Univ. de Ouargla</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. LABAR Sofiane</b>	<b>MCA Univ. De El Taref</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. AZRI Yahia</b>	<b>PDG de l'ORGM Algérie</b>	<b>Invité</b>

**Année Universitaire : 2017/2018**

## **Dédicaces**

*C'est grâce à Allah que les bonnes œuvres s'accomplissent.*

*Je dédie ce travail à ceux que je ne pourrais jamais remercier assez, à mes parents qui ont semé en moi le respect et l'amour de la science;*

*A ma femme, qui m'a secondé dans les responsabilités parentales durant ma longue absence pour réaliser ce travail;*

*A mes enfants: Yasmine, Abdellah et Yahia Billel;*

*A mes frères: Md Tayeb, Makhlouf, Smail et Abderrahim;*

*A la mémoire de ma sœur Megdouda qui nous a quittés très précocement;*

*A mes sœurs Yamina, Baya, Hassiba, Nadira et leurs époux.*

*A mes neveux et nièces;*

*A ma belle-famille pour son soutien et aide;*

*A mon cher cousin Ali que j'ai rencontré très tardivement ;*

*A toute l'Algérie, terre d'honneur et de liberté;*

*A toute l'Humanité, de paix et de respect.*

## REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste effort, je veux remercier toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, dans son accomplissement.

Je veux présenter mes vifs remerciements à Monsieur HACINI M, professeur à l'université de Ouargla d'avoir accepté de diriger cette thèse. Il n'a ménagé aucun effort pour m'offrir à moi et à tous les doctorants les moyens et les conditions de travail en tant que directeur du Laboratoire naissant de la Géologie du Sahara. C'est grâce à lui qu'il a été possible de réaliser toutes les analyses utilisées dans le cadre de cette thèse, sans recourir aux laboratoires externes ou étrangers. Son soutien permanent, ses objections pertinentes et ses conseils scientifiques dosés m'ont beaucoup aidé à aller vers l'essentiel. Qu'il accepte ma sincère gratitude!

Je suis très content de croiser sur mon chemin le grand Monsieur M'NIF A., professeur au CNRSM – LVMU – Technopole Borj Cédria, Tunisie, qui, avant d'accepter d'examiner cette thèse, a semé en moi les secrets de l'étude des saumures. Il m'a accepté pendant un mois dans le laboratoire qu'il dirige, il m'a accompagné dans les premiers pas de ce domaine à mi-distance de la géochimie et de l'hydrométallurgie. Sa disponibilité, malgré ses taches indénombrables, pour expliquer chaque détail et axe principal concernant le langage des saumures m'a été d'un grand apport à vouloir apprendre davantage sur l'hydrométallurgie. Sa rigueur scientifique n'a rien diminué de son amicalité. Qu'il trouve, ici, l'expression de mon profond respect. Que Dieu le préserve pour la communauté scientifique de la Tunisie.

Je suis reconnaissant envers Monsieur HAMZAOUI A.H., professeur au CNRSM – LVMU – Technopole Borj Cédria, Tunisie, d'avoir accepté de codiriger ce travail. Sa passion de tout transmettre à ses étudiants m'a hébété. J'ai appris avec lui que rien n'est impossible et que rien n'est inexplicable. Il suffit, comme il le dit tout le temps, d'aller vers le but recherché. "Wachaamalt (qu'as-tu fait)" ? Qu'il accepte aujourd'hui mes *éternels* remerciements.

Je remercie Monsieur NEZLI Imad Eddine, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance, et je le remercie aussi pour ses remarques utiles relevées lors de la lecture de cette thèse.

Ma gratitude va vers Mr BOUSELSAL Boualem, pour son aide précieuse et pour son acceptation d'examiner ce modeste travail.

Je remercie aussi Mr LABAR Sofiane, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de faire partie du jury de ma soutenance.

Je remercie Monsieur BELKSIER M., Maître de conférences à l'université de Ouargla, et Chef de département de sciences de la Terre et de l'Univers pour sa disponibilité, son humanisme, son encouragement et sa précieuse aide et compréhension lors de la rédaction de cette thèse.

Je remercie tous mes collègues du département et spécialement ceux de ma promotion de Magistère. Ils m'ont encouragé à terminer ce travail. Je pense à MM. Khebbaz M.E., Melouah O., Laouini H., Idir M., Touahri M.D, Guerradi H., Remita A.E., Satouh A., Kechiched R., Labtahi M. etc...

## **Résumé**

La transition énergétique est inéluctable car l'énergie fossile est épuisable. L'atome du lithium est le combustible de demain. Son métal en est le support de stockage léger. C'est pour ces raisons que son exploration a fait l'objet de cette thèse. Il se trouve dans les saumures des chotts Sud Algériens étudiés avec des concentrations de 29 ppm pour la cuvette de Ouargla, de 20 à 40 ppm dans les différents sites du chott Melghir et culmine à 66 ppm au niveau du site Hamraya du chott Merouane. La géochimie et la minéralogie de ces saumures sont contrôlées essentiellement par le processus d'évapo-concentration, les échanges avec les roches n'est pas exclu, surtout aux périphéries des chotts. La saturation de saumures vis-à-vis des minéraux évaporitiques augmentent dans les sens des chotts, Baghdad pour la cuvette de Ouargla et le pôle de Hamraya pour les chotts Merouane et Melghir. Le lithium reste dans les solutions jusqu'aux stades ultimes de l'évaporation solaire en raison de la grande solubilité des sels de lithium. Ce comportement lui confère le caractère de traceur géochimique pour l'étude des autres constituants des saumures, qu'on a utilisé avec beaucoup de succès. Il a mis en évidence la consommation de tous les ions majeurs de saumures, même pour le traceur traditionnellement utilisé qu'est le chlore. Pendant les évaporations isothermes réalisées au laboratoire et simulées par le logiciel Phreeqc, ses teneurs augmentent de manière vertigineuse. Pour le cas du chott Baghdad, ses concentrations sont passées de 29 ppm à 60 ppm entre les densités 1.22 à 1.30 seulement. Dans les applications industrielles, les densités arrivent à 1.36 et plus. Pour la saumure de Hamraya, ses teneurs sont passées de 66 ppm à 610 ppm, soit 10 fois, entre les densités 1.22 et 1.36. Ces résultats sont encourageants pour la continuité de l'exploration du lithium dans les saumures algériennes, même celles de l'Algérie du nord, à l'image des chotts Hodna et Echergui. Toutefois, ces concentrations sont en deçà de celles des grandes provinces du lithium, connues mondialement, sous le nom du triangle du Lithium, où les concentrations oscillent de 200 à 400 ppm en moyenne, avec des pics de 5 grammes. Les réserves n'ont pas été estimées en raison de l'absence de profils de salinités et de l'immensité des chotts étudiés qui nécessitent la mobilisation de gros moyens.

Mots clés : géochimie du Lithium, évaporation isotherme, traceur géochimique, exploration, diagramme océanique quinaire, projection de Jänecke.

## Abstract

The energy transition is inevitable because the fossil energy is exhaustible. The lithium atom's is the fuel of the future. Its light metal is indicated for the energy storage and transport. For these reasons, the mining of lithium in the southern Algerian Chotts brines is the subject of this thesis where it is found with concentrations of 29 ppm for the Ouargla basin, 20 to 40 ppm in the different sites of chott Melghir and maximum of 66 ppm at the Hamraya site of chott Merouane. The geochemistry and mineralogy of these brines are controlled essentially by the process of evapo-concentration. The exchange with the rocks is not excluded, especially at the peripheries of the chotts. The saturation of brines with respect to evaporite minerals increases in the direction of the Chotts, Baghdad for the basin of Ouargla and the pole of Hamraya for the Chotts Merouane and Melghir. Due to its high solubility, lithium remains in solutions until the final stages of solar evaporation. This behavior gives it the character of geochemical tracer for the study of the other constituents of brines, which have been used with great success. It highlighted the consumption of all major ions brines, even for chlorine, the traditionally used tracer. During isothermal evaporations carried out in the laboratory and simulated with Phreeqc software, its contents increase vertiginously. In the case of Chott Baghdad, its concentrations increased from 29 ppm to 60 ppm between densities 1.22 to 1.30 only. In industrial applications, densities reach more than 1.36. For Hamraya brine, its contents increased from 66 ppm to 610 ppm, so ten (10) times, between densities 1.22 and 1.36. These results are encouraging for the continuity of lithium exploration in Algerian brines, even those of northern Algeria, such as the Hodna and Echergui Chotts. However, these concentrations are below those great lithium provinces, known worldwide, as the Lithium triangle, where concentrations range from 200 to 400 ppm on average, with peaks of 5 grams. Reserves were not estimated due to the absence of vertical salinity profiles and the immensity of the studied Chotts that requires the mobilization of heavy resources.

Key words: Lithium geochemistry, isothermal evaporation, geochemical tracer, exploration, quinary oceanic diagram, Jänecke projection.

## ملخص

إن انتقال الطاقة أمر لا مفر منه لأن الطاقة الأحفورية قابلة للاستنفاد. ذرة الليثيوم هي وقود الغد. معدنه وسيلة خفيفة لتخزين و نقل الطاقة. ولهذه الأسباب كان استكشافه في المحاليل المائية لسبخات و شطوط الجنوب الجزائري موضوع هذه الأطروحة. الليثيوم يتواجد بتركيز 29 جزء في المليون في شطوط حوض ورقلة، 20 إلى 40 جزء في المليون في مواقع مختلفة من شط مروان و بأكبر قيم في موقع حمراية بشط ملغيغ حيث يصل تركيزه إلى 66 جزء في المليون.

التحكم اجيولكيميائي والمعدني لهذه المحاليل الملحية يتم أساسا من خلال عملية ازدياد التركيز بالتبخير مع عدم استبعاد التبدلات مع الصخور و الرواسب خاصة في الضواحي المحيطة للبحيرات المالحة. يزداد تشبع المحاليل المائية بالمعادن الملحية كلما اقتربنا إلى وسط الشطوط، بغداد لحوض ورقلة و حمراية لحوض ملغيغ. نظرا لذوبانيته العالية، يبقى الليثيوم في حالة حلول حتى المراحل النهائية من التبخر الشمسي. هذا السلوك يعطيه طابع التتبع الجيوكيميائي لدراسة المكونات الأخرى من المحاليل الملحية، والتي تم استخدامها بنجاح كبير في هذه الدراسة. وسلط الضوء على استهلاك جميع الأيونات الرئيسية، حتى بالنسبة للكلور الذي كان يستعمل تقليديا لتتبع التغيرات الكيماوية لمثل هذه المحاليل.

خلال التبخر للحرارة ثابتة التي أجريت في المخبر والمحاكاة بالبرمجيات، لاحظنا زيادة كبيرة لتركيز الليثيوم. في حالة شط بغداد، زاد تركيزه من 29 جزء في المليون إلى 60 جزء في المليون بين الكثافات 1.22 إلى 1.30 فقط. في التطبيقات الصناعية الكثافات تصل إلى 1.36 وما فوق. بالنسبة لمحاليل شط حمراية، زادت محتوياته من 66 جزء في المليون إلى 610 جزء في المليون، أي 10 مرات، بين الكثافة 1.22 و 1.36. هذه النتائج مشجعة لاستمرار استكشاف الليثيوم في المحاليل المالحة للشطوط الجزائرية، لاسيما تلك التي في الشمال مثل الحضنة و الشرقي. مع ذلك، هذه النسب من الليثيوم هي أقل من تلك التي في بحيرات الليثيوم الرئيسية المعروفة في جميع أنحاء العالم مثل مثلث الليثيوم، حيث تتراوح تركيزاته من 200 إلى 400 جزء في المليون في المتوسط، مع 5 غرامات للتر كأقصى نسبة.

لم يتم تقدير الاحتياطيات بسبب عدم معرفة تغيرات تركيزات الليثيوم مع التوغل في الأرض و كذلك نظرا لشاسعة الشطوط المدروسة التي تتطلب تعبئة موارد كبيرة

الكلمات الدالة: جيوكيمياء الليثيوم، تبخر لحرارة ثابتة، التتبع الكيميائي، الاستكشاف، الرسم التخطيطي للمنحنى الرباعي وإسقاط يانكي.

# Table des matières

	Page
<b>Table de matières</b>	VII
<b>Liste des figures</b>	XII
<b>Liste des tableaux</b>	XV
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>PREMIERE PARTIE : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	3
<b>I- PREMIER CHAPITRE : LITHIUM : GENERALITES, METHODES DE DOSAGE ET GEOCHIMIE GLOBALE</b>	3
I.1- Généralités sur le lithium	3
I.1.1- Introduction	3
I.1.2- Les ressources et les réserves globales du lithium	3
I.1.2.1- Les saumures	4
I.1.2.2- Les pegmatites	5
I.1.2.3- Les argiles	5
I.1.2.3- Eaux géothermales et saumures pétrolières	5
I.1.3- Les utilisations du lithium	5
I.1.4- La demande et l'approvisionnement en lithium	9
I.1.5- Les procédés de séparation du lithium	10
I.1.5.1- Séparation du lithium par solvant organique	10
I.1.5.2- Séparation du lithium par absorption et extraction	11
I.1.5.3- Séparation du lithium par précipitation et utilisation des résines	11
I.1.5.4- Séparation du lithium par vaporisation, cristallisation et décomposition thermique	11
I.1.5.5- Séparation du lithium par résine échangeuse d'ions	11
I.2- Dosage du lithium	12
I.2.1- Les méthodes conventionnelles d'analyses du lithium	12
I.2.2- Les interférences	12
I.2.2.1- Les interférences physiques	13
I.2.2.1- Les interférences chimiques	13

I.2.3- Méthode HAH (de Hamzaoui A.H) de dosage du lithium dans les saumures	13
I.2.3.1- Etude des interférences des ions majeurs	14
I.2.3.2- Elimination des ions gênants	16
I.2.3.3- Méthode HAH pour la détermination du lithium	19
I.3- Géochimie globale du lithium	20
I.3.1- Introduction	20
I.3.2- Formation initiale du lithium	20
I.3.3- Distribution du lithium dans les réservoirs géochimiques terrestres	21
I.3.3.1- Le lithium dans le manteau	21
I.3.3.2- Le lithium dans la croûte terrestre	21
I.3.4- Lithium : minerais et échanges entre réservoirs géochimiques	22
I.3.5- Les utilisations scientifiques du lithium	25
I.3.6- Le lithium dans les saumures des lacs salés	26
I.3.7- Les six (06) caractéristiques des saumures continentales riches en lithium	27
<b>II- DEUXIEME CHAPITRE : LES CHOTTS ETUDIES</b>	<b>33</b>
II.1- Introduction	33
II.2- Cadre géologique	36
II.2.1- Contexte structural actuel	37
II.2.1.1- La dépression d'Oued Mya	37
II.2.1.2- Le Sillon de Melrhir	37
II.2.2- Aperçu lithostratigraphique	39
II.2.2.1- Le Paléozoïque	39
II.2.2.2- Le Mésozoïque	41
II.2.2.3- Le Cénozoïque	43
II.3- L'hydrogéologie régionale	45
II.3.1- Le Continental Intercalaire	45
II.3.2- Le Complexe Terminal	45
II.4- Paléogéographie et paléoclimatologie du Bas Sahara du Néogène à l'actuel	47
II.4.1- Le Néogène	47
II.4.2- Le Quaternaire	47

II.4.3- Villafranchien supérieur	47
II.4.4- Pléistocène moyen et supérieur	47
II.4.5- L'Holocène	48
II.5- Les Chotts Merouane et Melghir	48
II.5.1- Situation géographique et appartenance administrative	48
II.5.2- Géologie locale des chotts Merouane et Melghir	50
II.5.2.1- Lithostratigraphie des chotts Merouane et Melghir	50
II.5.2.2- Evolution structurale des chotts Merouane et Melghir	51
II.5.3- Hydrogéologie locale des chotts Merouane et Melghir	52
II.5.3.1- La nappe phréatique	53
II.5.3.2- La nappe du complexe terminal	53
II.5.3.3- La nappe du continental intercalaire	54
II.5.4- Climatologie des chotts Merouane et Melghir	56
II.5.4.1- Composants climatiques du chott Merouane	56
II.5.4.2- Composants climatiques du chott Melghir	57
II.5.5- Bilan hydrique des chotts Merouane et Melghir	57
II.5.5.1- Bilan hydrique du chott Merouane	58
II.5.5.2- Bilan hydrique du chott Melghir	60
II.5.6- Géomorphologie des chotts Merouane et Melghir	60
II.6- Les Chotts Ain Beida et Baghdad	63
II.6.1- Situation géographique et appartenance administrative	63
II.6.2- Géologie locale des chotts Ain Beida et Baghdad	64
II.6.2.1- Lithostratigraphie des chotts Ain Beida et Baghdad	64
II.6.3- Hydrogéologie locale des chotts Ain Beida et Baghdad	67
II.6.3.1- La nappe de l'Albien	67
II.6.3.2- La nappe du Sénono-Eocène	67
II.6.3.3- La nappe des sables du Mio-Pliocène	67
II.6.3.4- La nappe superficielle ou phréatique	68
II.6.3.5- Bilan hydrique de la nappe superficielle	68
II.6.4- Climatologie des chotts Ain Beida et Baghdad	69

II.6.5- Géomorphologie des chotts Ain Beida et Baghdad	70
<b>DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES</b>	73
<b>III- TROISIEME CHAPITRE : MATERIEL ET METHODES</b>	
III.1- Introduction	73
III.2- Matériel	73
III.2.1- Saumures et stations d'observation	73
III.2.2- Instrument de mesure in situ	75
III.2.3- L'évaporation isotherme	75
III.2.3.1- Principe	75
III.2.3.2- Déroulement de l'expérience	76
III.3- Méthodes	77
III.3.1- Etude géochimique et étude de l'évaporation isotherme à 35°	77
III.3.2- Méthodes d'analyses des saumures et des phases liquides de l'évaporation isotherme	78
III.3.2.1- Paramètres physico-chimiques	78
III.3.2.2- Analyses chimiques (dosage des ions majeurs)	78
III.3.2.3- Analyse des phases solides de l'évaporation	81
III.3.3- Les logiciels utilisés	82
<b>TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	85
<b>IV- QUATRIEME CHAPITRE : GEOCHIMIE DU LITHIUM DANS LES CHOTTS ETUDIES</b>	85
IV.1- Introduction	85
IV.2- Caractérisation des facies chimiques des saumures naturelles des chotts	85
IV.3- Processus géochimiques responsables du développement des facies chimiques et de la minéralogie	86
IV.4- Etude des relations multilatérales et bilatérales entre les paramètres physico-chimiques	91
IV.5- Evolution spatio-temporelle des teneurs en lithium dans les chotts concernés	93
IV.5.1- Evolution spatiale	93
IV.5.2- Evolution temporelle	96
IV.6- Etude des relations du lithium avec les paramètres physico-chimiques	96

IV.7- Conclusion	104
<b>VI- CINQUIEME CHAPITRE : L'EVAPORATION ISOTHERME POUR L'ETUDE DES SAUMURES ET LEUR POTENTIEL MINIER EN LITHIUM</b>	107
V.1- Evaporation isotherme du chott Baghdad sans dosage de lithium	107
V.1.1- Introduction	107
V.1.2- Système représentatif d'une saumure	108
V.1.2.1- Les constituants	108
V.1.2.2- Système représentatif	108
V.1.2.3- Sous systèmes	109
V.1.2.4- Composés observés	110
V.1.2.5- Représentation graphique	111
V.1.2.5.1- Représentation spatiale du système quinaire océanique	112
V.1.2.5.1- Représentation plane du système quinaire océanique : projection de Jänecke	116
V.1.3- Résultats expérimentaux	118
V.1.4- Discussion des résultats	121
V.1.4.1- Position de la saumure du chott Baghdad sur le diagramme océanique quinaire	121
V.1.4.2- Cheminement théorique	122
V.1.4.3- Cheminement expérimental et séquences réelles de cristallisation	123
V.1.5- Conclusion	126
V.2- Comportement du Lithium en cours de l'évaporation isotherme – évaluation du potentiel minier en lithium	127
V.2.1- Introduction	127
V.2.2- Comportement du lithium en cours de l'évaporation isotherme à 35°C des saumures des chotts Baghdad et Hamraya	127
V.2.2.1- Evaporation isotherme de la saumure du chott Baghdad	127
V.2.2.2- Simulation de l'évaporation isotherme de la saumure du chott Hamraya	130
V.2.3- Evaluation préliminaire du potentiel minier en lithium des chotts étudiés	132
V.2.4- Conclusion	133
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	135
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	140

**LISTE DES FIGURES**

	Page
Figure 1 : Diagramme de Ragon.	8
Figure 2 : Schéma représentant le cycle géodynamique globale du lithium d'après Allègre, 2005.	22
Figure 3 : Répartition des gisements de lithium les plus connus à l'échelle globale (Document USGS).	23
Figure 4 : Différences isotopiques du lithium dans les différents corps géologiques.	25
Figure 5 : Carte mondiale des dépôts de lithium dans les saumures avec une illustration de la distribution bimodale des dépôts au nord et au sud de la chaîne aride (réalisée par Bradley et al. 2013).	28
Figure 6: Schéma récapitulatif des caractéristiques géologiques, géochimiques et hydrogéologiques des saumures au lithium mettant l'accent sur les sources, le transport et le sort du lithium (réalisée par Bradley et al. 2013).	31
Figure 7: Situation du Bas-Sahara.	34
Figure 8: Situation des wilayas d'Ouargla et d'El oued	35
Figure 9 : Les affleurements de la région du Bas-Sahara.	36
Figure 10 : Schéma structurale de la Plateforme saharienne (Document Sonatrach).	38
Figure 11: Stratigraphie du Tertiaire (C.S. Swezey, 2009).	44
Figure 12 : Extension latérale du CT et du CT (UNESCO, 1972).	46
Figure 13 : Coupe hydrogéologique du système aquifère CT et du CT (UNESCO, 1972).	46
Figure 14 : Situation géographique des chotts Melghir et Merouane.	49
Figure 15 : Coupe stratigraphique synthétique du chott Melrhir (WEC 2007).	50
Figure 16 : Coupe géologique à travers les chotts du bassin de Melghir (données de littérature).	51
Figure 17 : Coupe géologique schématique Nord-Sud du Bas-Sahara (données de littérature).	52
Figure 18 : Unités géologiques et hydrogéologiques du SASS dans la région de chotts	53

Figure 19 : Ecoulements des eaux dans le CT e le CI (ERESS, modifiée par Gundouz et al, 2003).	55
Figure 20 : Les bassins hydrologiques (versants) de l'Algérie du Nord	58
Figure 21 : Hydrographie des chotts Merouane et Melghir (Ballais et ANRH).	59
Figure 22 : Géomorphologie de la vallée de l'Oued Righ au voisinage des chotts.	61
Figure 23 : Situation des chotts Ain Beida et Baghdad.	63
Figure 24: Extrait de la carte géologique du bassin mésozoïque du Sahara Algéro-tunisien, Busson, 1967.	64
Figure 25 : Coupe lithostratigraphique type Oued Mya et Amguid (WEC 2007).	65
Figure 26 : Géomorphologie schématique Ouest-Est de la cuvette de Ouargla, Lelièvre, 1969.	70
Figure 27 : Carte de position des stations de prélèvement.	74
Figure 28: pH mètre.	75
Figure 29 : Conductimètre.	75
Figure 30 : Synoptique de l'évaporation isotherme, isobare d'une saumure.	76
Figure 31 : Dispositif expérimental utilisé pour l'évaporation isotherme de la saumure naturelle du chott Baghdad au laboratoire.	77
Figure 32 : Potentiomètre Titrino 716 Metrohm.	79
Figure 33 : Spectromètre à émission de flamme (Janway).	80
Figure 34 : Schéma de principe d'un diffractomètre par rayonnement X sur poudre.	82
Figure 35 : Réflexion des rayons X par une famille de plans atomiques.	82
Figure 36 : Diagramme de Piper des saumures des chotts Melghir, Merouane, Ouargla (Baghdad et Ain Beida) et Menia.	86
Figure 37 : Diagrammes de concentration en fonction de TDS.	87
Figure 38 : Diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis du l'anhydrite	89
Figure 39 : Diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis du gypse	89
Figure 40 : Diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis de l'halite	90
Figure 41 : diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis de la sylvite	90
Figure 42 : Diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis du la bloedite	91
Figure 43 : Evolution spatiale des teneurs en lithium	94
Figure 44 : Evolution Sud-Nord des teneurs en lithium	95
Figure 45 : Evolution temporelle des teneurs en lithium	96

Figure 46 : Log10(Cl/Li) en fonction de Log10(Li), en mmol.L <sup>-1</sup>	98
Figure 47 : Log10(Na/Li) en fonction de Log10(Li), en mmol.L <sup>-1</sup>	98
Figure 48 : Log10(K/Li) en fonction de Log10(Li), en mmol.L <sup>-1</sup>	99
Figure 49 : Log10(K) en fonction de Log10(Li), en mmol.L <sup>-1</sup>	99
Figure 50 : Log10(Ca/Li) en fonction de Log10(Li), en mmol.L <sup>-1</sup>	100
Figure 51 : Log10(Mg/Li) en fonction de Log10(Li), en mmol.L <sup>-1</sup>	100
Figure 52 : Log10(Mg) en fonction de Log10(Li), en mmol.L <sup>-1</sup>	101
Figure 53 : Log10(SO4/Li) en fonction de Log10(Li), en mmol.L <sup>-1</sup>	101
Figure 54 : Log10(HCO3/Li) en fonction de Log10(Li), en mmol.L <sup>-1</sup>	102
Figure 55 : Log10(Li) en fonction de pH (ordre inverse), en mmol.L <sup>-1</sup>	103
Figure 56 : Log10(Li) en fonction de la densité, en mmol.L <sup>-1</sup>	103
Figure 57 : Log10(Li) en fonction de TDS, en mmol.L <sup>-1</sup>	104
Figure 58 : Volume de précipitation de NaCl à 25°C dans un système quinaire océanique.	111
Figure 59 : Diagramme spatial du système Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> // H <sub>2</sub> O.	113
Figure 60 : Projection centrale du diagramme quinaire Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> // H <sub>2</sub> O dans un triangle équilatéral selon Jänecke à 25°C.	116
Figure 61 : Projection centrale du diagramme quinaire Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> // H <sub>2</sub> O dans un triangle équilatéral selon Jänecke à 35°C.	117
Figure 62 : Diffraction XR du Sel-2 : Halite et Gypsum.	119
Figure 63 : Diffraction XR du Sel-4 : Halite.	119
Figure 64 : Diffraction XR du Sel-5 : Halite, Picromerite et Epsomite.	120
Figure 65 : Diffraction XR du Sel-6 : Halite, Epsomite et Sylvite.	120
Figure 66 : Position de la saumure du chott Baghdad sur le diagramme de solubilité océanique quinaire Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> // H <sub>2</sub> O.	121
Figure 67 : Cheminement théorique de la saumure du chott Baghdad sur le diagramme océanique quinaire Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> // H <sub>2</sub> O à 35°C.	123
Figure 68 : Cheminement expérimental de la saumure du chott Baghdad sur le diagramme océanique quinaire Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> //H <sub>2</sub> O à 35°C.	124
Figure 69 : Evolution des teneurs en lithium avec l'évaporation de la saumure du chott Baghdad.	129
Figure 71 : Evolution des teneurs en lithium avec l'évaporation isotherme simulée de la saumure du site Hamraya.	131

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1 : Ressources et réserves mondiales du Lithium en Millions de tonnes (Mt)	4
Tableau 2 : Réserves de lithium dans les saumures (en Millions de tonnes)	4
Tableau 3 : Réserves de lithium dans les pegmatites (en Millions de tonnes)	5
Tableau 4 : Applications des composés du lithium	7
Tableau 5 : Aquifères du Continental Intercalaire et du Complexe Terminal à Ouargla (ANRH, 2004)	67
Tableau 6 : Matrice de corrélation des paramètres physico-chimiques	92
Tableau 7 : Teneurs en lithium dans le chott Melghir	95
Tableau 8 : Composition ionique de l'eau de mer	108
Tableau 9 : Composés observés dans le système quinaire océanique	110
Tableau 10 : Coordonnées du Jänecké du système quinaire à 25°C	115
Tableau 11 : Composition ionique et densité de la saumure naturelle du Chott Baghdad	118
Tableau 12 : Composition ionique des filtrats obtenus après chaque filtration	118
Tableau 13 : Composition ionique des sels obtenus après chaque filtration à 35°C	118
Tableau 14 : Séquences théoriques de cristallisation des sels	122
Tableau 15 : Séquences réelles de cristallisation de sels	124
Tableau 16 : Composition ionique de la saumure du chott Baghdad	127
Tableau 17 : Composition ioniques (g.L <sup>-1</sup> ) des filtrats obtenus à chaque filtration	128
Tableau 18 : Composition ioniques (g.L <sup>-1</sup> ) de la saumure du chott Hamraya	130
Tableau 19 : Composition ionique et solution après chaque déduction de 5 moles de H <sub>2</sub> O de la saumure de Hamraya	130

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

### **Introduction générale**

L'Homme a toujours besoin d'énergie pour garantir ses besoins vitaux. L'énergie intervient dans le chauffage, l'agriculture, l'industrie, le transport, la santé etc...

L'énergie est actuellement le sujet le plus préoccupant de l'humanité toute entière. L'épuisement inéluctable des énergies fossiles est la raison principale des recherches actuelles d'autres formes d'énergie qui peuvent se substituer aux hydrocarbures. Le solaire, l'éolien, la géothermie et le nucléaire constituent des alternatives aux sources fossiles. Les nations développées ont mis au point des stratégies précises et chiffrées pour garantir leur sécurité énergétique sur la base d'un agenda de transition énergétique.

La sécurité énergétique passe par trois volets, le premier est d'assurer la production de l'énergie de façon pérenne, le second est de mettre au point des mécanismes de son stockage et transport ; et le troisième est de le faire dans le cadre du développement durable.

Le **LITHIUM** est un élément stratégique [1] et très utilisé de point de vue industriel [2]. Il représente une source d'énergie quand il est utilisé comme combustible nucléaire ; il a été rapporté par Hamzaoui A.H. [3], qu'une masse de 1 Kg de lithium équivaut à 60000 barils de pétrole. Le lithium est par excellence le meilleur métal-support de stockage de l'énergie électrique aussi bien pour la mobilité que pour l'industrie [2, 4]. Ses principales ressources sont les saumures, suivies de quelques roches magmatiques et sédimentaires [2, 4]. Les procédés de son extraction sont, de loin, plus faciles et moins coûteux à partir des saumures que de roches [2, 4].

L'Algérie dispose de plusieurs kilomètres carrés de chotts et de sebkha très riches en saumures naturelles [5]. L'évaluation du potentiel minier en lithium de ces milieux devient une nécessité évidente. Pour le chott Merouane, les réserves en ions majeurs et trace ont été calculés par Hacini M [6]. L'étude hydrogéochimique et isotopique des eaux du Continental Terminal Algéro-tunisien a été réalisée par Guendouz et al., 2003 [7]. Les objectifs principaux de la présente thèse sont :

- Le dosage du lithium avec une méthode spécifique, que nous avons appelée Hamzaoui Ahmed Hichem (HAH), mise au point par le Laboratoire de génie des procédés, Institut National de Recherche Scientifique et Technique, Hammam Lif, Tunisie ;
- L'étude géochimique du lithium en relation avec les ions majeurs et les paramètres physico-chimiques ;

- Le comportement du lithium au cours de l'évaporation isotherme des saumures des chotts étudiés ;
- L'évaluation préliminaire du potentiel minier en lithium dans les chotts Merouane et Melghir.

Pour ce faire, cette thèse est structurée de la façon suivante :

- Généralités sur le lithium ;
- Méthodes de dosage du lithium ;
- Géochimie globale du lithium et les grands gisements de saumures du lithium ;
- Matériel et méthodes utilisés ;
- Etude de la géochimie du lithium dans les saumures naturelles des chotts étudiés ;
- Etude du comportement du lithium au cours de l'évaporation isotherme des saumures naturelles des chotts étudiés ;
- Evaluation préliminaire du potentiel minier des chotts étudiés ;
- Conclusion générale.

**PREMIERE PARTIE : DONNEES  
BIBLIOGRAPHIQUES  
PREMIER CHAPITRE :  
LITHIUM : GENERALITES, METHODES DE  
DOSAGE ET GEOCHIMIE GLOBALE**

## PREMIERE PARTIE : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

### PREMIER CHAPITRE :

## LITHIUM : GENERALITES, METHODES DE DOSAGE ET GEOCHIMIE GLOBALE

### I.1- Généralités sur le lithium

#### I.1.1- Introduction

Le lithium a été découvert en 1817 par Arfwedson [8] dans un silicate d'aluminium naturel provenant d'Uto (Suède) : la pétalite. Il semble que cet élément est souvent associé aux alcalins, ce qui a été mis en évidence par Vauquelin [9]. Dieulafait [10] a pu caractériser le lithium dans 139 espèces minérales. Les minéraux renfermant du lithium sont principalement des silicates et des phosphates.

Le lithium est un métal alcalin, Il possède un seul électron de valence, qui est facilement perdu pour former le cation lithium, ce qui lui confère une faible électronégativité. Le lithium est le troisième élément de la classification périodique de Mendeleïev, il se place en colonne 1A juste au-dessus du sodium, un élément aux propriétés chimiques très proches.

Le lithium peut être relié à son voisin magnésium selon une diagonale. En effet le rayon ionique du lithium qui est de 0.163 nm est très proche de celui du magnésium qui est 0.168 nm et permet donc une substitution de ces deux éléments. Cependant, le lithium, contrairement au magnésium, est un élément incompatible lors des processus de fusion et de cristallisation.

Le lithium est un élément LITHOPHILE d'après la classification de Goldschmidt. Il est modérément incompatible et se trouve en abondance dans les roches silicatées de notre planète. Le nom lithium vient de " lithos " qui signifie la roche.

Le lithium possède deux isotopes de masses 6 et 7, avec les abondances naturelles respectives de 7.5% et 92.5%. La différence de masse relative entre les deux isotopes est considérable (17%) et engendre des fractionnements de masse importants lors des processus géochimiques.

#### I.1.2- Les ressources et les réserves globales du lithium

Le lithium est un élément chimique rare dans la nature. Les saumures naturelles des lacs salés sont, de loin, la première ressource du lithium [2]. La deuxième ressource est certains minéraux solides des PEGMATITES tels que les silicates mixtes de lithium, de sodium et d'aluminium comme la SPODUMENE et la PETALITE [4]. On le trouve aussi dans le fluorophosphate de lithium et d'aluminium. Il existe aussi, mais dans une moindre importance dans certaines argiles et évaporites lacustres [2].

Plusieurs estimations ont été émises concernant les ressources et les réserves mondiales de lithium (Tableau 1). La plus acceptée pour les ressources globales est de de l'ordre de 25,49 Mt [5] ; 3,89 Mt dans les pegmatites et 21,6 Mt dans les saumures [4]. La demande mondiale en lithium de 2010 à 2100, compte tenu des quantités à recycler, sera de 20 Mt [6].

Tableau 1 : Ressources et réserves mondiales du lithium en Millions de tonnes (Mt)

Ressources du lithium	Références	Réserves du lithium	Références
13.8	USGS (2009a)	4.1	USGS (2009a)
19.2	Tahil (2008)	4.6	Tahil (2008)
29.9	Evans (2008b)	29.4	Yaksic and Tilton (2009)
33	USGS (2011)	13	USGS (2011)
34.5	Evans (2010)	39.4	Clarke and Harben (2009)
64.0	Yaksic And Tilton (2009)		

### I.1.2.1- Les saumures

Les saumures des dépressions lagunaires contiennent du lithium à des concentrations allant de 15 ppm à 150 ppm [4]. Pour exemple, 18 ppm pour la mer morte et 150 ppm pour le l'Atacama du nord Chili. Le chott Merouane du sud de l'Algérie contient 30 à 35 ppm du lithium [5].

Les réserves globales totales du lithium dans les saumures sont de 21,6 Mt, selon Stephen E. Kesler et al. [2, 4]. Ces réserves sont réparties sur les pays cités dans le tableau-2.

Tableau 2 : Réserves de lithium dans les saumures (en Millions de tonnes)

Dépôts	Lithium (Mt)
Uyuni, Bolivia	10.2
Atacama, Chile	6.30
Olaroz, Argentina	1.50
Zabuye, China	1.50
Rincon, Argentina	1.10
Diablillos, Argentina	0.90
Tajnar, China	0.90
Hombre Muerto, Argentina	0.80
Sal de Vida, Argentina	0.30
Clayton Valley, USA	0.20
Damxung, China	0.18
Total	21.60

### I.1.2.2- Les pegmatites

Les principaux minéraux de lithium comprennent le spodumène, la pétalite, le lépidolite et l'amblygonite.

Le **spodumène** (*spodumenos* en grecque) qui signifie *couleur de cendre*, est un minéral de la classe des silicates, sous-classe des inosilicates, famille des pyroxènes. De composition idéale  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , il comporte généralement des traces de Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce silicate de lithium et d'aluminium est un minéral de couleur vert pâle, vert jaunâtre ou blanc grisâtre. Il est monoclinique et appartient au groupe des pyroxènes. D'autres noms comme hiddenite, kunzite et triphane sont utilisés pour nommer le spodumène. Le spodumène contient jusqu'à 8 % de  $\text{Li}_2\text{O}$  (3,7 % de lithium).

La **pétalite** ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) est un silicate d'aluminium et de lithium. C'est un minéral incolore à blanc grisâtre parfois rose clair ou vert. La pétalite renferme jusqu'à 4,9 % de  $\text{Li}_2\text{O}$  (2,3 % de lithium). Elle a été décrite dans la pegmatite de Varutrask sur l'île d'Utö en Suède, dans la mine Taquara au Brésil et sur l'île d'Elbe en Italie. Elle a été récemment découverte dans la pegmatite de Paprok, Kamdesh en Afghanistan, d'où proviennent des cristaux atteignant 20 cm.

Le **lépidolite K** ( $(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ ) est un silicate d'aluminium, de lithium et de potassium, connu aussi sous le nom de trilithionite. Le lépidolite est une variété de mica lilas clair, mais le minéral peut être incolore, jaune ou gris. Le lépidolite contient jusqu'à 7,7 % de  $\text{Li}_2\text{O}$  (3,6 % de lithium).

L'**amblygonite** ( $(\text{LiNa})\text{AlPO}_4(\text{F},\text{OH})$ ) un phosphate d'aluminium et de lithium. C'est un minéral de couleur jaune verdâtre ou lilas. L'amblygonite contient jusqu'à 9 % de  $\text{Li}_2\text{O}$  (3,4 % de lithium). Les réserves globales totales du lithium dans les pegmatites sont de 3,89 Mt, selon Stephen E. Kesler et al. [4]. Ces réserves sont réparties sur les pays cités dans le tableau-3.

Tableau 3 : réserves de lithium dans les pegmatites (en Millions de tonnes)

Lithium (Mt)	Dépôt
0.85	Greenbushes, Australia
0.48	Jiajika, China
0.42	Bessemer City, USA
0.33	Manono-Kitolo, DRC
0.32	Kings Mountain, USA
0.28	Kamativi, Zimbabwe
0.22	Barkam, Zimbabwe
0.21	Vishnyakovskoe, Russia
0.15	Karibib, Namibia
0.14	Tanco, Canada
0.13	James Bay, Canada
0.11	Quebec lithium, Canada
0.09	Mt Cattlin, Australia
0.06	Bikita, Zimbabwe
0.03	FI, Canada
0.02	Thor, Canada
0.01	Violet, Canada
0.01	Ullava Länttä, Finland
0.01	Aracuai, Brazil
0.01	Nama Creek, Canada
3.89	Total

### I.1.2.3- Les argiles

Le lithium se retrouve également dans plusieurs roches sédimentaires, y compris les argiles et les évaporites lacustres. Dans les argiles, le lithium est un constituant des minéraux argileux comme la smectite. La Hectorite  $[(Mg, Li) 3Si_4O_{10} (OH)_2]$  est un type de smectite riche en magnésium et en lithium. Le dépôt d'Héctorite le plus connu, contenant 0,7% de lithium, se trouve à Hector, en Californie [11]. Un autre dépôt d'Héctorite est celui de Kings Valley, Nevada ; il contient 0,27 % de lithium. La vallée de Jadar, en Serbie, contient des dépôts d'évaporite lacustres contenant la Jadarite  $[LiNaB_3SiO_7(OH)]$ , un nouveau minéral contenant du lithium et du bore [12, 13]. Des ressources de 114,6 Mt de Jadarite contenant 1,8% d'oxyde de lithium ( $Li_2O$ ) a été signalé pour ce dépôt (Rio Tinto, 2010). Cependant le processus d'extraction n'est pas encore mis au point [11].

### I.1.2.3- Eaux géothermales et saumures pétrolières

Certaines eaux géothermales sont enrichies en lithium [14] comme celles du Salton Sea et Paradox Basin (Californie, États-Unis), avec des teneurs en lithium respectivement comprises entre 200 et 400 ppm, et 66 et 170 ppm. De même, certaines saumures pétrolières ou provenant de gisements de gaz ont des teneurs particulièrement élevées. Les saumures de Smackover présentent des teneurs en lithium de 390 ppm au Texas et de 370 ppm en Arkansas [15].

### I.1.3- Les utilisations du lithium

Ces dernières années, les ressources de lithium ont pris de plus en plus de l'importance compte tenu de leur intérêt économique. En effet, les utilisations de cet élément, aussi bien à l'état métallique qu'à l'état lié, se rencontrent dans plusieurs domaines.

Le lithium est utilisé en partie sous forme minérale, mais surtout sous forme de composés chimiques préparés à partir de ces minéraux ou précipités à partir de saumures [16, 17]. Les minéraux, principalement le spodumène ( $LiAlSi_2O_6$ ) et la pétalite ( $LiAlSi_4O_{10}$ ), sont utilisés dans les produits de la céramique et du verre où ils servent à réduire la dilatation thermique de pyrocéramiques. Le lithium sous forme chimique, y compris  $Li_2CO_3$ ,  $LiCl$ ,  $LiBr$  et  $LiOH$ , est utilisé dans les graisses et les lubrifiants où il élargit la gamme de température d'utilisation, la production d'aluminium où il abaisse la température et la viscosité du bain de cryolithe, les caoutchoucs synthétiques où il augmente la résistance à l'abrasion, et certains produits pharmaceutiques où il sert de catalyseur pendant la fabrication et de déshumidificateur pour

assurer la climatisation pendant la commercialisation [18]. Le tableau 4 présente les applications des composés du lithium dans les différents domaines industriels [3].

Le lithium est également un composant principal de bétons spéciaux, alliages lithium-aluminium, produits pharmaceutiques lithium-carbonate.

Tableau 4 : les applications des composés du lithium [3]

DERIVES DU LITHIUM	APPLICATIONS ET UTILISATIONS
Carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- additif à la peinture et aux aciers.</li> <li>- articles ménagers et le verre.</li> <li>- traitement de certaines maladies mentales et dissolvant de l'acide urique.</li> <li>- additif dans les sels de fusion pour les bains de production de l'aluminium et de magnésium.</li> <li>- Fondant de vitrification dans l'industrie des céramiques.</li> </ul>
Hydroxyde de lithium ( $\text{LiOH}$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fabrication de graisse pour les hautes pressions et les hautes températures.</li> <li>- Absorbant du <math>\text{CO}_2</math> dans les petits navires et les sous marins lorsqu'il est sous forme anhydre .</li> </ul>
Bromure de lithium ( $\text{LiBr}$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Industries de réfrigération.</li> <li>- Fabrication des collecteurs d'énergie solaire .</li> </ul>
Chlorure de lithium ( $\text{LiCl}$ )	desséchant d'équipements
Hypochlorure de lithium ( $\text{LiOCl}$ )	utilisé dans les vaporisateurs ou atomiseurs de poudre.

L'utilisation croissante du lithium dans les batteries pour les véhicules électriques (VE) devrait en faire le principal marché pour le lithium pendant le 21<sup>ème</sup> siècle [2]. Une large gamme de véhicules électriques est entrée dans le marché. La génération actuelle de véhicules électriques hybrides (VEH), comme le Toyota Prius et Ford Fusion hybride sont alimentés par des moteurs à combustion interne avec des batteries relativement petites de l'hydruure du nickel-métal (Ni-MH). Les batteries ion-lithium (*lithium-ion*) sont utilisées dans le plug-in hybride Electrical Vehicles (PHEV), tels que la Chevrolet Volt et la Ford C- Max Energi. Elles sont aussi utilisées dans les véhicules à batteries électriques (VBE), tels que la Nissan Leaf et la Ford Focus électrique.

Les batteries en lithium sont plus légères, moins encombrantes, plus économes en énergie, et sont projetées à être moins chères que les batteries Ni-MH pour des volumes de production supérieure à environ 300 000 unités par an [19].

D'après Ragone [20], la performance de la source d'énergie d'une automobile peut être décrite à l'aide de deux paramètres : puissance et énergie. La figure 1 montre le graphique de Ragone de la capacité de stockage d'énergie spécifique ( $\text{Wh.kg}^{-1}$ ) par rapport à la puissance de sortie spécifique ( $\text{W.kg}^{-1}$ ) pour plusieurs technologies de stockage d'énergies par rapport à celle d'un moteur à combustion interne. Les lignes montrent les échelles de temps de charge-décharge. Comme illustré, il y a un compromis entre le stockage d'énergie et la puissance de sortie pour les dispositifs de stockage d'énergie. Les batteries en lithium ont à la fois une puissance spécifique élevée et une densité d'énergie élevée. Dans les applications tels que les VHR et surtout VEB, où une grande quantité d'énergie doit être stockée, le poids de la batterie est un facteur critique et les batteries en lithium ont un avantage considérable, en termes de poids, par rapport à la concurrence technologique des batteries telles que les batteries de plomb-acide, de nickel-cadmium ou de Ni-MH [19].

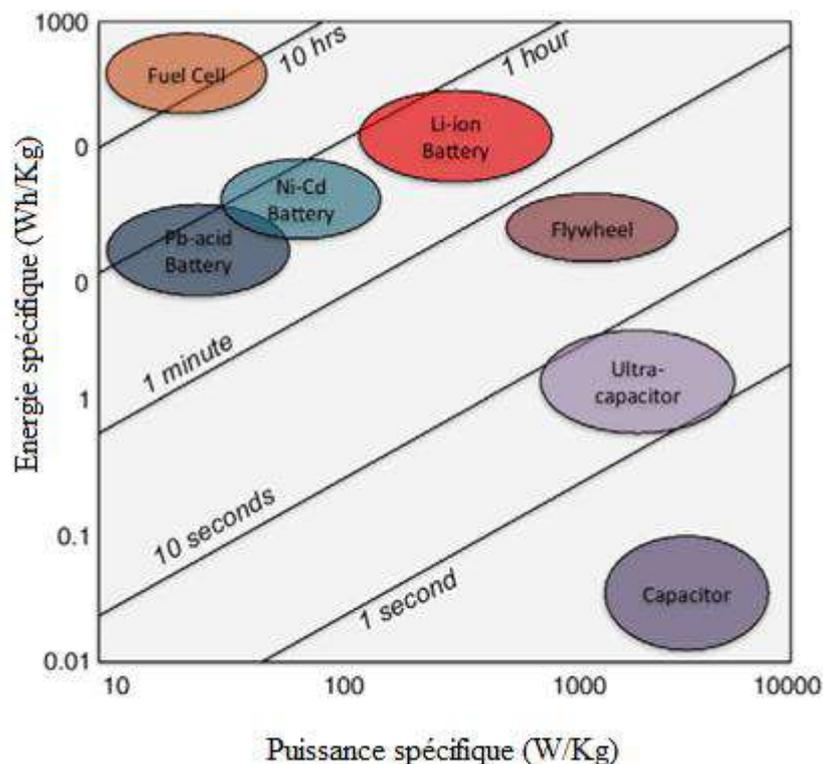


Figure 1 : Digramme de Ragon [20]

Vu le coût bas des batteries en lithium, une augmentation de leur production est prévisible. D'autant plus que les recherches actuelles ont conclu que ces batteries seront fabriquées à base du lithium et d'autres métaux comme le cobalt, le manganèse, le fer, le phosphore, l'aluminium et le titane, ainsi que le carbone [21]. Étant donné que ces métaux sont produits en plus grandes quantités que le lithium, l'intérêt est porté sur l'opportunité de la disponibilité du lithium qui risque de freiner le développement d'une grande flotte de véhicules électriques. D'où la nécessité de rechercher cet élément dans les grandes étendues lagunaires notamment dans les chotts sud algériens.

Enfin et dans le cadre de la génération de l'énergie électrique et pour remplacer les énergies fossiles représentées par les hydrocarbures, le lithium présente une alternative crédible car il joue un rôle important dans la fusion thermonucléaire. En effet, l'isotope  $^6\text{Li}$  qui représente 7% du lithium naturel peut représenter une importante source d'énergie. Il est mentionné dans la littérature qu'une masse de 1 Kg de lithium équivaut à 60000 barils de pétrole. Il semble que cet isotope pourrait constituer dans un proche avenir une source d'énergie atomique douce [22]. On devrait par conséquent s'attendre à ce que les dépôts classés pauvres ou de mauvaise qualité en lithium prennent une importance industrielle.

#### **I.1.4- La demande et l'approvisionnement en lithium**

La demande future de lithium dans l'ensemble de ses marchés, mais surtout dans les véhicules électriques, dépendra de plusieurs facteurs, y compris la population et la mesure dans laquelle la demande se développe pour les pays en développement. Gruber et al. [2] ont estimé la demande de lithium pour les trois catégories, appareils électroniques portables, les véhicules électriques et d'autres usages, avec une attention à la substitution possible dans toutes les catégories. Au cours de la période 2010-2100 un maximum de 3,6 Mt a été estimé pour fournir les batteries en lithium dans les appareils électroniques portables et une demande maximale de 12,8 Mt a été estimée pour les batteries en lithium dans les véhicules électriques. Avec 3,2 Mt de lithium estimée pour tous les autres marchés, la demande totale estimée pour lithium, en tenant en compte du lithium recyclé, entre 2010 et 2100, est près de 20 Mt [2]. Ceci est similaire à l'estimation de Yaksic et Tilton, de l'ordre de 17,8 Mt de lithium pour la même période [23]. D'autres projections ont été réalisées. La littérature mentionne trois d'entre-elles sur l'approvisionnement et/ou la demande en lithium [24,25,26]. McNulty et Khaykin ont projeté la demande et la production de lithium en 2020 [24]. Ils estiment la demande en croissance constante à 37,7 kt de lithium par an d'ici à 2020 avec un taux de croissance moyen de 7,4%.

Entre 2008 et 2020, ils projettent l'offre à seulement 27 kt de lithium par an en 2020. Cette étude n'a pas mentionné les méthodes utilisées et le recyclage.

Angerer et al. [25] ont proposé deux projections de la demande en lithium en supposant une pénétration de 50% et de 85% des véhicules au lithium d'ici 2050 et ont utilisé un modèle de dynamique des systèmes pour calculer la demande et le recyclage. Ce scénario de pénétration de 50% et 85% a abouti à une demande de 178 et 590 kt de lithium par an respectivement.

Carles [26] a modélisé l'approvisionnement en lithium, la consommation et le recyclage, en utilisant un modèle de stocks et d'écoulement, à l'échelle globale, par source (saumure, minerais, recyclage et eau de mer) à 2200. Son modèle indique que la production de lithium primaire sans eau de mer atteindra un niveau de 0.61-1.40 Mt de lithium par an entre 2050 et 2090. En outre, le recyclage devrait se stabiliser à 1,04 Mt de lithium par an entre 2100 et 2200 et la consommation annuelle devrait s'établir à 1,7 Mt de lithium par an entre 2110 et 2200 [26].

### **I.1.5- Les procédés de séparation du lithium**

Les études sur l'extraction du lithium à partir des minerais ou des milieux aqueux ont débuté au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle [22]. On distingue cinq principales méthodes.

#### **I.1.5.1- Séparation du lithium par solvant organique**

Cette méthode est basée sur la différence de solubilité dans les milieux organiques du chlorure de lithium et des chlorures alcalins et alcalino-terreux. Différents réactifs ont été étudiés :

- a) Des solvants caractérisés par une température d'ébullition élevée tel que la pyridine ( $T_{eb} = 115,5 \text{ °C}$ ) a été utilisée par Kahlenberg et Krauskopf [27].
- b) Des alcools aliphatiques, ramifiés ou cycliques, contenant 3 à 8 atomes de carbone, ont fait l'objet de plusieurs études [28], en vue de l'extraction du chlorure de lithium. Il a été montré que dans les monoalcools aliphatiques, en passant du méthyl à l'amylalcool, les sels de sodium et de potassium ont une solubilité qui décroît plus rapidement que celle du chlorure de lithium.

Par ailleurs des composés acides organophosphoriques ont une grande sélectivité pour les ions lithium tel que l'acide di-2-ethylhexyphosphorique (D2EHPA). Ce dernier a été utilisé pour l'extraction du lithium à partir des eaux géothermales. De plus, avec le tributylphosphate (TBP) et par effet synergique, il améliore le rendement de l'extraction du lithium [29].

- c) Le chélate dépivaloylméthane (DPM) est sélectif aux ions lithium dans des conditions alcalines avec un rendement de 97%.

- d) Une succession de solvants mixtes est utilisée pour optimiser l'extraction du lithium sous forme de chlorure ( $\text{LiCl}$ ) ou de carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) par la société lithium Corporation of America.

### **I.1.5.2- Séparation du lithium par absorption et extraction**

Cette méthode est basée sur l'absorption du lithium par l'hydroxyde d'aluminium précipité in situ, suivi d'une extraction du  $\text{LiCl}$  par un solvant organique approprié [30].

### **I.1.5.3- Séparation du lithium par précipitation et utilisation des résines**

La différence de solubilité, des carbonates de magnésium et de calcium par rapport à celle des hydrogencarbonates de lithium, est à l'origine des travaux de Hering sur la séparation du lithium [31].

### **I.1.5.4- Séparation du lithium par vaporisation, cristallisation et décomposition thermique**

L'évaporation thermique de l'eau de mer ou d'une saumure évoluée, favorise la précipitation du chlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Cette cristallisation provoque le partage du lithium entre le solide formé et la liqueur finale [32]. La décomposition thermique de ce dernier conduit à la formation du chlorure d'hydrogène gazeux ( $\text{HCl}$ ) et l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) insoluble. La séparation du mélange liquide-solide obtenu permet la récupération d'une solution riche en chlorure de lithium ( $\text{LiCl}$ ) qui par évaporation ou carbonatation ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) donne un sel de lithium.

### **I.1.5.5- Séparation du lithium par résine échangeuse d'ions**

Cette procédure est basée sur les différences de stabilité des différents complexes formés par les chélates des résines avec les ions métalliques. Elle est recommandée pour séparer en quantités les ions multivalents à partir des sels d'alcalins [33]. Des résines spécifiques permettent ensuite de séparer les alcalins [32].

## **I.2- Dosage du lithium et les facteurs influençant**

### **I.2.1- Les méthodes conventionnelles d'analyse du lithium**

Le lithium peut être analysé par plusieurs méthodes telles que la gravimétrie, la volumétrie, la colorimétrie et la fluorimétrie. Pour des quantités de l'ordre de la partie par million (ppm) voir même de la partie par billion (ppb), d'autres méthodes sont utilisées. Récemment, la chromatographie ionique a été utilisée pour la détermination quantitative du lithium dans les eaux minérales [34]. Les méthodes spectrométriques, plus anciennes, sont intéressantes par leur spécificité, leur sensibilité, leur simplicité et la rapidité d'exécution que leur donne les moyens informatiques qui leur sont de nos jours adjoints.

La méthode des ajouts dosés a été utilisée pour la détermination du lithium dans les saumures de la mer morte [35]. Elle consiste à ajouter, à des prises d'essai séparées, des quantités connues et croissantes de l'élément à doser. En portant sur un graphique les intensités émises par chaque prise d'essai en fonction des concentrations, les points représentatifs sont alors alignés. L'intersection de la droite obtenue avec l'axe des abscisses donne la teneur cherchée [36]. Cette méthode suppose que l'élément ajouté se trouve dans le même état de combinaison chimique que celui présent dans la solution à doser. Ecrement et Burelli [37] ont montré que la technique la plus convenable pour le dosage de l'élément lithium est la spectrométrie d'émission de flamme. Elle est 20 fois plus sensible que l'absorption atomique. Compte tenu de ces considérations, nous avons opté pour la détermination du lithium par spectrométrie de flamme dans le cadre de ce travail. Les plus sérieuses difficultés rencontrées en spectrométrie d'émission de flamme ou d'absorption atomique, sont les perturbations causées par la présence des éléments d'accompagnement appelé effet de matrice. Les saumures naturelles, comme celles des chotts, objet de notre travail, sont des solutions très riches en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux. Le rapport des concentrations de [lithium] / [X] ou X représente les éléments majeurs, varie de 1/5000 à 1/500. Cette constatation a amené Hamzaoui A.H. [3] à se préoccuper des interférences qui se produisant entre le lithium et les éléments X (ions majeurs). Hamzaoui A.H a démontré que ces interactions induisent, lors du dosage du lithium, des erreurs qui sont parmi les principaux facteurs limitant la fiabilité de la méthode spectrométrique [3].

### **I.2.2- Les interférences**

Les phénomènes d'interférence qui se rencontrent en spectrométrie peuvent être physiques (interférences spectrales...) et/ou chimiques [37].

### ➤ Les interférences physiques

On en distingue deux types, les interférences spectrales et celles dues aux propriétés physiques de la matière. Les premières sont généralement dues à la superposition de bandes spectrales. On peut citer la superposition de raies d'émission dues aux éléments introduits dans la flamme. En effet, des atomes différents contenus dans un même milieu peuvent émettre des radiations ayant des longueurs d'ondes voisines. Ce qui provoque une interaction entre elles. On peut aussi citer la superposition de raies d'émission et d'absorption. Les raies émises par un élément excité peuvent avoir des longueurs d'onde très voisines à celles correspondantes à l'absorption par d'autres éléments de la matrice ou par l'élément lui-même. Dans les deux cas, on observe une diminution de l'intensité du rayonnement émis qui a pour conséquence une dépression de l'émission. Les interférences dues aux propriétés physiques de la matière se produisent au niveau de la nébulisation et de la flamme. Pour que la mesure soit fiable, un apport régulier de la solution à analyser, doit être réalisé.

### ➤ Les interférences chimiques

Il s'agit essentiellement des interactions moléculaires et atomiques. Les interactions moléculaires sont des interactions chimiques provoquées par la formation de molécules dans la flamme. Celles-ci se produisent soit en phase vapeur soit en phase condensée. Dans les deux cas, un déplacement d'équilibre s'opère.

Les interactions atomiques (ionisation) : Certains métaux, en particulier les alcalins et alcalino-terreux ont des potentiels d'ionisation relativement faibles et de ce fait donnent dans la flamme des atomes ionisés à côté des atomes neutres. On rencontre de telles interactions réciproquement entre alcalins et alcalino-terreux. Elles donnent lieu à des effets de matrice important dans le dosage des traces.

## **I.2.3- Méthode HAH (de Hamzaoui Ahmed Hichem) de dosage du lithium dans les saumures**

Cette méthode a été mise au point suite aux travaux de cet auteur, dans le cadre de sa thèse de doctorat, évoluant dans la stratégie de valorisation des saumures sud-tunisiennes, pilotée par l'équipe du CNRSM actuel. Après l'étude des influences de chacun des ions majeurs (causes de l'effet de matrice) sur l'émission du lithium, un protocole solidement élaboré a été arrêté

pour mener à bon port le dosage de ce petit alcalin dans les eaux chargées des saumures naturelles [38]. En effet, chercher le lithium dans les saumures naturelles, c'est chercher une aiguille dans une botte de foin !

Avant d'étaler le protocole mis en œuvre, il est très intéressant de rapporter les étapes principales conduites par Hamzaoui pour quantifier les interférences des ions majeurs et ensuite remédier à ces influences-facteurs-gênants par des procédés objets du protocole suscités.

### I.2.3.1- Etude des interférences des ions majeurs

Les interférences ont été étudiées [39] sur des solutions synthétiques ayant des concentrations de lithium variant de 2 à 10 ppm et des teneurs en alcalins et alcalino-terreux inférieures à 1500 ppm. L'examen des interférents a été fait d'abord individuellement pour chaque ion, par la suite l'effet conjugué des cations pris deux à deux a été réalisé. La tolérance de l'écart entre la concentration trouvée et celle de la solution synthétique a été de 1 % et de 2 %.

Des solutions « étalons » de lithium, de 2 et 10 ppm, ont été préparées pour chaque concentration en interférent (50 à 1000 ppm).

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

➤ **Effet des interférents pris individuellement à la tolérance de 1%**

- ✓ L'influence du sodium sur la détermination de la concentration du lithium peut être considérée comme négligeable dans le domaine de concentration de lithium et de Na constitué par l'union des ensembles {lithium = 1 - 8 ppm, Na < 200 ppm} U {lithium = 6 ppm, Na ≤ 1000 ppm}.
- ✓ Le magnésium peut être considéré sans influence dans les limites du domaine défini par {lithium = 1 - 10 ppm, Mg ≤ 300 ppm}.
- ✓ L'élément calcium n'influence pas la mesure du lithium quel que soit les concentrations de lithium comprises entre 4 et 10 ppm et celles du calcium n'excédant pas les 800 ppm. Par ailleurs dans les limites de concentrations étudiées ( $1 \text{ ppm} \leq \text{lithium} \leq 10 \text{ ppm}$ ) et ( $50 \text{ ppm} \leq \text{Ca} \leq 1000 \text{ ppm}$ ), l'élément calcium est le moins gênant dans la détermination de la concentration en lithium. C'est pour cette raison qu'il a été convenu de négliger l'étude de l'impact de cet interférent (Calcium) sur le dosage de lithium par spectrométrie de flamme.
- ✓ La zone de concentration en ion  $\text{K}^+$  qui peut être considérée sans influence sur la détermination de [lithium], est limitée par l'union des intervalles {lithium = 10 ppm,  $\text{K} \leq 1000 \text{ ppm}$ } U {lithium = 8 ppm,  $\text{K} \geq 400 \text{ ppm}$ }.

➤ **Effet des interférents pris individuellement à la tolérance de 2%**

- ✓ La détermination directe de lithium par lecture est possible dans les conditions suivantes en fonction du rapport ( $[\text{lithium}] / [X]$ ) :
  - Pour Na et Mg :  $2\text{ppm} \leq \text{lithium} \leq 10\text{ ppm}$  et  $2 \cdot 10^{-2} \leq ([\text{lithium}]/[X]) \leq 20 \cdot 10^{-2}$
  - Pour Ca :  $2\text{ppm} \leq \text{lithium} \leq 10\text{ ppm}$   $1 \cdot 10^{-2} \leq ([\text{lithium}]/[X]) \leq 20 \cdot 10^{-2}$ .
  - Pour K :  $\text{lithium} \geq 8\text{ ppm}$  et  $2 \cdot 10^{-2} \leq ([\text{lithium}]/[X]) \leq 20 \cdot 10^{-2}$ .

On constate que le domaine est plus large pour l'élément Ca et plus étroit pour K. En dehors des limites définies pour la validité de la méthode, le risque d'erreur est très grand, il l'est encore plus quand il y a une présence simultanée d'autres interférents, ce qui est toujours le cas pour les saumures naturelles. Pour ces considérations, on examine ci-après l'effet des interférents pris par couple de deux.

➤ **Effet des interférents pris deux par deux à la tolérance de 1%**

L'influence du couple (Na ; K) sur la détermination de la concentration du lithium peut être considérée comme négligeable dans l'union des domaines de concentration suivants :  $\{\text{lithium} = 6\text{ ppm}; x \leq 1500\text{ ppm}; 0,25 \leq y \leq 1,0\}$  U  $\{\text{lithium} = 8\text{ ppm}; 500\text{ ppm} \leq x \leq 1500\text{ ppm}; y = 0,0\}$  U  $\{\text{lithium} = 8\text{ ppm}; 250\text{ ppm} \leq x \leq 750\text{ ppm}; 0,25 \leq y \leq 0,75\}$  U  $\{\text{lithium} = 8\text{ ppm}; x = 250\text{ ppm}; y = 1,0\}$  U  $\{\text{lithium} = 10\text{ ppm}; 250\text{ ppm} \leq x \leq 1000\text{ ppm}; y = 0,0\}$  U  $\{\text{lithium} = 10\text{ ppm}; x = 250\text{ ppm}; y = 0,25\}$ . L'intersection des différents domaines de validité pour une lecture directe de l'émission est limitée par l'intervalle :  $\{6 \leq \text{lithium} \leq 10; x = 250\text{ ppm}; y = 0,25\}$ . A titre d'exemple nous donnons ci-après, sous forme d'équations mathématiques les limites de validité de la lecture directe de l'émission de lithium, pour le couple (Na ; K).

- ✓ Pour 6 ppm on attribue la fonction ( $z = 6 x - 1$ ) où z représente le rapport  $\text{lithium} / ([\text{Na}] + [\text{K}])$  et x la somme des concentrations ( $[\text{Na}] + [\text{K}]$ ).
- ✓ Pour  $\text{lithium} = 8\text{ ppm}$  on attribue la fonction ( $z = 8 x - 1$ ) où z représente le rapport  $\text{lithium} / ([\text{Na}] + [\text{K}])$  et x la somme des concentrations ( $[\text{Na}] + [\text{K}]$ ).

➤ **Effet des interférents pris deux par deux à la tolérance de 2%**

Les domaines de validité de la détermination de lithium lorsqu'il est en présence de l'un des couples d'interférents, ont été légèrement étendus. L'intersection des différents domaines de validité de la lecture directe de l'émission est limitée par les intervalles suivants :

- ✓ (Na ; K) :  $\{6 \leq \text{lithium} \leq 10 ; x = 250 \text{ ppm} ; 0,25 \leq y \leq 1,0\}$ .
- ✓ (Mg ; Na) :  $\{2 \leq \text{lithium} \leq 10 ; x = 250 \text{ ppm} ; 0,75 \leq y \leq 1,0\}$ .
- ✓ (Mg ; K) :  $\{2 \leq \text{lithium} \leq 10 ; x = 250 \text{ ppm} ; y = 0,75\}$ .

L'intersection des différents domaines de validité de la lecture directe de l'émission est limitée pour les deux couples (Mg ; Na) et (Mg ; K) par l'intervalle  $\{2 \leq \text{lithium} \leq 10 ; x = 250 \text{ ppm} ; y = 0,75\}$ .

L'intersection des domaines de validité, pour les trois couples pris ensembles en considérant  $6 \text{ ppm} \leq \text{lithium} \leq 8 \text{ ppm}$ , est représentée par l'intervalle  $\{6 \leq \text{lithium} \leq 8 ; x = 250 \text{ ppm} ; 0,5 \leq y \leq 0,75\}$ .

Ces résultats montrent que les limites de validité de la lecture directe de l'émission du lithium sont restreintes et tendent à se réduire à la présence d'un à deux interférents. Dans les saumures naturelles, objets de notre travail, la présence de plusieurs interférents est la règle, et compte tenu des résultats déjà décrits, la réduction des ions majeurs est indispensable, avant de passer à la lecture directe de l'émission du lithium.

### **I.2.3.2- Elimination des ions gênants**

L'étude de l'effet des interférents a conclu à la nécessité de réduire le taux des ions majeurs afin de réduire leur effet dépressif sur le dosage du lithium. En effet, leur effet combiné est encore plus important que celui induit individuellement. Et comme dans les saumures, objet de cette étude, leur présence est simultanée et en grandes quantités, alors la nécessité de les réduire devient une évidence.

En se basant sur la variation de la solubilité des sels sulfatés et chlorurés dissous dans les saumures en fonction de la nature du milieu, Hamzaoui et al. [38, 40] ont montré que les solvants organiques : méthanol, éthanol, isopropanol et acétone sont les plus indiqués pour éliminer les ions majeurs gênants. Ce choix est fait en raison de l'inefficacité des résines échanges d'ions vu les concentrations élevées des ions majeurs et les faibles teneurs en lithium des saumures. Une étude expérimentale a alors été conduite pour choisir le bon solvant organique à utiliser pour réduire les ions majeurs gênants.

Des solutions synthétiques de chlorures et sulfates simples ont été préparées avec les teneurs étudiées, puis à des volumes de solutions salines synthétiques connus, sont ajoutés de différents volumes de solvant. Le mélange est ensuite agité avant de procéder à la séparation du précipité. Les produits solides formés non hygroscopiques sont séchés à 120°C avant d'être pesés pour

déterminer la quantité de sel ayant cristallisé. Pour les produits hygroscopiques et le sulfate de calcium les quantités de sels ayant précipité ont été déduites des dosages de la phase liquide. Cette étude a été conduite d'une part avec les solvants pris individuellement, puis avec des mélanges de deux solvants. Pour exprimer l'efficacité des différents solvants, il a été convenu de déterminer les taux pondéraux de précipitation de sels en fonction du volume du solvant étudié. Le taux pondéral de précipitation est défini par :

$$\% = \text{Masse de sel précipité} \times 100 / \text{Masse de sel initial}$$

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

➤ **Action des solvants pris individuellement**

- ✓ Le méthanol n'a pas d'effet sur les solubilités des chlorures étudiés et du sulfate de magnésium.
- ✓ L'éthanol : l'addition d'un volume de ce solvant correspondant à 10 fois celui de l'échantillon de saumures, réduira les taux des sels sulfatés à plus de 90%.
- ✓ L'adjonction d'un volume d'isopropanol de l'ordre de 12 fois celui de l'échantillon, permet d'éliminer sous forme de précipité 98 % des sels présents sauf pour les chlorures de magnésium, de calcium et de potassium.
- ✓ L'acétone : seuls les sulfates de sodium et de magnésium voient leur teneur réduites à plus de 98%. Pour les autres sels les teneurs restantes en solution sont relativement importantes.

➤ **Action de mélanges binaires de solvants**

- ✓ Le mélange acétone-éthanol montre des taux faibles d'élimination des sels. Cette combinaison de solvants n'apporte pas d'amélioration par rapport aux deux solvants pris individuellement.
- ✓ Le mélange acétone- isopropanol n'améliore pas le taux de précipitation des différents sels par rapport à celui des deux solvants pris individuellement.
- ✓ Le mélange éthanol- isopropanol est meilleur que le précédent, toutefois, il ne peut être retenu car l'action globale reste en deçà des résultats obtenus par certains solvants pris individuellement.

Les trois mélanges binaires étudiés n'ont pas montré l'effet synergique souhaité à l'instar de résultats de la littérature.

Ces résultats montrent que les sels sulfatés contenus dans les saumures peuvent être éliminés à 98 % dans le cas de l'isopropanol. Ceci est dû à la faible solubilité des sulfates en milieu organique. Les chlorures montrent généralement des taux d'élimination nettement plus faible,

variables de 0 à 100%. Les meilleurs taux d'élimination, correspondent au rapport : volume de solvant / volume échantillon égal à 12. En tenant compte des taux d'élimination des ions sous forme de sels, l'isopropanol est de loin le plus indiqué parmi les autres solvants organiques. Cependant, ce choix ne peut être validé qu'après avoir vérifié l'influence de l'isopropanol sur les solubilités du chlorure et du sulfate de lithium, et de s'assurer que la totalité du lithium reste dans la solution résultante après le traitement.

#### ➤ **Action de l'isopropanol sur la précipitation des sels de lithium**

Lorsque les ions lithium et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont présents dans les solutions, le sulfate de lithium semble précipité à 80% lors de l'addition de l'isopropanol. Il est donc nécessaire pour que la totalité des ions lithium se retrouvent dans la solution à analyser, d'éliminer dans un premier temps les ions sulfates des solutions dont on veut déterminer la teneur en lithium. Cette désulfatation se fait par précipitation des sulfates par le  $\text{BaCl}_2$ , avec la précaution de ne pas charger la solution avec du Baryum qui deviendra alors un autre ion gênant. Pour ce faire, un dosage au préalable des sulfates suffirait pour fixer le volume et la concentration exactes du  $\text{BaCl}_2$  à utiliser. Aussi, il a été vérifié que le temps de séjour du sulfate de baryum formé n'a pas d'influence sur la détermination du lithium et qu'un lavage du sulfate de baryum précipité est impératif en utilisant 3 fois 2 ml d'eau distillée, après la filtration.

#### ➤ **Effet de la dilution (eau) et le volume de l'isopropanol à utiliser pour éliminer les sels après désulfatation**

L'effet de la dilution sur la solubilité des sels dans l'isopropanol, après désulfatation, a été étudié. Le résultat montre qu'il est impératif de revenir au volume initial de la solution avant désulfatation par évaporation. Ensuite, une autre étude a été réalisée pour fixer définitivement le volume de l'isopropanol à utiliser. A noter que 12 fois le volume de la saumure a été déjà mentionné lors de l'attaque aux solvants organiques. L'étude a conclu à un volume de 30 ml. Aussi un lavage du précipité avec 2 à 3 ml de solvant permet de s'assurer de l'entraînement de la totalité du lithium dans le filtrat.

#### ➤ **La solution finale après désulfatation et attaque à l'isopropanol**

La solution résultante est constituée en grande proportion par l'alcool qui devra être éliminé étant donné que la mesure pour le dosage du lithium se fait par spectrométrie de flamme. Son élimination sera assurée par une distillation jusqu'à ce que la température atteigne  $100^\circ\text{C}$ .

### I.2.3.3- Méthode HAH pour la détermination du lithium

Les études sur les interférences des cations ainsi que la procédure d'élimination des ions gênants ont conduit à envisager le principe de la détermination du lithium dans les saumures. Il s'agit d'isoler la totalité du lithium dans une solution aqueuse très faiblement concentrée en ions interférents. Pour ce faire, les étapes suivantes ont été retenues :

- Elimination de  $\text{SO}_4^{-2}$  ;
- Traitement par l'isopropanol ;
- Séparation des sels précipités ;
- Distillation de la phase organique ;
- Dosage de la totalité du lithium dans la phase aqueuse.

Pour les saumures fortement magnésiennes, ayant un taux supérieur à 20 g/l, une étape supplémentaire est à prévoir dans le traitement pour réduire la teneur en Mg. Elle consiste à précipiter l'élément considéré sous forme de carbonate par addition d'une solution de carbonate de sodium.

Enfin, cette méthode (HAH) constitue un outil précieux en vue d'évaluer le potentiel minier en lithium dans les saumures des chotts étudiés. Elle sera utilisée, entre-autre, pour :

- La détermination des réserves en lithium dans les saumures ;
- La comparaison de différentes saumures provenant de chotts différents ;
- L'évolution de la concentration en lithium au cours de l'évaporation des saumures.

Nous envisageons dans ce qui suit de mettre à profit cet outil qui a servi à l'étude des saumures Tunisiennes avec succès [41,42,43] pour étudier les saumures du sud Algérien.

## I.3- Géochimie globale du lithium

### I.3.1- Introduction

L'élément lithium possède un certain nombre de propriétés particulières. Il s'agit du plus léger de tous les solides du tableau périodique des éléments avec une densité de  $0,543 \text{ g.cm}^{-3}$  seulement, ce qui signifie qu'il flotte sur l'eau. Il a également la plus grande capacité calorifique spécifique de tous les solides ( $5,38 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Ses températures de fusion et d'ébullition sont de  $180,5$  et  $1342 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivement. Elles sont les plus élevées des métaux alcalins du groupe 1A du tableau périodique. De même, sa première énergie d'ionisation ( $5,39 \text{ eV}$ ) est également la plus élevée par rapport à d'autres éléments de ce groupe [4].

L'existence de deux isotopes naturels de lithium,  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$ , a été confirmée sans ambiguïté par A.J. Dempster (1921) et le poids atomique de lithium et les masses de chaque isotope ont d'abord été déterminées avec précision par F.W. Aston (1932). Les poids atomiques réels de  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$  sont de  $6.0151223 \pm 5 \text{ u}$  et  $7.0160040 \pm 5 \text{ u}$ , respectivement. Le poids atomique actuel de lithium, accepté par l'UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée), est de  $6.941 \pm 0.002 \text{ u}$  (Wieser 2006) et ce niveau de précision ne s'améliorera pas significativement dans le proche avenir en raison de variations naturelles en  ${}^7\text{Li} / {}^6\text{Li}$  dépassant les 80 % [44].

### I.3.2- Formation initiale du lithium

Le lithium-7 est un enfant important de la nucléosynthèse primordiale et peut être produit par deux chaînes de réactions : (1)  $\text{T} (\alpha, \gamma) \rightarrow {}^7\text{Li}$ , et (2)  ${}^3\text{He} (\alpha, \gamma) \rightarrow {}^7\text{Be} (\text{n}, \text{p}) \rightarrow {}^7\text{Li}$ . La désintégration  ${}^7\text{Be} \rightarrow {}^7\text{Li}$  par capture d'électrons serait responsable de la formation de 90% de  ${}^7\text{Li}$  pendant la nucléosynthèse primordiale ; Les 10% restant ont été directement synthétisés comme  ${}^7\text{Li}$  primaire.

A l'image des autres noyaux légers tels que le béryllium (Be) et le bore (B), la formation du lithium s'explique par les réactions de spallation pendant la nucléosynthèse explosive. Ces réactions se caractérisent par l'action du rayonnement cosmique qui fait éclater les noyaux atomiques lourds (carbone, azote, etc.) présents dans le milieu stellaire en produisant ces trois éléments. C'est ce qui explique alors leur rareté dans l'univers.

### **I.3.3- Distribution du lithium dans les réservoirs géochimiques terrestres**

#### **I.3.3.1- Le lithium dans le manteau**

Le manteau est pauvre en lithium par rapport à la croûte terrestre continentale. Sa teneur moyenne est inférieure à 2 ppm dans le manteau alors qu'elle avoisine 18 ppm dans la croûte continentale [45,46]. Malgré ce taux faible en lithium, le manteau en est le plus grand réservoir en raison de son grand volume. Les contrastes isotopiques de cet élément sont très importants entre les réservoirs terrestres superficiels et profonds. A titre d'exemple, une croûte océanique altérée montre une signature isotopique lourde comparativement à une autre croûte océanique fraîche aux niveaux des rides médio-océaniques [47,48]. Les échanges et les transformations entre les différents réservoirs du manteau et de la croûte ne sont pas encore bien étudiés. Toutefois, la distribution du lithium a été explorée dans les roches provenant directement du manteau. Les roches basaltiques des rides médio-océaniques contiennent entre 0 et 12 ppm du lithium pour les roches fraîches et atteignent 35 ppm pour les roches altérées. La ride pacifique montre les plus grandes valeurs de 55 ppm. Les roches volcaniques des îles océaniques contiennent des teneurs allant de 2 à 10 ppm du lithium alors que les roches magmatiques continentales montrent des valeurs plus importantes variant de 2 à 110 ppm avec des maximums de 200 ppm.

#### **I.3.3.2- Le lithium dans la croûte terrestre**

La distribution du lithium dans les réservoirs terrestres superficiels est présentée sur la figure 2 [49,50,51]. Les teneurs ainsi que les signatures isotopiques de chaque contexte géodynamique ont été illustrées. Toutefois, une variabilité à l'intérieur de chacun de ces milieux existe et présentée dans la suite du chapitre. Les teneurs en lithium sont nettement mieux connues et plus importantes dans la croûte terrestre que dans le manteau. Un enrichissement en lithium a été établi [51]. Les roches granitiques contiennent jusqu'à 350 ppm [44]. Les roches métamorphiques (haute température haute pression) présentent des valeurs inférieures à 120 ppm. Les eaux de surfaces et/ou peu profondes (<100 m) montrent des valeurs inférieures à 1 ppm [44]. Dans les eaux profondes et les saumures basiques ainsi que les eaux interstitielles des sédiments marins profonds, la teneur du lithium atteint 100 ppm. Dans les roches sédimentaires non métamorphosées, le lithium présente des valeurs inférieures à 150 ppm.

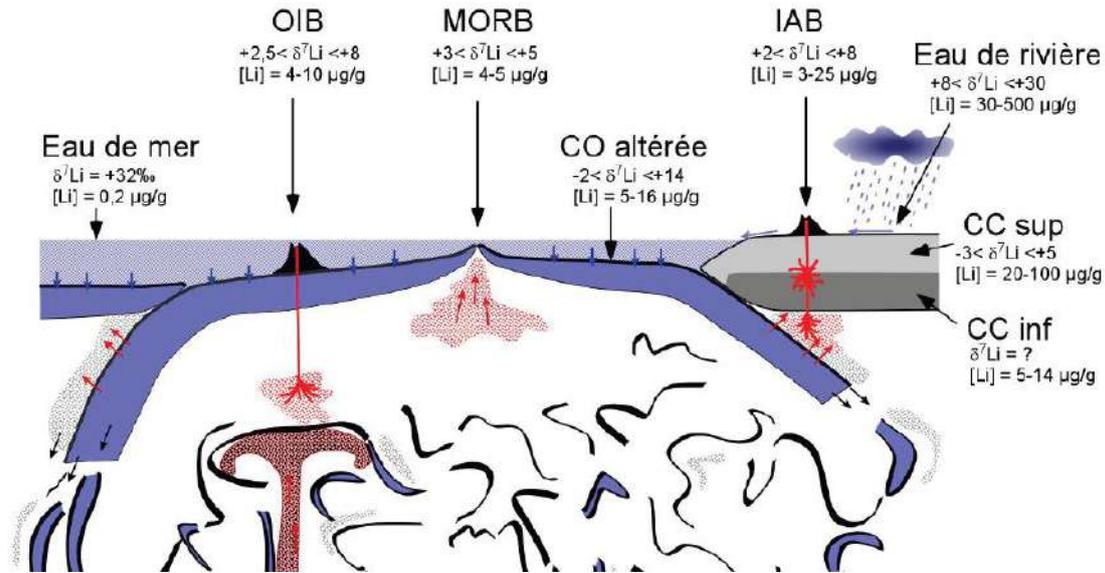


Figure 2 : Schéma représentant le cycle géodynamique globale du lithium [49]

### I.3.4- Lithium : minerais et échanges entre réservoirs géochimiques

La teneur moyenne du lithium dans la croûte terrestre supérieure a été estimée à environ 20 ppm [52,53] et 60 ppm [54]. Même avec ces petites valeurs, il existe un grand nombre de minerais de lithium minéral et dans les saumures. Cependant, seulement quelques-uns d'entre eux ont une valeur commerciale réelle ou potentielle. Les gisements les plus connus [55] sont présentés sur la figure 3. Ces dépôts ont été formés en raison de la plus grande solubilité du lithium par rapport aux autres cations. Il s'est concentré dans le fluide de refroidissement du magma et/ou dans les fluides aqueux qui les accompagnent, ainsi que dans des saumures évaporatoires. Ainsi, les minéraux de lithium se retrouvent dans les derniers stades du flux alcalin du magma, de l'intrusion et de la cristallisation, comme cela se produit dans les formations de pegmatite. Il y a environ 145 minéraux contenant du lithium en tant que composant majeur dont 25 contiennent plus de 2% de  $\text{Li}_2\text{O}$  [54].

Les saumures à haute teneur en lithium ont généralement obtenu la plus grande partie de leur lithium des eaux géothermiques, avec peut-être une partie du lithium provenant de la lixiviation de surface des cendres volcaniques, d'argiles ou d'autres roches. Cependant, le lithium ne quitte pas la structure de toutes les roches et minéraux et nécessite une eau très chaude avec un temps de contact prolongé et une agitation du milieu. Des études expérimentales ont montré qu'à des températures ambiantes, seulement 55-170 ppb se dissout au contact prolongé avec les roches

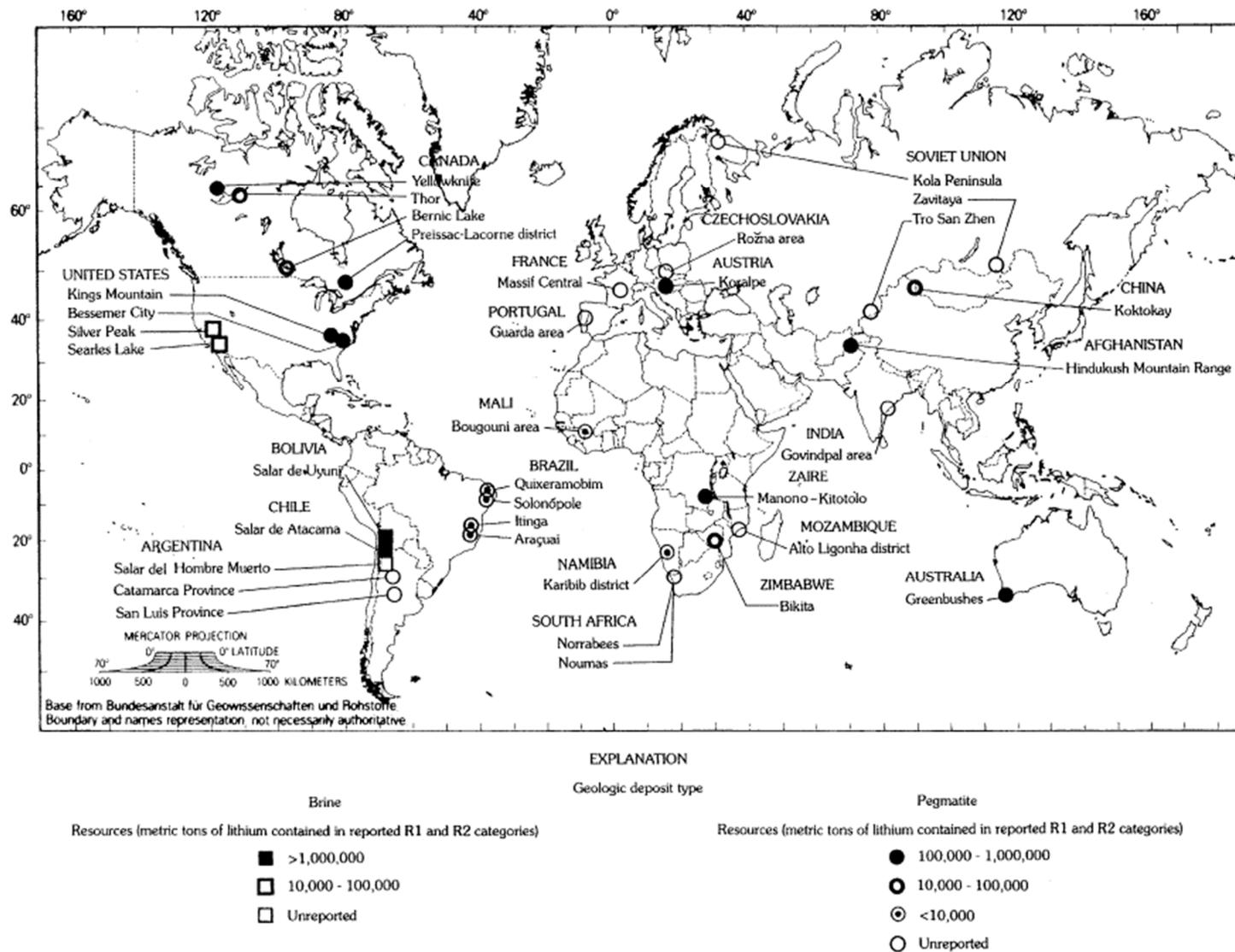


Figure 3 : Répartition des gisements de lithium les plus connus à l'échelle globale [55]

granitiques, mais entre 275 et 600 °C, 0,25-2,4 ppm du lithium peut être extrait dans la même période de contact agitée et longue [56].

Le lithium est un indicateur de l'interaction sédiment-eau et de degré de la diagenèse des sédiments [57]. L'analyse des carottes dans les zones de subduction ont montré que le lithium est adsorbé, plutôt que lixivié à partir de roches proches de la surface (jusqu'à 1,8 km en profondeur), et significativement lessivé à partir de roches plus profondes à des températures supérieures à 300-350 °C. D'après les analyses isotopiques du lithium dans les roches superficielles, il y a un échange par adsorption et lixiviation simultanée dans la gamme de température de 50-350°C, mais en petites quantités [57]. D'autres roches ou d'autres conditions de haute température de lixiviation permettraient d'éliminer une plus grande quantité de lithium, car certaines émanations géothermiques ont des valeurs de lithium de 6 à 50 ppm [44]. Cette concentration du lithium reste encore faible. Cependant, lorsque ces eaux géothermiques diluées sont concentrées par évaporation dans les bassins endoréiques en climat aride, des saumures comparativement très riches en lithium, se sont alors formé les lacs salés. De nombreuses saumures à teneurs moyennes en lithium ont été également formées dans les eaux de gisements de pétrole ou de gaz. L'eau de mer contient seulement environ 0,17 ppm lithium [44]. Cette teneur n'a pas varié au cours des 40Ma [59] alors que les rivières rejettent une grande quantité de lithium dans les océans [60] et l'activité hydrothermale au niveau des rides médio-océaniques fournit une quantité considérable du lithium aux eaux océaniques [61].

Stouffyn-Egli et Machenzie [60] ont suggéré que les réactions basaltes-eau de mer jouent un rôle important dans le bilan de masse du lithium dissous dans les océans. Les minéraux d'altération des basaltes sous-marins peuvent incorporer du lithium de l'eau de mer [62]. L'étude Xuejun Jianga, B et al. [63] a montré que les oxydes de ferromanganèse marins jouent, eux aussi, un rôle important dans le bilan de masse du lithium dans les océans. D'après cette étude, ces oxydes piègent beaucoup de lithium dans leurs structures pendant la diagenèse. Ceci en raison de la structure relativement ouverte du réseau cristallin (10 Å). Les argiles authigènes, comme la smectite, peuvent fixer le lithium de l'eau de mer par substitution isomorphe de  $Mg^{2+}$ , de  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$  par  $Li^{+}$  dans les positions octaédriques de la couche silicates [60,64] pour jouer un rôle important dans le bilan de masse du lithium [56,62,64,65,66].

Par ailleurs, les minéraux et roches argileux contiennent plus de lithium que les carbonates ou les grès, en moyenne [67]. Les argiles ont occupé le pourcentage le plus élevé de la croûte terrestre durant le phanérozoïque [68], les bassins sédimentaires inclus [69]. Pour ces raisons, les argiles sont le plus grand réservoir de lithium dans les bassins sédimentaires, hôtes des réservoirs pétroliers combinées aux concentrations et volumes élevées du lithium (Macpherson,

1989). Par conséquent, les argiles sont probablement la source importante de lithium dans les saumures dans ce type de bassin. Hanor Et McIntosh [69] a démontré l'importance du chlore sur les concentrations de cations majeures et mineures dans les saumures. Ils ont montré que la concentration en  $\text{Cl}^-$ , issue de la dissolution de  $\text{NaCl}$ , est proportionnel non seulement à la concentration de  $\text{Na}^+$ , mais aussi aux autres cations, tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$ . C'est parce que ces cations sont ajoutés à la solution pendant la diagenèse des carbonates et des silicates en raison de la forte salinité.

### I.3.5- Les utilisations scientifiques du lithium

Le fractionnement des isotopes stables du lithium se fait lors de processus à basse température, donc principalement à la surface de la Terre.

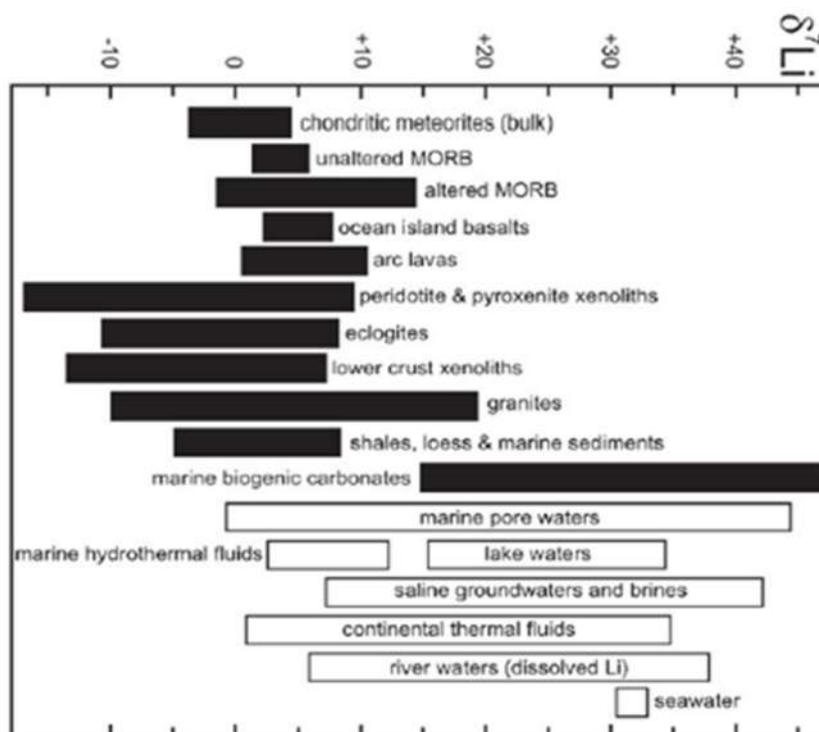


Figure 4 : Différences isotopiques du lithium dans les différents corps géologiques [70]

L'importante différence de masse entre ses isotopes et sa distribution dans tous les réservoirs terrestres font que cet élément isotopique est utilisé pour l'étude des interactions entre couches profondes et superficielles de notre planète. Son utilisation a débuté avec l'arrivée de MC-ICPMS. La composition isotopique du lithium dans les différents réservoirs terrestres [70] dans des échantillons naturels est très significative (Figure 4). En effet, l'enrichissement en  $^7\text{Li}$  concerne le support liquide alors que son appauvrissement se trouve dans les roches.

Le lithium est également utilisé pour l'étude des interactions eaux-roche, le degré de la diagenèse des sédiments et l'adsorption de cet élément des eaux de mer [56]. Le rapport Na/lithium est utilisé dans la géothermométrie des réservoirs géothermiques [71,72]. Il est aussi utilisé pour le calcul de facteur de concentration des saumures en raison de sa conservation dans les milieux naturels [73].

### **1.3.6- Le lithium dans les saumures des lacs salés**

Les gisements de saumure riches en lithium représentent environ trois quarts de la production mondiale de lithium [74]. Les saumures des chotts sud algériens, objet de ce travail, seraient probablement ajoutées à ces milieux. Les saumures riches en lithium économiquement rentables contiennent des quantités variables d'ions majeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ), qui peuvent former une gamme de sels ioniques [75]. La composition chimique de la source d'apports, les entrées d'eaux et la composition de saumure résultante sont les paramètres qui contrôlent l'évolution future de la saumure avec l'évaporation et la précipitation des sels [76]. Ces saumures peuvent également contenir des quantités appréciables en lithium, B, Ba, Sr, Br, I et F. Dans le cas où la teneur du lithium atteint  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , le potentiel minier en lithium de ces dépôts permet l'extraction du lithium et deviennent économiquement exploitables et rentables [77].

Les études sur les saumures continentales riches en lithium ont concerné celles des Andes centrales de Bolivie et du nord du Chili [78]. Des centaines d'analyses géochimiques pour les saumures de cette région sont publiées [78,79,80,82,83]. Le but de ces travaux est d'examiner l'origine des sels dans les salars. Risacher et Fritz [78] ont établi une classification de ces saumures (alcalines, riches en sulfate et riche en calcium), et ont noté que les salars alcalins sont absents au Chili en raison de la présence de roches volcaniques riche en sulfure qui libèrent les ions d'hydrogène pendant les intempéries.

L'origine des solutés des salars dans les Andes centrales a été abordée par les éléments majeurs et les éléments trace lors des études isotopiques [84]. Cependant, aucune étude n'a spécialement abordé l'origine et l'accumulation de lithium. À Clayton Valley, Nevada, plusieurs auteurs, à l'exemple de Zampirro [86], ont exploré les sources et les processus de concentration du lithium dans les saumures de Clayton Valley.

Ce qui retient l'attention, c'est qu'il existe des bassins fermés avec des sels salés et des eaux de surface abondantes qui ne sont pas enrichis en lithium. L'éphémère lacs du sud-ouest de l'Australie en est exemple frappant.

Ses eaux ont des salinités 5 à 10 fois plus concentrées que celles de l'eau de mer [87]. Elles sont de type Na-Cl et Na-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>, comme celles des chotts sud algériens, mais de pH différent car leurs majorités avec un pH <4. Bien que les intempéries et l'évaporation extrême ont joué un rôle critique dans le développement de ces saumures, leur contenu en lithium est assez faible. Un seul échantillon de saumure dépasse 1 mg.L<sup>-1</sup> de lithium, et la grande majorité des saumures contiennent moins de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> [87]. Le climat et l'hydrologie de ces systèmes sont favorables à l'enrichissement en lithium, mais une source de lithium suffisante et/ou un mécanisme de concentration est absent.

Bradley et al. [84] ont identifié des caractéristiques communes des saumures continentales riches en lithium comme modèle de base de dépôts. Ces caractéristiques sont importantes car elles peuvent être utilisées en tant que lignes directrices générales d'exploration pour la localisation des futurs gisements de saumure de lithium à l'échelle mondiale. Aussi nous parlerons de la géologie générale, l'hydrogéochimie et le climat des systèmes de saumure riches en lithium.

### **I.3.7- Les six (06) caractéristiques des saumures continentales riches en lithium**

D'après les données de la littérature, les systèmes de saumure riches en lithium partagent six caractéristiques communes (globales) qui fournissent des indices de la genèse de ces dépôts tout en servant de lignes directrices d'exploration. Celles-ci sont :

- (1) climat aride ;
- (2) bassin endoréique (fermé) contenant une croûte de sel (salar), un lac salé ou les deux ;
- (3) associé au magmatisme et/ou à l'activité hydrothermique ;
- (4) subsidence tectonique active ;
- (5) Sources de lithium appropriées ; et
- (6) suffisamment de temps pour concentrer le lithium dans la saumure.

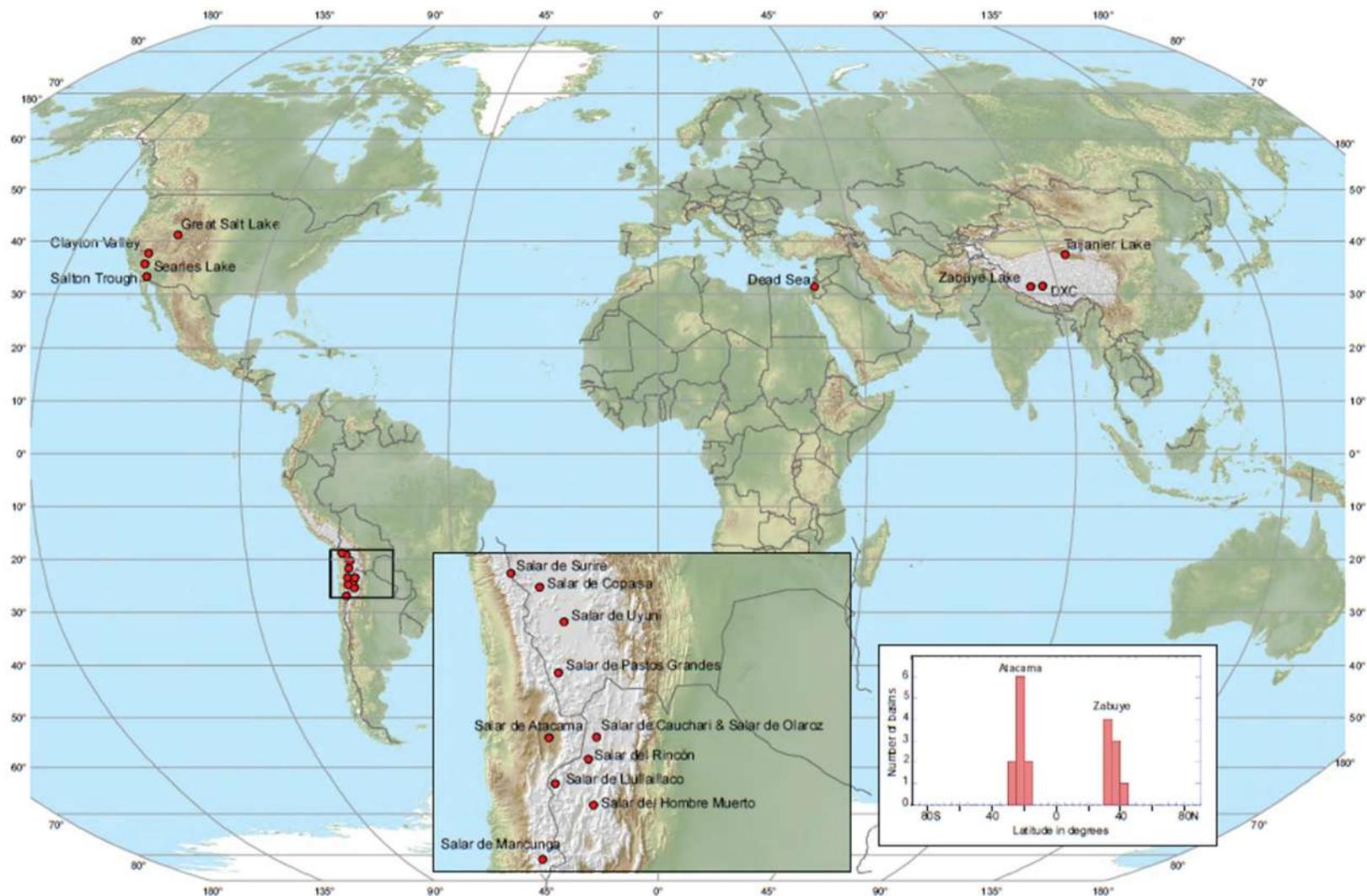


Figure 5 : Carte mondiale des dépôts de lithium dans les saumures avec une illustration de la distribution bimodale au nord et au sud de la chaîne aride [84].

### ➤ Les facteurs climatiques dans la génération des saumures de lithium

Certaines caractéristiques climatiques sont partagées par tous les bassins hébergeant les riches saumures de lithium. Typiquement, ces bassins sont dans des latitudes subtropicales et méditerranéennes où règnent les climats arides. En effet, un climat aride est impératif pour la concentration par évaporation de ces saumures de la surface mais également pour les saumures souterraines peu profondes. En effet, tous les bassins étudiés montrent des évaporations dépassant de très loin les précipitations (des indices d'aridité inférieurs à 0.33). Comme première constatation, le climat aride et le faible taux de précipitations/évaporation est très favorable pour le développement de la saumure riche en lithium. Cependant, ce qui est essentiel pour générer des saumures économiques sont les grands flux d'eau dans le bassin, qui sont vraisemblablement en contradiction au contexte des climats arides.

Les volumes des flux d'eau nécessaire pour une production de saumure économiques riche en lithium dépendent, à leur tour, de la teneur en lithium des eaux entrantes dans le bassin. Les saumures économiques de lithium contiennent un minimum de 100 mg. L<sup>-1</sup> de lithium, plus communément 500 à 5000 mg.L<sup>-1</sup> de lithium, alors que les eaux d'alimentation n'en contiennent que 1 à 10 mg.L<sup>-1</sup> ou moins. Par conséquent, les teneurs en lithium des entrées d'eaux est inférieur à 1 ppm. C'est le processus d'évapoconcentration qui multiplie le facteur de concentration au 100<sup>ème</sup> et au 1000<sup>ème</sup>. Ceci dit, le temps qu'il en faut doit être combiné à l'évapoconcentration pour mettre en place des saumures riches en lithium.

### ➤ L'hydrogéologie dans la génération des saumures de lithium

Les saumures riches en lithium les plus connues se rencontrent dans le sous-sol peu profond des bassins fermés, tectoniquement actif, des régions arides (figure 6). Dans ces contextes, l'hydrologie et l'hydrogéologie sont inextricablement liées par la sédimentation et la tectonique et ont un impact important sur la géométrie et les types d'écoulement en subsurface. Les aquifères hôtes dans ces systèmes sont représentés par les dépôts terrigènes associés aux cônes alluviaux et des sédiments de playa (dépôts volcaniques inclus) à halite et autres sels.

Les eaux douces entre dans le système soit sur les flancs à travers des sédiments perméables des alluvions et se confinent dans les dépôts plus perméables (graviers et sables alluvionnaires) ; soit ou à travers des chemins souterrains de bassins ascendants. L'eau douce flotte sur le plus dense saumure du bassin et est finalement conduite vers le haut par le degré d'humidité.

Il en résulte une perte importante d'eau par évaporation entraînant la concentration des solutés. Le lithium est entraîné dans le bassin par lixiviation de roches et d'alluvions et des fluides hydrothermaux associés au magma peu profond. De nombreux bassins fermés sont

effectivement connectés par des réseaux d'écoulement souterrains et peuvent servir de réceptacles pour les eaux souterraines. Les grands systèmes de failles peuvent souvent agir comme des voies d'écoulement préférentielles permettant au lithium d'être livré par les fluides magmatiques émanant des profondeurs. Les saumures à solides dissous totaux extrêmement élevés, sont plus denses que les eaux douces, et affectent le mouvement de ces fluides dans le Sous-sol. Souvent, il y a de fortes réactions entre la dissolution de l'halite, des eaux souterraines en mouvement et des différences de densité induisant des chemins d'écoulement complexes qui agissent pour mélanger les fluides souterrains. L'évaporation et la distillation hygrothermique font que les saumures peuvent atteindre des concentrations de lithium de l'ordre de  $1\text{g.L}^{-1}$ .

La perméabilité de l'aquifère hôte de la saumure joue un rôle important dans le développement et l'exploitation des ressources. Les salins (salars) immatures, ceux ayant d'importants sédiments clastiques (Houston et al., 2011) ont des porosité et perméabilité primaires. Les sédiments à grains grossiers associés aux bonnes propriétés pétrophysiques s'accumulent aux marges du bassin. Le centre du bassin est occupé par des dépôts lacustres à bonne porosité mais de très faible perméabilité. Ces dépôts sont souvent intercalés d'évaporites qui agissent comme unités de confinement des saumures plus profondes dans le bassin. Les salars matures sont dominés par des dépôts d'évaporites qui ont peu de porosité primaire connectée. Les saumures, dans ces environnements, sont transportées et hébergés dans les réseaux de fractures et de dissolution. Les caractéristiques hydrologiques de ces aquifères dépendent beaucoup de la profondeur et les meilleures porosités et perméabilités se situent près de la surface.

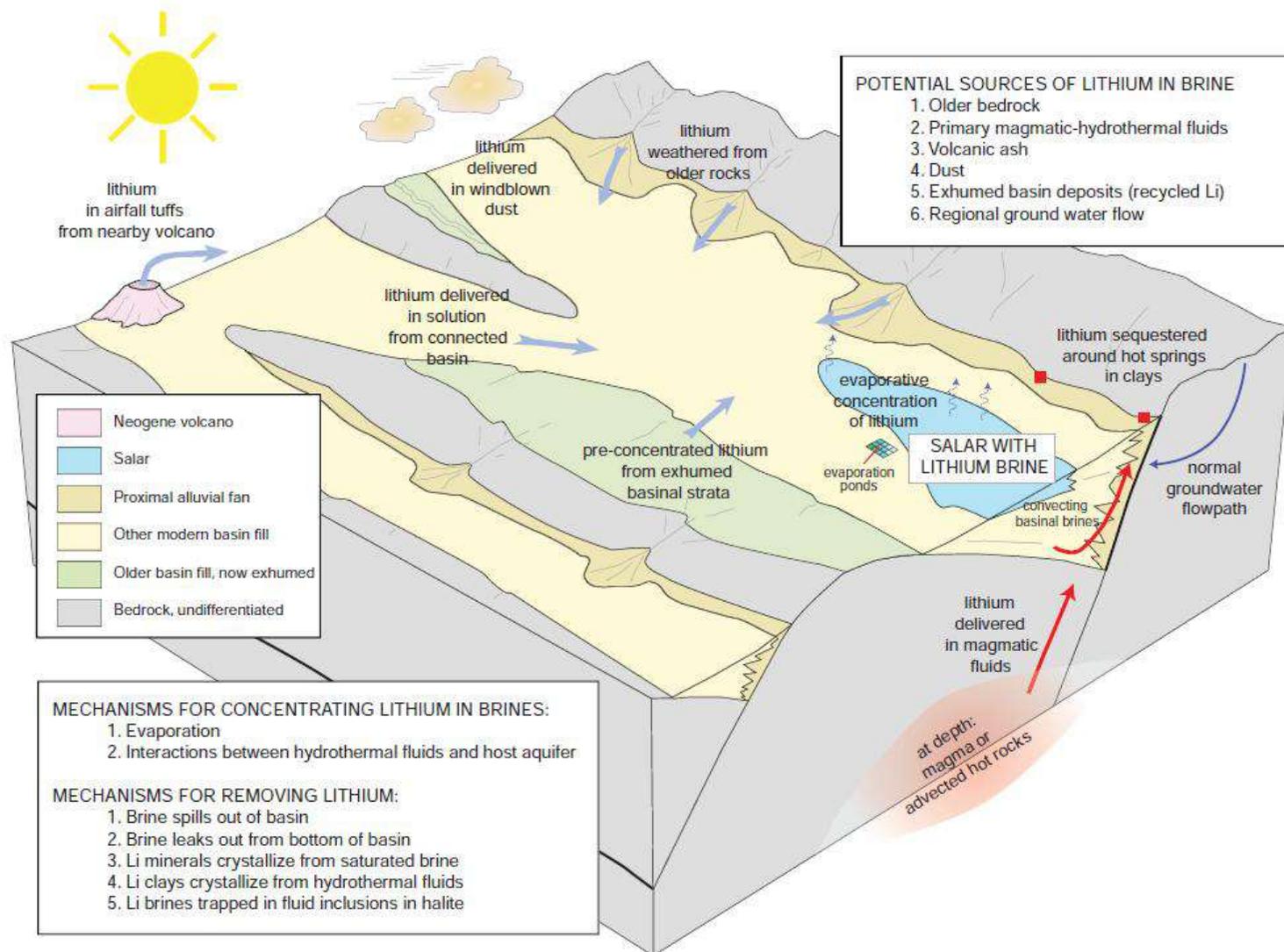


Figure 6: Schéma récapitulatif des caractéristiques géologiques, géochimiques et hydrogéologiques des saumures de lithium [84]

PREMIERE PARTIE : DONNEES  
BIBLIOGRAPHIQUES  
DEUXIEME CHAPITRE : LES CHOTTS ETUDIES

## DEUXIEME CHAPITRE : LES CHOTTS ETUDIÉS

### II- Les Chotts étudiés

#### II.1.1- Introduction

Les Chotts et/ou Sebkhass sont des vastes dépressions endoréiques d'Afrique du Nord. Ce sont les équivalents des Salt pans de l'Afrique du Sud, des Etats-Unis et de l'Australie. Ils sont encore appelés Salinas ou salars en Amérique du Sud, Playa au Mexique, Kévin en Iran et Nor en Mongolie [88]. Coque et al. [89] appellent sebkha une cuvette à fond plat à inondation temporaire, sans végétation. Le Chott est la steppe halophile qui entoure la sebkha. Stone [90] définit les sebkhas comme les lacs salés. Dubost [91] décrit le Chott comme une zone salée entourant la sebkha, qui est le fond humide de la dépression. La présente étude intéresse quatre chotts sud-algériens, le chott Merouane, le chott Melghir, le chott Ain Beida et le chott Baghdad. Les quatre chotts sont tous situés dans le Bas Sahara (Figure 7).

Les chotts Merouane et Melghir font partie du grand bassin versant de Melghir. Le chott Ain Beida est situé dans la cuvette de Ouargla alors que le chott Baghdad est situé au nord de celle-ci, qui s'étend sur une soixantaine de kilomètres sur le lit d'Oued Mya, depuis les ruines de Sedrata et Gara Krima au Sud jusqu'à Hassi El Khefif au Nord [103].

Pour suivre l'évolution spatiale des teneurs de lithium, depuis la cuvette de Ouargla à la région des grands chotts, des échantillons ont été prélevés à travers tous les chotts de la cuvette de Ouargla à à savoir les chotts Oum Raneb, Ngoussa, Bamendil et Sefioune ; au nord de la cuvette dans le chott Baghdad, et tout au long de la vallée de l'Oued Ghir représentée par El Goug, Témacine, Mgarine et Oued Khrouf.

Les chotts Merouane et Melghir font partie de la wilaya d'El-oued, située à 630 Km au Sud-Est d'Alger. Les chotts Ain Beida et Baghdad sont rattachés à la wilaya de Ouargla ; soit à 580 Km au SE d'Alger. Les deux wilayas (Figure 8) sont voisines et se trouvent limitée au Nord par la wilaya de Biskra, au Sud par les wilayas de Tamanrasset et Illizi, au Nord-Ouest par la wilaya de Djelfa, à l'Ouest par la wilaya de Ghardaïa et à l'Est par la frontière Tunisienne.

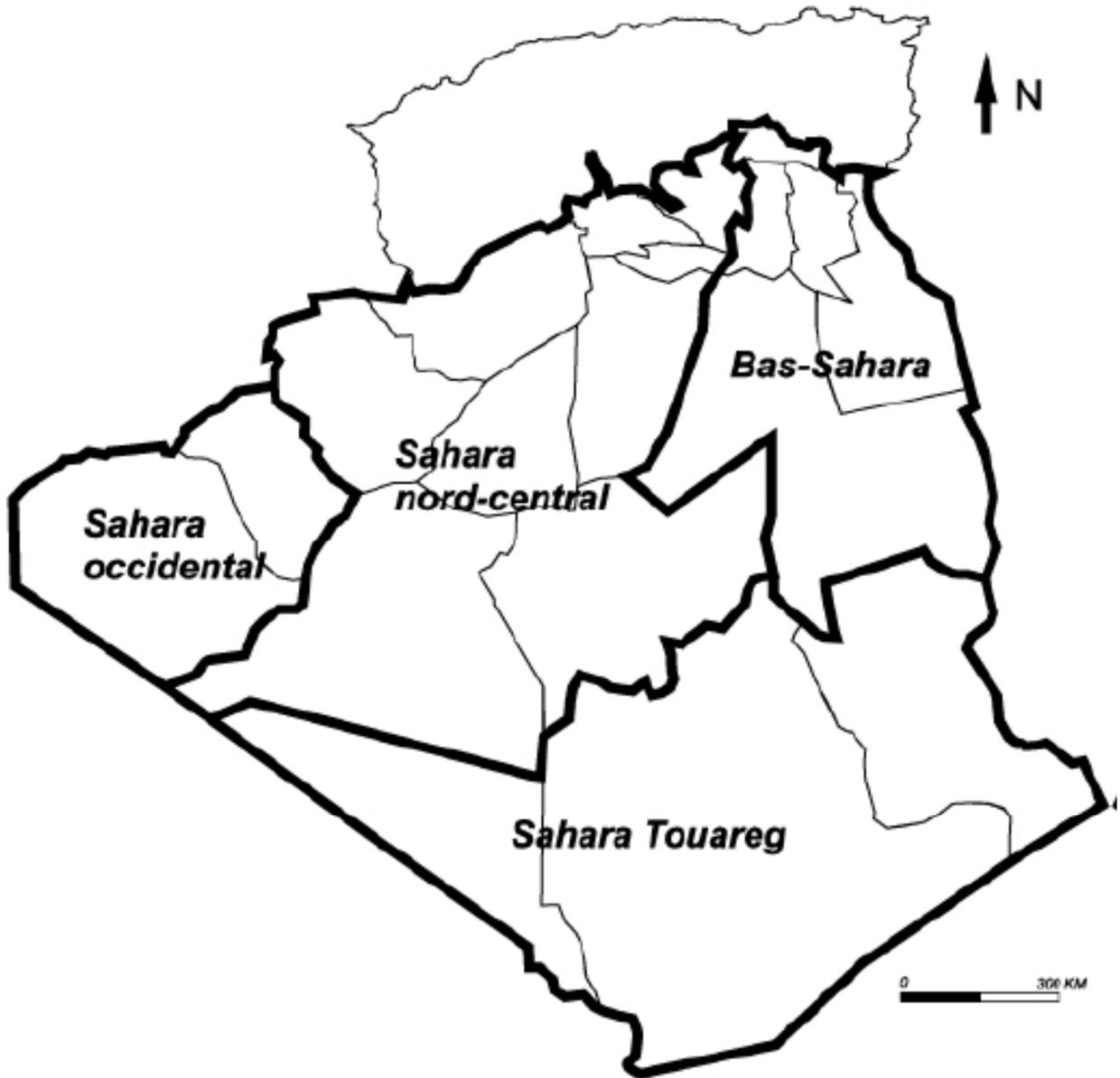


Figure 7 : Situation du Bas-Sahara

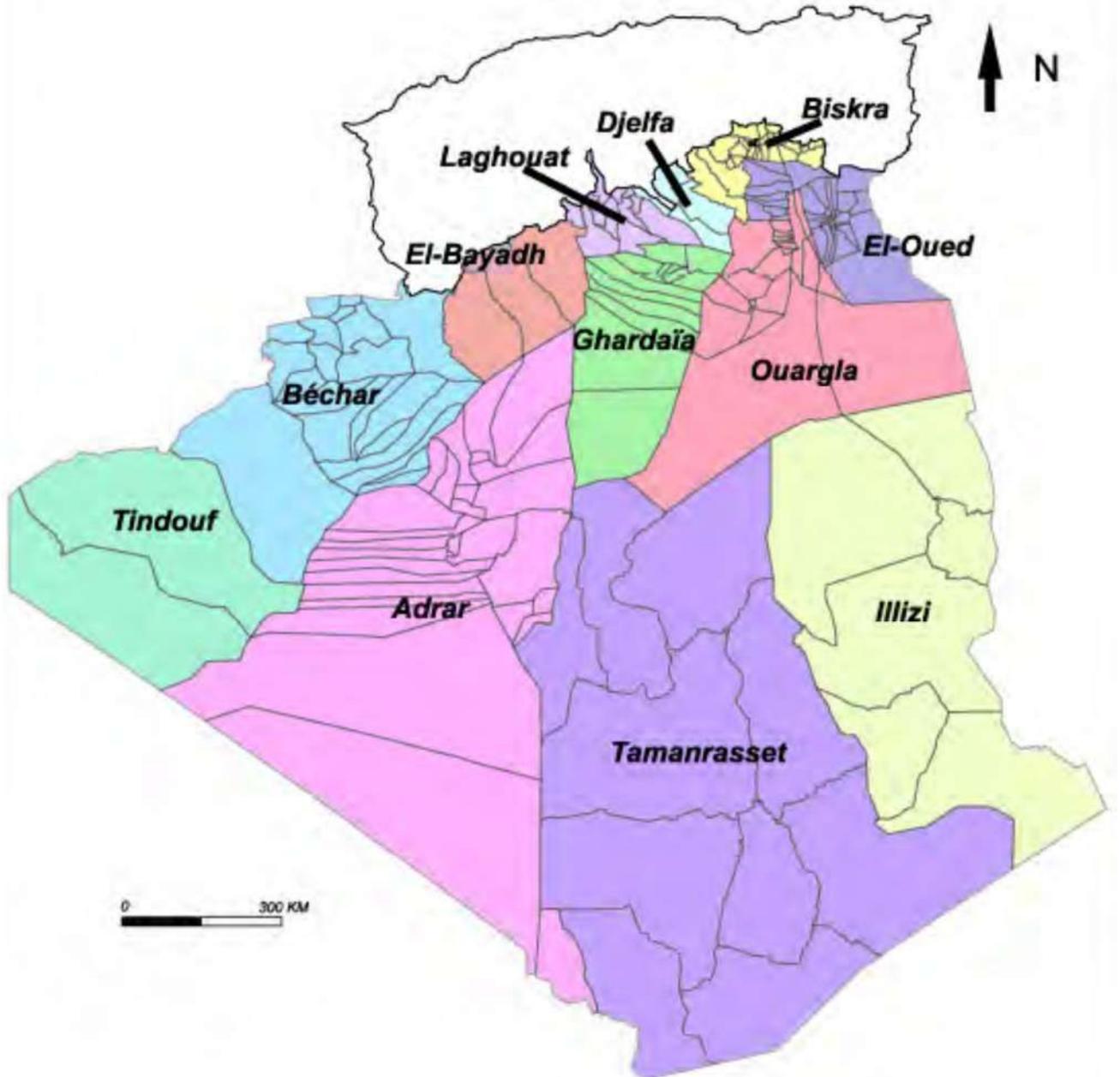


Figure 8 : Situation des wilayas d’Ouargla et d’El oued

## II.2- Cadre géologique

Les quatre chotts étudiés, à savoir le chott Merouane, le chott Melghir, le chott Ain Beida et le chott Baghdad, sont situés géologiquement dans le Bas Sahara qui est l'équivalent du bassin triasique des pétroliers (Figure 9).

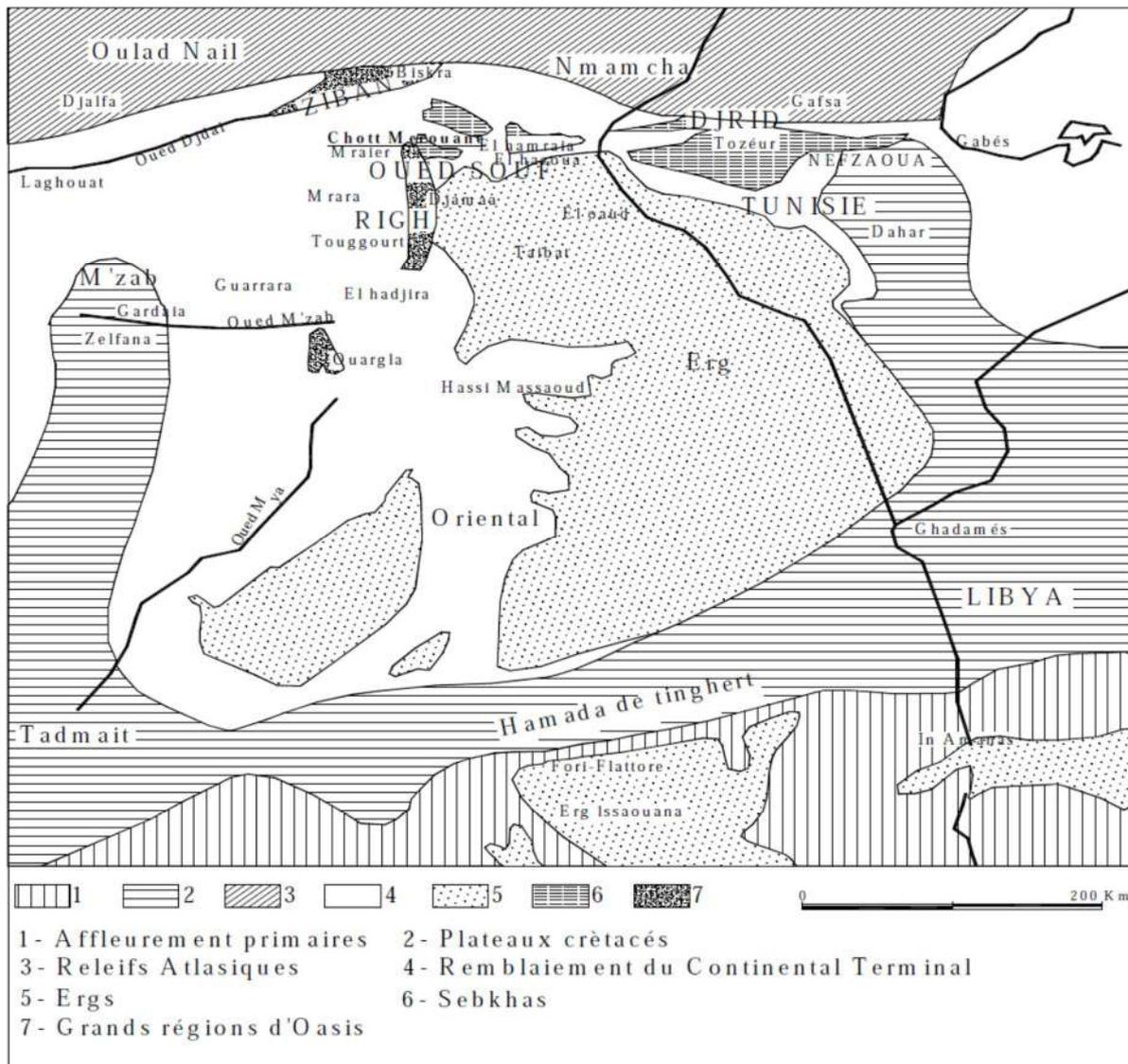


Figure 9 : Les affleurements de la région du Bas-Sahara [92]

Ce dernier fait partie de la plateforme saharienne, qui avec les Atlas saharien et tellien, forment les principales unités géo-structurales de l'Algérie.

Le Bas-Sahara se présente comme une vaste cuvette limitée à l'Ouest par la dorsale du Mzab, au Sud par les hamadas du Tadmait et de Tinghert, à l'Est par les plateaux du Dahar tunisien et au Nord par les monts des Ouled Nail, de l'Aurès et des Nememcha. Les chotts Ain Beida et Baghdad sont situés dans le bassin d'Oued Mya. Les chotts Merouane et Melghir sont situés dans le sillon de Melrhir.

## II.2.1- Contexte structural actuel

### II.2.1.1- La dépression d'Oued Mya

La dépression d'Oued Mya est le siège de la cuvette d'Ouargla, la région d'El Hadjira et de la vallée d'Oued Righ. La cuvette d'Ouargla renferme les chotts et les sebkhas qui longent l'ancien lit de l'Oued Mya, à l'instar du chott Ain Beida, chott de N'goussa, sebkah Bamendil, chott Oum Raneb et Séfioune. La région de Hadjira, située au nord de cette cuvette renferme le chott Baghdad. La vallée d'Oued Righ, qui s'étale du Goug au sud jusqu'à l'embouchure du chott de Merouane au nord, est elle-aussi jalonnée de chott de part et d'autre, à l'instar des chotts Témacine, Bledet Omar et Tindla.

Structuralement (Figure 10), la dépression d'Oued Mya forme avec celle du Mouydir la synéclise centre-algérienne. Cette structure est le résultat de l'histoire méso-cénozoïque essentiellement. Elle est limitée :

- à l'Est par la dorsale d'Idjerane qui se continue au nord par celle du M'Zab (voûte d'Allal) et qui est délimitée par des fractures subméridiennes dont certaines constituent le prolongement de failles majeures affectant le rameau pharusien oriental de la chaîne panafricaine;
- à l'Ouest par la dorsale complexe d'Amguid-El Biod-Hassi Messaoud. Cette zone est délimitée par des failles subméridiennes majeures, notamment à l'ouest par l'accident du 4.50' qui sépare au sud deux compartiments différents de la chaîne panafricaine : le Pharusien à l'ouest et le Hoggar central à l'est [91];
- au nord par le bourrelet Rharbi-Berriane-Djerba de direction W-E, constitué de voûtes structurales de Meharez, Oued Namous et Berriane, fortement érodées au Permocarbone, parfois jusqu'au socle rhyolitique précambrien.

### II.2.1.2- Le Sillon de Melrhir

Le sillon de Melrhir, appelé aussi Melkhier par les pétroliers, qui porte le grand bassin hydrologique de Melrhir dans lequel se trouvent les plus grands chotts de l'Algérie, à savoir le chott Merouane et celui de Melghir.

Le sillon du Melrhir forme avec celui de Benoud le système de sillons pré-atlasiques (Figure 10), où la couverture sédimentaire dépasse le 7000 m. Ce fossé est orientée E-W et limité:

- au sud par le bourrelet Rharbi-Berriane-Djerba de direction W-E, qui le sépare de la dépression d'Oued Mya ;
- au nord par l'Atlas Saharien.



anticlinaux de cintrage des Nementchas et le pli de propagation du Djbel Onng. Dans la branche sud, qui intéresse le bassin des chotts, et qui se poursuit en Tunisie, voit cette rampe émerger et créer des plis de propagation au front de la chaîne. La branche sud est largement déportée vers le SE par une zone de transfert caractérisée par des plis de propagation en échelons ; elle se raccorde à la f. S. A. uniquement par des rétro-chevauchements. Le décollement principal s'élève du nord vers le sud : il se situe dans la partie supérieure du néocomien sous les Nementchas et dans le crétacé moyen supérieur sous le faisceau méridional. Il monte également dans la série en allant d'est en ouest : du jurassique au-delà de la faille de Gafsa, il passe au crétacé supérieur basal au niveau de la zone de transfert. En ce qui concerne étroitement la zone des chotts, un décollement plus profond s'amortissant plus du sud pour former la chaîne des chotts a été mis aussi en évidence par Addoum [94]. L'atlas saharien sud-oriental apparaît donc comme une chaîne de plissement-chevauchements sur décollements.

## II.2.2- Aperçu lithostratigraphique

En étudiant l'évolution structurale du bassin triasique, Boudjema [95] a donné un aperçu stratigraphique et lithologique de la couverture sédimentaire. Cet aperçu est la synthèse de centaines de puits pétroliers implantées dans la province triasique.

### II.2.2.1-Le Paléozoïque

#### ➤ Socle

Il est établi que le socle compte six unités lithostratigraphiques qui sont:

- Unités d'âge archéen (>2700 MA)
- Unités d'âge protérozoïque inférieur (2000 à 2700 MA)
- Unités d'âge protérozoïque moyen (1000 à 2000 MA)
- Unités d'âge protérozoïque supérieur (800 à 1000 MA)
- Unités d'âge protérozoïque supérieur (650 à 800 MA)
- Unités d'âge Eo-Cambrien à Cambrien (800 à 1000 MA)

#### ➤ Cambrien

Il est représenté par la formation des grès de Hassi Messaoud, qui est subdivisée en trois termes: R3, R2 et Ra.

- Le terme R3: grès grossiers à conglomératiques à la base, mal classés, feldspathiques et argileux.

- Le terme R2: grès généralement moyen à grossier, mal classés, très argileux à nombreuses passées d'argile.
- Le terme Ra: grès grossier à fin, anisométriques, quartzitiques avec passées d'argile.

Le passage entre le Cambrien et l'Ordovicien n'est pas net, c'est pourquoi on peut distinguer une zone de passage appelée Cambro-ordovicien.

#### ➤ **Cambro-ordovicien**

Ce terme comprend la zone Ri et la zone des alternances.

- La zone Ri: grès isométriques bien classés, glauconieux avec abondance de Tigillites.
- La zone des alternances: constitué d'une alternance d'argiles et de grès.

#### ➤ **Ordovicien**

Ce système est subdivisé en huit formations qui sont, de bas en haut:

- Les argiles d'El Gassi: argiles noires, parfois verdâtres ou rougeâtres, carbonatées, glauconieuses.
- Les grès d'El Atchane: grès feldspathiques et localement conglomératiques, glauconieux.
- Les quartzites de Hamra: quartzites à rares intercalations d'argile, azoïques.
- Les grès de Ouargla : grès fin à moyen, quartzitiques, argileux comportant une faune.
- Les argiles d'Azzel: argiles noires, micacées, riches en Graptolites pélagiques, Brachiopodes, Lamellibranches et Trilobites.
- Les grès de l'Oued Saret: grès argileux ou quartzitiques et à zones conglomératiques. Au sommet, un banc de calcaire ou de dolomie.
- Les argiles microconglomératiques: argiles noires, silteuses, à nombreuses dragées de quartz.
- Les grès de Ramade: ils sont parfois subdivisés en deux sous-membres: la série de grès de Taboulet, à la base, représentée par des grès quartzitiques, et de fines passées d'argiles, et la dalle de M'Kratta, au sommet, constituée de grès quartzitiques.

Les six premières unités correspondent à la formation d'In Tahouite (Hoggar), caractérisée par un milieu de dépôt franchement marin, alors que les deux dernières correspondent à la formation de Tamajert (Illizi) d'origine glaciaire.

#### ➤ **Silurien**

Il est constitué d'argiles noires, riches exclusivement en graptolites. Les trilobites sont rares et ne se rencontrent qu'à de rares niveaux particuliers. Ce sont les roches mères qui ont généré les hydrocarbures des gisements algériens.

#### ➤ **Dévonien**

Il est érodé sur une grande partie du bassin triasique, il n'est épargné que dans la partie Nord-Ouest (Nord de HassiR'mel).

- Dévonien inférieur (Gédinnien-Siegénien)

Dans la partie Nord-Ouest du bassin triasique, il est représenté par deux membres:

A la base, la Formation des Argiles de Mehaiguenne qui comprend une série d'argiles, suivie d'une autre argilo-gréseuse.

Au-dessus, la Formation des grès et des argiles de Oued Namouss, constituée à la base par des argiles et devenant gréseuse vers le haut.

- Emsien

Dans les zones septentrionales du Sahara, il est représenté par des dépôts argileux à argilo-carbonatés de facies pélagique.

- **Carbonifère**

Dans les zones septentrionales du bassin, le Carbonifère n'est présent que dans la région de Bordj-Nili. Il est représenté par une série argilo-gréseuse, suivie de calcaires à Fusulines et d'argiles dolomitiques. Il repose en discordance sur les différents termes du Paléozoïque.

### **II.2.2.2-Le Mésozoïque**

- **Trias**

Le Trias est caractérisé par des dépôts volcano-détritiques et lagunaires. Dans le secteur d'Oued Mya, qui forme une vaste dépression NE-SW, située entre deux axes structuraux, le haut fond du M'Zab-Talemzane au NW et celui d'El Gassi-Hassi Messaoud au SE. Il comprend :

- La série inférieure

Dans le secteur Sud-Est, les roches éruptives reposent directement sur le substratum faillé paléozoïque (Devaux J et al., 1976), tandis que vers le Nord-Ouest, la série se complète par sa base en matériel déritique pour devenir complètement argilo-gréseuse. Dans la zone intermédiaire, la série est représentée par :

-une alternance d'argile silteuse brune à verte, et de grès blanc, brun rouge à verdâtre, fin d'origine fluviatile.

-une épaisse série de roches éruptives gris-foncé à vert-sombre, dures et parfois brun-rouge lorsqu'elle est altérée.

- Niveaux T1 et T2

Ce sont des niveaux grés-argileux. Les Grès sont brun-rouge, fin, parfois moyens et les argiles sont brun-rouge, silteuses et légèrement dolomitiques.

- Niveau argilo-salifère

De la base au sommet, il comporte deux termes :

-une série d'argiles brun-rouge tendres, parfois indurées, légèrement dolomitiques et salifères au sommet ;

-une série de sel blanc à translucide avec passées d'argile brun-rouge plastique.

#### ➤ **Jurassique**

- Lias argileux supérieur ou supérieur

Il est constitué par des argiles brun-rouge, légèrement dolomitiques, plastiques avec quelquefois quelques passées de sel.

- Lias S3

Il est représenté essentiellement par des sels massifs, translucides avec quelques fines passées d'argile brun-rouge plastiques.

- Lias S1+S2

C'est un complexe évaporitique, formé par d'alternances d'anhydrite blanche à beige, de sel et d'argile brun-rouge plastique.

- Horizon B

Représenté par des dolomies, des calcaires parfois oolitiques, avec intercalations de marnes.

- Lias Niveau salifère

Constitué de sel avec des intercalations d'argiles brun-rouge et gris-verdâtre.

- Lias Niveau anhydritique

Bien développé dans la partie centrale et septentrionale du bassin, il devient argilo-gréseux avec quelques passées d'anhydrite vers le Sud.

- Dogger

Du SSE au NNW, les sédiments passent d'un facies détritique à un facies carbonaté, en transitant par un facies lagunaire. Dans la région d'Ouargla, il y est anhydritique (Busson, 1971).

- Malm

La base du Malm est placée au mur du repère E<sub>7</sub> défini par Busson [96]. Le sommet à la barre carbonatée, passant latéralement à des anhydrites (repère E<sub>8</sub> de Busson). Il présente une polarité de facies en allant du SSE au NNW. Dans les zones septentrionales, il est composé essentiellement des roches carbonatées avec des passées de marnes, d'argiles et de quelques passées gréseuses. Dans les zones méridionales, on assiste à une sédimentation essentiellement détritique.

#### ➤ **Crétacé**

- Néocomien

Il est constitué à la base de grès et de quelques passées d'argile, au sommet d'argiles grises, pâteuses avec de nombreuses intercalations de calcaire et de dolomie surtout au Nord. On assiste donc à une sédimentation détritique généralisée, déjà amorcée au cours du Malm par l'arrivée d'éléments détritiques dans le Nord du bassin.

- Barrémien

Il est caractérisé par une sédimentation surtout gréseuse, régulière sur l'ensemble du bassin.

- Aptien

Il est représenté par une barre carbonatée présente sur l'ensemble du bassin avec une augmentation de facies détritiques sur les bordures.

- Albien

Il est représenté essentiellement par des grès fins et des argiles dans la majeure partie du bassin. Dans les zones septentrionales et orientales, sa partie supérieure est envahie par des facies carbonatés. Il présente une variation de facies, depuis les dépôts détritiques au Sud-Ouest à des dépôts argilo-gréseux et en fin carbonatés au Nord et Nord-Est.

Le changement du régime sédimentaire et l'arrivée en masse de sédiments détritiques s'est produit entre le Néocomien et le Barrémien et au cours de l'Albien [97].

Cette période correspond au dernier épandage détritique important mésozoïque et constitue un immense réservoir d'eau douce.

- Cénomaniens

Il présente des marnes à gypse avec passées d'anhydrites et de bancs carbonatés sur l'ensemble du bassin [95].

- Turonien

Il est représenté par un banc de calcaire fossilifère assez homogène sur une grande partie du bassin. Cette période est caractérisée par un milieu marin franc sur l'ensemble du bassin.

- Sénonien

Il présente deux termes :

-Sénonien inférieur à sédimentation lagunaire caractérisé par des formations argileuses et salifères à anhydrite, très peu perméable [96].

-Sénonien supérieur à dépôts carbonatés perméables.

### II.2.2.3- Le Cénozoïque

- Tertiaire

Les travaux de Swezey [98] sur le Tertiaire à l'échelle du Sahara ont révélé que dans le bassin des chotts et le plateau de Tademaït (Figure 11) le Tertiaire est constitué de carbonates, d'argiles marines, de sables, d'argiles continentales, de gypse et de conglomérats.

Le Paléocène est représenté par des argiles marines à la base, surmontée par des carbonates dans la partie médiane et une épaisse série de d'argile et/ou de calcaire phosphatés au sommet.

L'Eocène présente un niveau de carbonates à la base, et un autre plus épais du gypse au sommet.

L'Oligocène inférieur est formé essentiellement d'argiles terrestres.

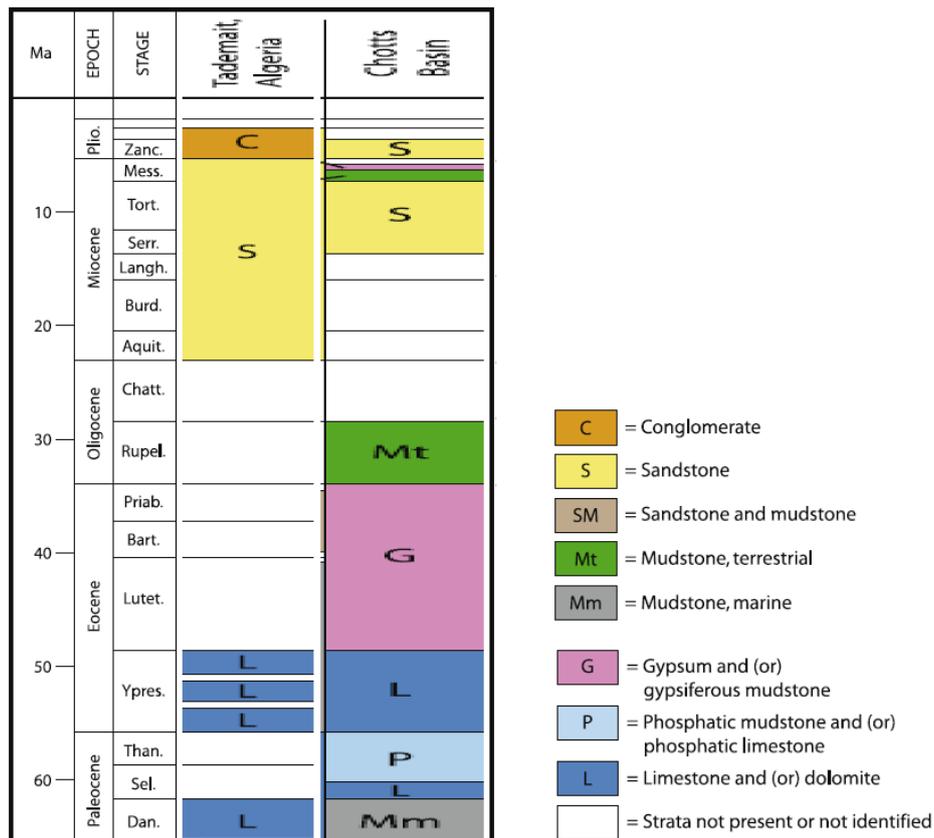


Figure 11 : Stratigraphie du Tertiaire [98]

Le Miocène Supérieur est constitué de trois niveaux, un niveau sableux à la base, épais, deux autres nettement moins épais de gypse et d'argiles continentales.

Le Pliocène Inférieur est sableux.

**L'Eocène** constitue le dernier épisode marin du Sahara algérien [96]. Le Mio-plio-Quaternaire forme le Tertiaire continental du Sahara, son épaisseur moyenne est de 150 m.

Dans le Bas-Sahara, la sédimentation lacustre se présente sous forme de séries sableuses et argileuses connues sous le nom du Continental Terminal (Mio-Pliocène) dont l'épaisseur peut atteindre, dans la région des Chotts algéro-tunisiens, quelques centaines de mètres.

### ➤ Quaternaire

Le quaternaire est représenté par des dépôts argilo-gréseux à la base, formant une croûte ancienne, de sables éoliens parfois gypseux et des remaniements des terrains Mio-Pliocène dans la partie sommitale.

## II.3- L'hydrogéologie régionale

Les chotts étudiés sont situés dans la zone du système aquifère du Sahara septentrional [99]. Ce système englobe le Continental Intercalaire et le Complexe Terminal avec une surface d'environ 1.000.000 Km<sup>2</sup>, partagée entre l'Algérie, la Tunisie et la Libye. Ses réserves sont estimées à 31.000×10<sup>9</sup> m<sup>3</sup>.

### II.3.1- Le Continental Intercalaire

Cet aquifère s'étale du Nord au Sud, depuis l'Atlas Saharien jusqu'au Tassili du Hoggar, et d'Ouest en Est, depuis la vallée du Guir et de la Saoura jusqu'au désert libyen (Figure 12). L'aquifère du continental intercalaire est défini comme étant les formations continentales du crétacé inférieur (Figure 13), comprises entre l'Albien et le Neocomien, et qui sont constituées de sables, de grès avec intercalations d'argiles, dont la profondeur du toit varie de 700 à 1200 m environ [100]. Il occupe les terrains sableux et argilo-gréseux du Néocomien, du Barrémien, de l'Aptien, et de l'Albien [99,100]. Son alimentation provient du piémont de l'Atlas saharien au Nord-Ouest, du Tinrhert au Sud, Dahar à l'Est, Jebel Nafusa au Nord-Est et du Jebel Hassawna au Sud [99]. Les zones d'exutoire sont le Touat-Gourara, le Tidikelt, El-Hamma en Tunisie et Ain Tawargha en Libye [99].

### II.3.2- Le Complexe Terminal

Kilian, 1922, désigne par le Complexe Terminal les formations continentales sableuses et argileuses du Mio-pliocène. Pour Bel et Dermagne [101], ce terme représentait toute la série allant du Cénomaniens au Mio-Pliocène. Il s'agit d'une même unité hydrogéologique multicouches [99].

Au Bas-Sahara, le Turonien, le Sénonien, l'Eocène, le Mio-Pliocène et le Quaternaire sont les dernières formations déposées. Elles sont le siège de trois aquifères Selon [100,102].

Les zones d'alimentation du Continental Terminal sont : l'Atlas saharien au Nord-Ouest, le Dahar à l'Est, le Jbel Nafusa au Nord-Est et le Tinrhert au Sud [99]. Les zones d'exutoires sont principalement les Chotts algéro-tunisiens et le Golf de Syrte [99].

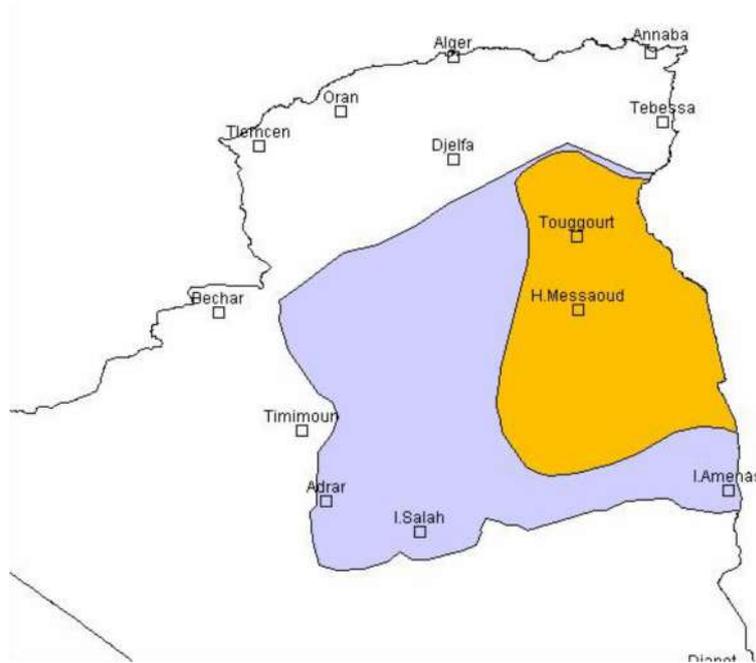


Figure 12 : Extension latérale du Complexe Terminal et du Continental Intercalaire [100].

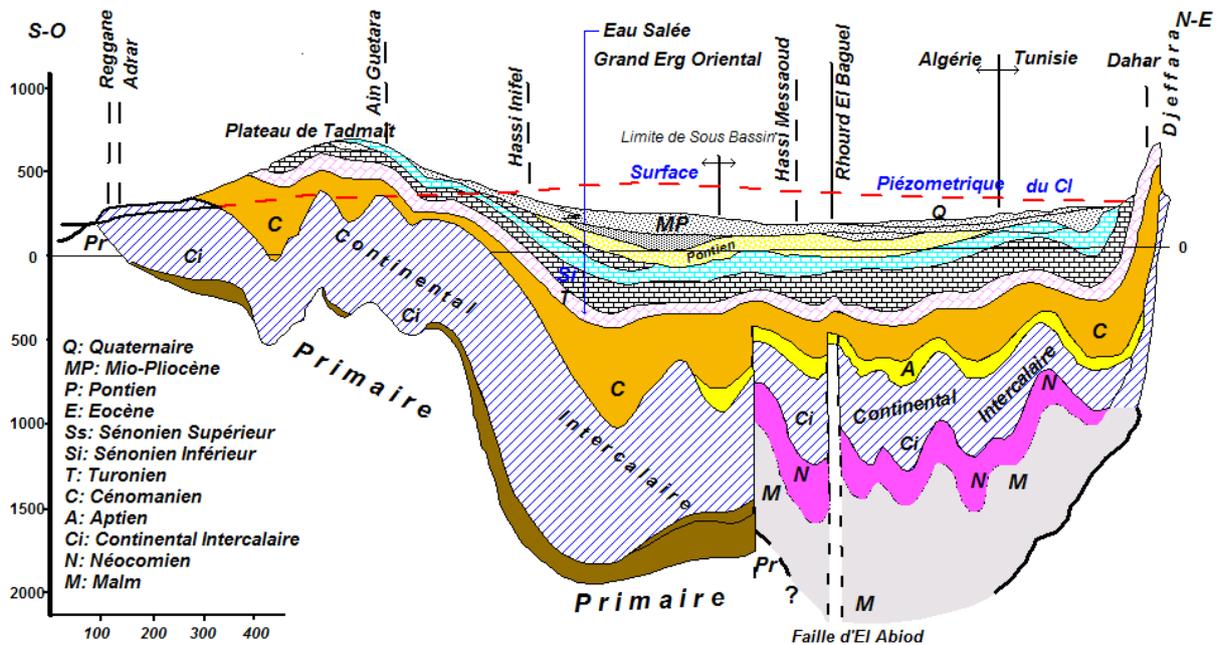


Figure 13 : Coupe hydrogéologique du système aquifère du Complexe Terminal et du Continental Intercalaire [102].

## **II.4- Paléogéographie et paléoclimatologie du Bas Sahara du Néogène à l'actuel**

### **II.4.1- Le Néogène**

Il se caractérise par des dépôts détritiques qui couvrent le piedmont de la chaîne atlasique (Fig. 5). Plus au sud, se forme les hamadas qui correspondent à une sédimentation lacustre: ce sont des dalles de calcaire dolomitique qui témoignent de conditions lacustres basiques [103].

La cuvette de Ouargla est creusée dans un dépôt de continental terminal dans lequel alterne des sables rouges, des argiles et parfois des marnes ; le gypse est peu abondant [103], daté du Pontien (mp). Localement équivalent de Miocène continental antépontien. Le dépôt est connu au nom du mio-pliocène. Le pliocène continental constitue l'ossature des regs sous forme d'une croûte calcaire locale avec des poudings ou des calcaires lacustres.

### **II.4.2- Le Quaternaire**

Après une phase d'érosion, les dépôts fluvio-lacustres du plio-Villafranchien viennent s'emboîter dans ceux du néogène. Les différences observées dans la sédimentation suggèrent qu'entre le néogène et le plio-villafranchien, on passe d'un climat tropical chaud et humide à un climat chaud mais semi-aride [104].

### **II.4.3- Villafranchien supérieur**

C'est à cette époque que l'on trouve les premiers restes d'industrie humaine préhistoriques [105]. Le réseau des grands oueds sahariens, héritier d'une longue histoire depuis la régression éocène, prend la forme actuelle. Le réseau hydrographique endoréique s'oriente vers des zones basses et légèrement subsidentes: le Touat et le bas pays de l'Ahnet. Dans cette dernière zone, le développement de grands lacs à Cardium et Ostracodes indique un climat tropical à saisons humides et sèches de type savane, tandis qu'au Sahara Nord Occidental les croûtes calcaires, les écoulements torrentiels suggèrent un milieu plus aride de type méditerranéen [97,106].

### **II.4.4- Pléistocène moyen et supérieur**

Le Pléistocène moyen, première phase de désertification, voit l'édification des grands ergs de Sahara. A l'issue d'une phase sèche dont l'extension est difficile à évaluer, les conditions redevenaient humides au Pléistocène supérieur et provoquent l'ébauche de l'erg Chech. Conrad,

1969 [104] considère qu'il correspond, en gros, à la glaciation Wurm qui affecta une grande partie de l'Europe occidentale. Entre 40000 ans et 12000 ans BP [Rognon in 103], la terrasse sableuse de la Saoura s'édifierait tandis qu'un petit cycle lacustre se développe dans l'Erg Chech et l'Ahnet [106].

Dans son étude détaillée des sédiments lacustres du paléo-lac de Mellala près de Ouargla, Gilbert [106] a distingué des phases humides autour de 13000 ans BP.

## **II.4.5- L'Holocène**

A l'Holocène, depuis 10000 ans environ nous vivons une dernière période aride. Autre événement, se reforme le Grand erg Occidental, et la plupart des grands massifs dunaires que nous connaissons [97]. Une augmentation de l'humidité entre 9500 et 4500 ans BP, caractériserait l'Humide Néolithique au Sahara [104]. Cette brève période humide a vu le développement d'une belle civilisation néolithique [105]. C'est de ce temps aussi que daterait la dernière recharge des nappes aquifères sahariennes sur la bordure du Sahara. L'apparition de l'aridité est plus tardive puisque les dépôts lacustres ont été datés de 2500 BP [Alimen in 103]. En effet, le Sahara oriental a connu en 6000 ans un changement dramatique des conditions climatiques [107]; celles-ci sont passées de l'hyperaridité à la semi-aridité pour aboutir aux conditions actuelles d'hyperaridité. Le niveau de la nappe phréatique a commencé à s'élever il y a environ 9300 ans <sup>14</sup>C BP, ce qui a conduit à la formation d'une mosaïque de lacs d'eau douce et de marais.

En quelques décennies, la surface paléo-piézométrique a atteint un niveau de 25 m supérieur au niveau actuel. Les eaux des montagnes alimentaient des systèmes fluviaux de 800 km; ils permettaient de remédier à la situation endoréique du Sahara oriental et servaient de voies de migration aux grands mammifères de la savane. La détérioration climatique avait commencé environ 5700 ans BP comme démontré par des dépôts évaporitiques [107].

## **II.5- Les Chotts Merouane et Melghir**

### **II.5.1- Situation géographique et appartenance administrative**

Le chott Melghir est situé à la longitude 06°17'E et à la latitude 34°15'N. Sa superficie est de 551.500 hectares. Son altitude varie de -32 m à -9 m (moyenne de -24 m). Il est départagé par les wilayas (EL Oued, Biskra et Khenchela). Il est limité au Nord par El Haouch et EL Feidh, à l'ouest par M'guibra (Hamraya), à l'est par Khenchela et au sud par le Hamraya.

Le chott Merouane est situé à la longitude 06°10' E et à la latitude 33°55' N. Sa superficie est de 337700 hectares. Il s'agit de la plus basse région de l'Afrique du nord avec une altitude de -40 m après le lac Qarun d'Egypte avec une altitude de -43m [108]. Il appartient administrativement à la wilaya d'El Oued et la daïra d'El-Maghaier.

Le chott Merouane est rattaché à la wilaya d'El Oued. Il est limité au nord et à l'est par la commune de Hamraya, au sud-est la commune de R'guiba (Sif El Menadi) et à l'ouest par la commune d'Oum El Thiour et la commune de Meghair (Figure 14).

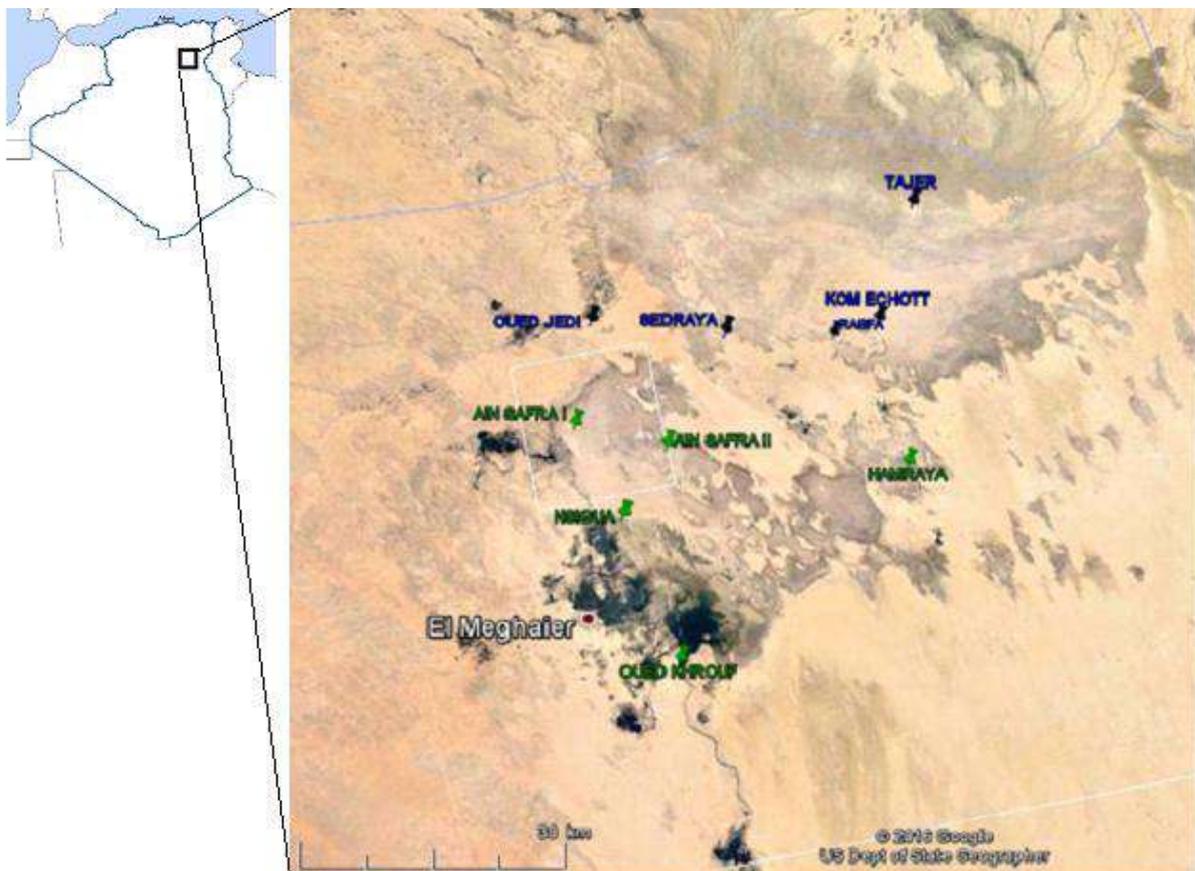


Figure 14 : Situation géographique des chotts Melghir et Merouane [google earth]

## II.5.2- Géologie locale des chotts Merouane et Melghir

### II.5.2.1- Lithostratigraphie des chotts Merouane et Melghir

Dans cette région, les affleurements géologiques sont en grande partie d'âge Quaternaire et résultent de l'érosion continentale des dépôts Mio-pliocène. La coupe stratigraphique synthétique du chott Melrhir est représentée sur la figure 15.

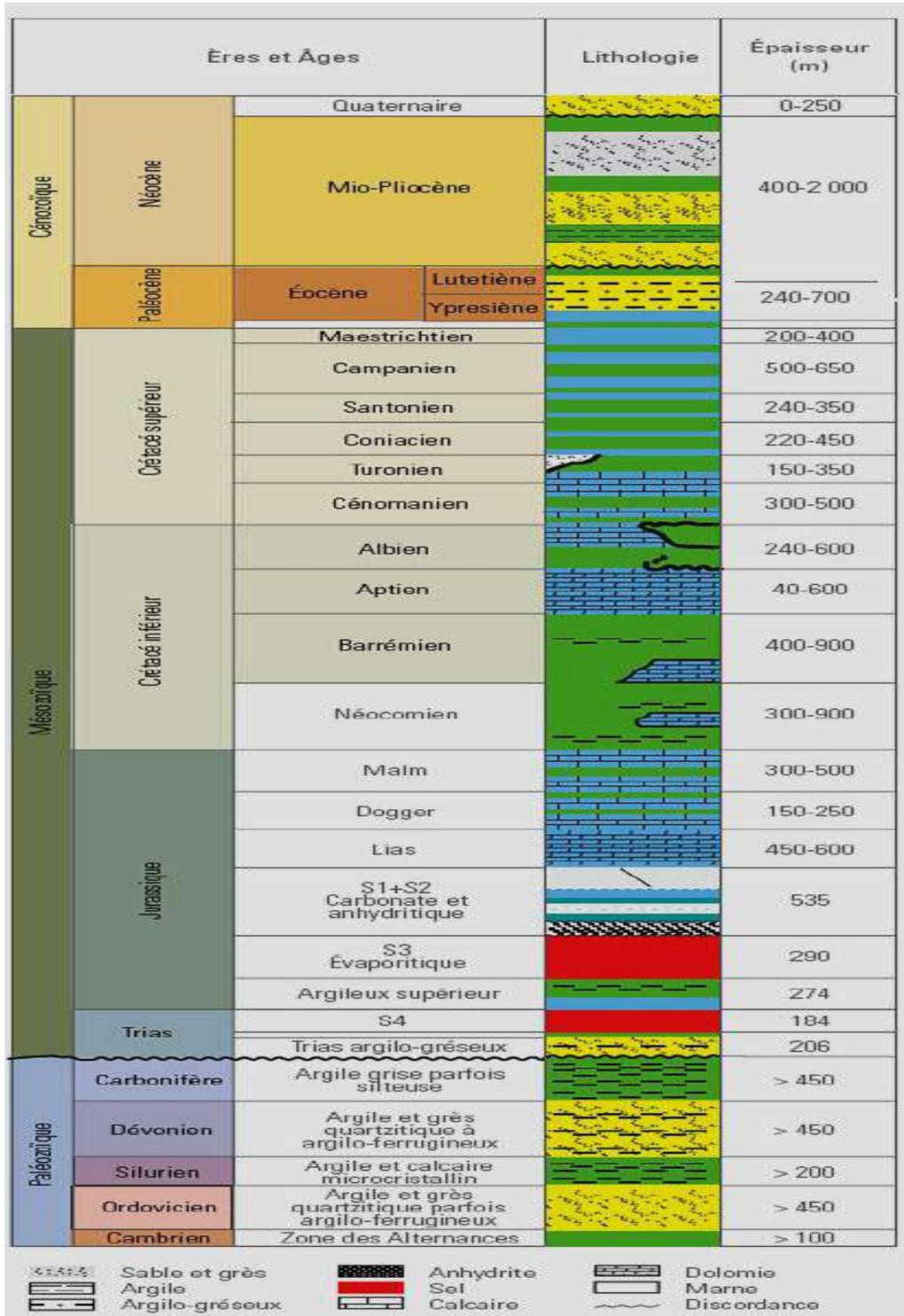


Figure 15 : Coupe stratigraphique synthétique du chott Melrhir [109]

### II.5.2.2- Evolution structurale des chotts Merouane et Melghir

Selon le WEC 2007 [109], le bassin du chott Melghir et l'ensemble des bassins pétrolier Atlas - Sud - Est Constantinois - Chott El Melrhir sont structurés au Tertiaire. Ils sont à remplissage méso-cénozoïque où l'épaisseur dépasse les 10 Km. Le sillon du Chott El Melrhir est situé au sud de la flexure atlasique, il est caractérisé par un domaine relativement stable, plutôt subsident, peu tectonisé et ayant constitué un dépo-centre pour les épaisses séries (400 à 2000m) du Mio-Plio-Quaternaire. Dans ce domaine, une intense fracturation synsédimentaire, traduisant un régime distensif, est observable par endroits. Ce régime distensif est lié au cycle alpin précoce (Néocimmérien, Autrichien et Emscherien). Dès la fin de l'Éocène, la partie septentrionale de cette région a été soumise à un régime compressif en relation avec les dernières phases orogéniques (fin de l'Éocène- Actuel) du cycle alpin tardif, dans un réseau de contraintes progressives subméridiennes qui ont provoqué l'inversion tectonique forte et rapide. Ces déformations ont engendré des plis, des failles et des accidents conjugués (coulissants) en liaison avec les jeux de l'accident sud-atlasique d'une part et de l'accident transverse de Négrine-Béjaia d'autre part.

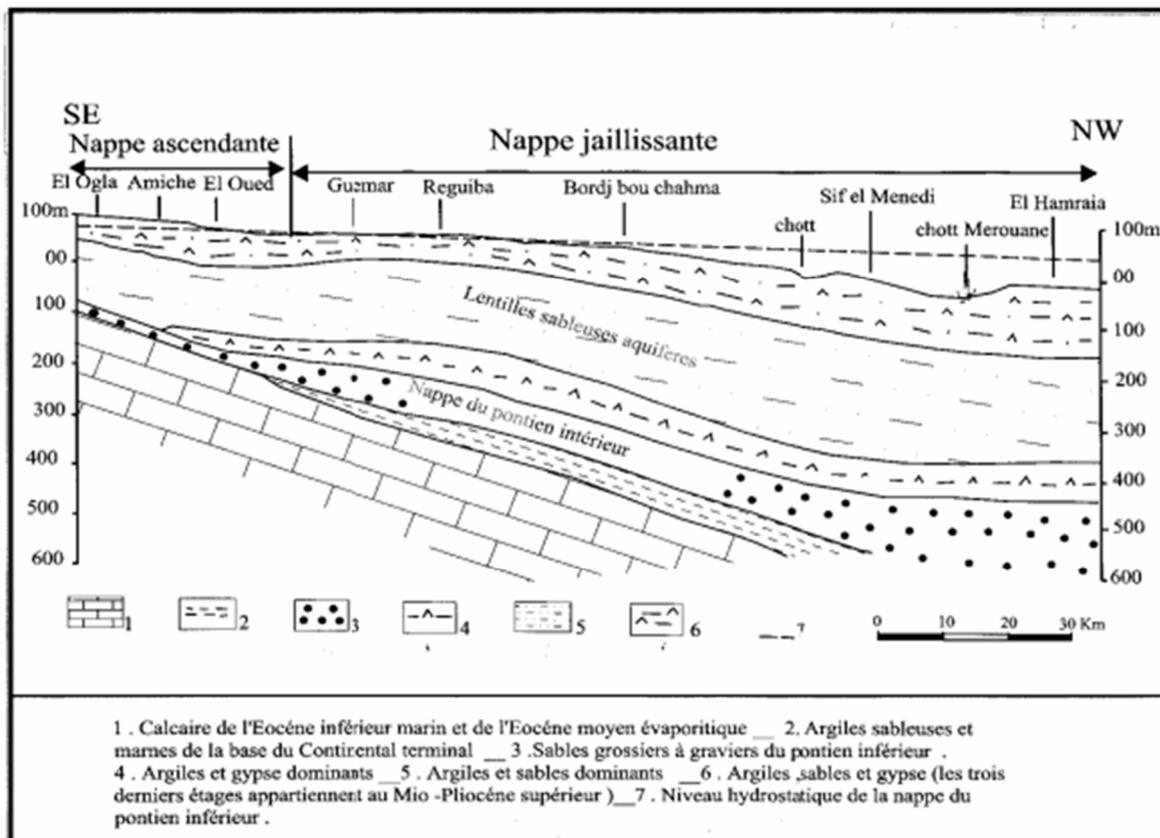
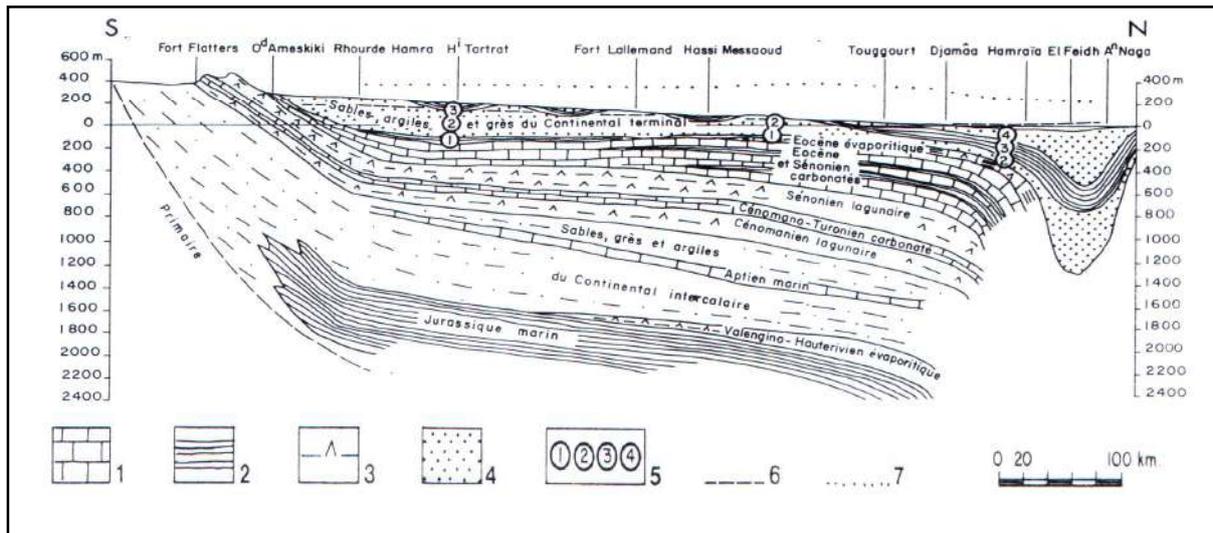


Figure 16 : Coupe géologique à travers les chotts du bassin de Melghir (données de la littérature, pas de référence)

La coupe géologique (Figure 9) de la région d'El Olga à Hamraya montre le plongement de l'ensemble des couches sédimentaires vers le centre des chotts. L'épaisseur du mio-pliocène passe de 100 m à El Olga au SE à plus de 600 m au centre du chott au niveau de Hamraya au NO. Ce qui indique une subsidence active durant cette période. Dans les terrains tunisiens, C. Swezey [110] a montré que le sillon des chotts qui n'est que le prolongement du chott Melghir, est porté par un bassin subsident d'âge tertiaire et qu'il le déposé centre des séries mio-pliocène-quaternaire.



1. Calcaire, dolomie. – 2. Marnes, argiles. – 3. Gypse, anhydrite. – 4. Sables. – 5. Niveaux stratigraphiques du Continental terminal. – 6. Niveau hydrostatique du Continental terminal. – 7. Niveau hydrostatique du Continental intercalaire.

Figure 17 : Coupe géologique schématique Nord-Sud du Bas-Sahara (données de la littérature, pas de référence)

La coupe Nord Sud à travers le Bas-Sahara (Figure 17) confirme le caractère de bassin subsident du sillon de Melghir. Les terrains post éocène montre à l'approche de l'atlas saharien, au niveau de El Feidg et Ain Naga, des épaisseurs dépassant les 1200 m.

### II.5.3- Hydrogéologie locale des chotts Merouane et Melghir

La région de Chott Merouane fait partie du grand bassin sédimentaire du Sahara septentrional. En plus de la nappe phréatique omniprésente, ce bassin renferme deux gigantesques aquifères que sont le Complexe Terminal et le Continental Intercalaire ; avec d'énormes volumes d'eau fossiles. Les formations géologiques et leurs équivalents aquifères [106] sont présentés sur la Figure 18.

### II.5.3.1- La nappe phréatique

Dans la région des chotts, la nappe phréatique est constituée essentiellement par des sables très perméables, sa profondeur diminue du sud vers le nord, variant de 50 cm à 1 m, plus rarement jusqu'à 1,50 m (1,34 m au niveau de Kerdache à 0,70 m à El Harhira). Ses variations piézométriques sont liées à l'irrigation et au drainage. L'eau est très salée ayant une conductivité électrique supérieure à  $9 \text{ ms.cm}^{-1}$ . Dans de la vallée de l'oued Righ, elle subit une remontée progressive et une grande quantité de ses eaux sont déversées dans le chott Merouane.

UNITE stratigraphique	LOG Stratigraphique	Description Stratigraphique	Unite Litho-Stratigraphique	Unite Hydrogéologique
Quaternaire		Alluvions	Continental	Nappe Phréatique
Mio-Pliocène		poudingues	Terminal	Nappe De Sable
Eocène Moy.		argile, gypse calc. dolomitique	Eocène Argilo- Evaporitique	Nappe de l'Eocène moyen Semi-imperméable
Eocène Inf.		Calc. blancs à silex	Eocène Carbonaté	Nappe Calcaire
Senonien Sup.		Calc. dolomitiques	Senonien Carbonaté	
Senonien Inf.		Alternance de calcaires et de marnes	Senonien Lagunaire	Imperméable
Turonien		calc. dolomitique calc.	Turonien Carbonaté	Nappe Calcaire Du Turonien
Cenomanien		Marno - Calc. Marnes Gypse	Cenomanien Argilo - Evaporitique	Imperméable
Albien		Argiles Gres	Albien Argilo Greséux	NAPPE DU CONTINENTAL INTERCALAIRE
Aptien		calc. marnes argiles, gres.	Aptien lagunaire greséux	
Barremien		Gres	Barremien Greséux	

Figure 18 : Unités géologiques et hydrogéologiques du SASS dans la région de chotts [106]

### II.5.3.2- La nappe du complexe terminal

Le Complexe Terminal comprend les formations les plus récentes déposées au Bas Sahara. Il est limité à l'Ouest par la dorsale de M'Zab, au Nord par l'accident majeur de l'Atlas Saharien, à l'est par le Dahar, au Sud par la ligne passant au Nord de l'axe in Salah Zarzaitine sous l'erg oriental. Le Sénonien, l'Eocène et le Mio-Pliocène sont avec le Quaternaire, les dernières formations déposées au Sahara. Cette particularité, ajoutée à leur hétérogénéité lithologique,

leur a valu d'être groupés sous le terme de « Complexe Terminal ». Il est à souligner que localement, le Turonien est englobé dans l'ensemble terminal. Ce complexe occupe une superficie de l'ordre de 350000 km<sup>2</sup>. Il s'agit d'une superposition de plusieurs nappes, dans la région de l'Oued Righ et des chotts, on compte quatre (4) nappes superposées. L'exutoire naturel de cette nappe est la zone des chotts (Figure 19); le chott Merouane et Melghir en Algérie et le chott El Jerid et chott El Gharsa en Tunisie. Le remplissage du réservoir s'est fait essentiellement pendant les périodes pluvieuses du Quaternaire. Cependant une recharge actuelle de la nappe continue de lui apporter des quantités importantes d'eau non négligeables. Les eaux de cette nappe sont douces sur les bordures et salées dans le centre du bassin (dépassé 3g.l<sup>-1</sup> dans la région de Touggourt et Ouargla). Le sens d'écoulement de cette nappe est méridional. La nappe du complexe terminal se diversifie dans le chott par percolation [102] de quantité importante d'eau (par drainance) de l'ordre 62.34 x 10<sup>6</sup>m<sup>3</sup>.an<sup>-1</sup>.

### II.5.3.3- La nappe du continental intercalaire

On appelle continental intercalaire au sens large l'ensemble des dépôts sédimentaires du long épisode continental intercalé entre les deux cycles marins du paléozoïque et du crétacé supérieur. Les dépôts terrigènes de cet épisode constituant un aquifère d'eau douce plus ou moins homogène. Ils sont d'âge crétacé inférieur, recouvrent en discordances des terrains d'âges variables allant du toit du Primaire à l'Ouest au toit du Néocomien à l'Est. Le toit du réservoir correspond à la base du Cénomaniens argileux à l'Ouest, de l'Albien argileux à l'Est. Le Continental intercalaire (CI) constitue le réservoir profond du Sahara septentrional. Il s'étend sur plus de 600 000 km<sup>2</sup> sur les seuls territoires algérien et tunisien, depuis l'accident sud-atlasique au Nord jusqu'aux affleurements du Tidikelt et du rebord méridional du Tihert au sud. Limité à l'Ouest selon par l'axe Béchar-Reggane, sa prolongation vers l'Est en Libye sous la Hamada al Hamra jusqu'au Graben de Hon couvre encore quelques 250000 km<sup>2</sup> supplémentaires. Les eaux venant de l'Atlas saharien se bifurquent sur l'axe de la dorsale du M'Zab suivant deux directions, vers le Sud et le Sud-Ouest à savoir le Gourara et le Tidikelt ; et vers le passage étroit situé entre le dôme de Medenine (exutoire tunisien) et rejoint la nappe de la zone côtière Tunisienne (Djeffara). L'épaisseur utile totale du réservoir dépasse 250m dans la plus grande partie des régions. Sa profondeur varie de quelques mètres aux périphéries à plus de 2000 m au centre du bassin. Cette nappe est artésienne dans la majeure partie du bassin. Sur le plan qualité, les eaux de CI sont douces et de bonnes qualités sur l'ensemble du bassin, en particulier dans les limites Ouest du bassin (El-Goléa).

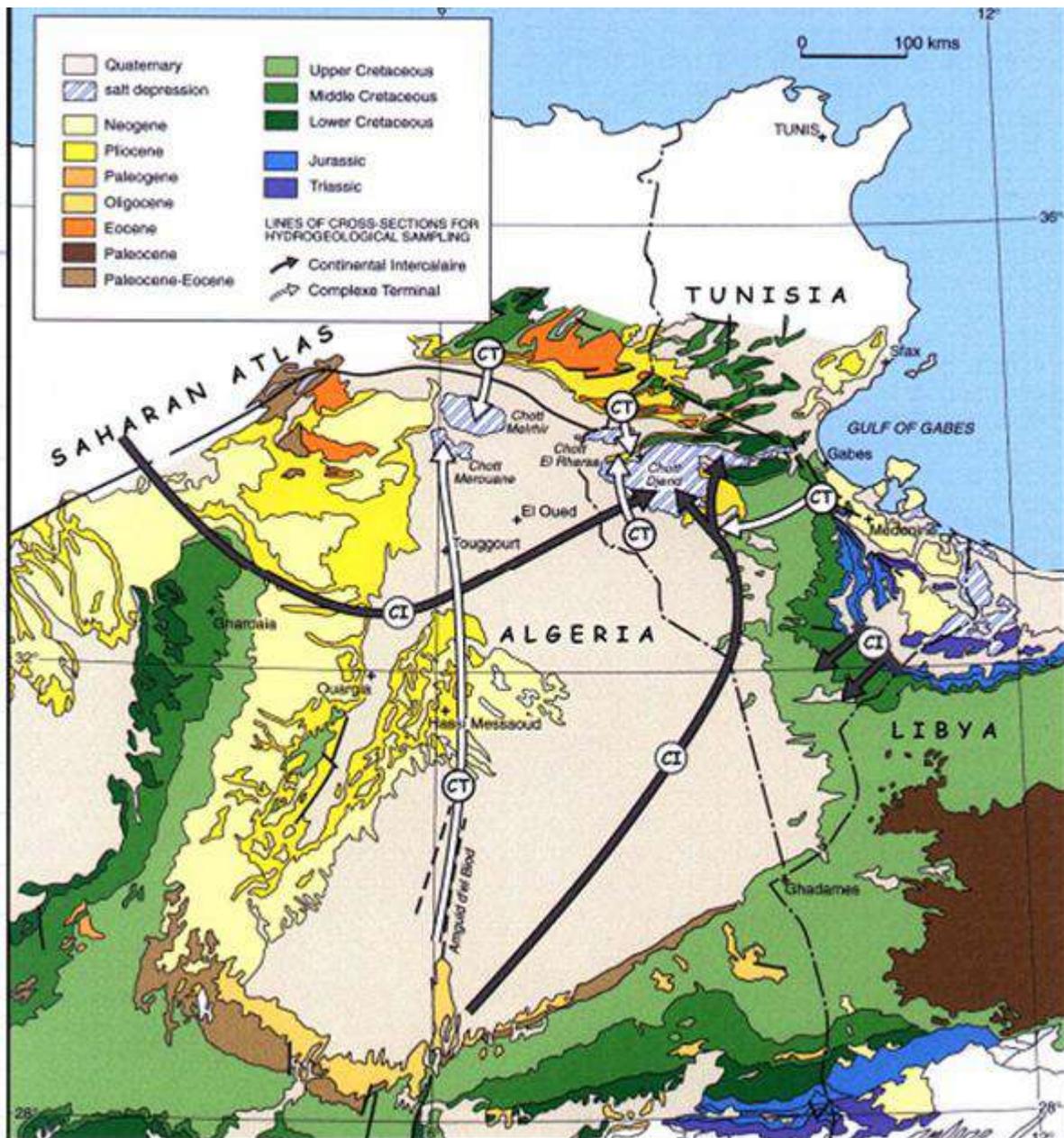


Figure 19 : Ecoulements des eaux dans le CT e le CI [7].

La recharge de cette nappe est négligeable, elle se fait par infiltration des eaux à partir périphéries.

## II.5.4- Climatologie des chotts Merouane et Melghir

L'évolution géochimique du système évaporitique du chott est en relation directe avec les paramètres climatologiques, surtout l'évaporation, l'humidité relative de l'air, la température et la vitesse des vents. L'évaporation est le principal processus d'évolution des saumures en climat chaud [76]. Elle est contrôlée par la pression de vapeur, la température, les taux des solutés, la vitesse du vent, la surface d'exposition et l'épaisseur de la saumure.

### II.5.4.1- Composants climatiques du chott Merouane

Ce chott appartient à l'étage bioclimatique saharien à hiver doux avec quotient pluviométrique de 6,03 et un minimum de température du mois le plus froid de 4,5°C. D'après les données météorologiques de la station de l'office national de métrologie de Touggourt, les paramètres climatiques de ce chott sont les suivant :

#### ➤ **Température**

La température moyenne annuelle est de 30.3 °C, avec un maximum de 40.67 °C en juillet et un minimum de 17.75 °C en décembre.

#### ➤ **Précipitation**

Le cumul des précipitations moyennes annuelles est de 51.2 mm. La moyenne mensuelle est de 4.27 mm. Janvier est le mois le plus pluvieux avec 9.86 mm de pluies et juillet est le plus sec car enregistrant uniquement 0.16 mm de pluies.

#### ➤ **Humidité**

La moyenne de l'humidité relative annuelle varie de 31.73 % en juillet à 66.73 % en décembre. La moyenne annuelle est de 46.67 %.

#### ➤ **Evaporation**

L'évaporation moyenne mensuelle est de 204,83 mm. Avril, mai, juin, juillet, aout et septembre sont les mois les plus évaporant avec 40% du cumul annuel. Un maximum de 347.75 mm est enregistré en juillet et un minimum de 82.09 mm en janvier.

#### ➤ **Vents**

La vitesse moyenne annuelle des vents est 3,04 m.s<sup>-1</sup> avec un maximum de 3.96 m.s<sup>-1</sup> en mars. Les vents dominants sont Sud-Ouest vers Nord-Est en hiver et du Sud-Est vers le Nord -Ouest en été.

#### ➤ **Insolation**

L'insolation est de 3000 à 3500 heures par an. Dans le chott, elle est de de 3378 h.an<sup>-1</sup>. Le mois le plus ensoleillé est juillet avec 357,62 h.

### II.5.4.2- Composants climatiques du chott Melghir

Comme le chott Merouane, le chott Melghir évolue dans l'étage bioclimatique hyperaride de type saharien à hiver doux et des étés très chauds avec des températures atteignant 54°C. Les vents sont fréquents et parfois très violents. Les données météorologiques de la station de Guemar ont été utilisées pour quantifier les paramètres climatiques. Cette station se situe à 80 Km du chott. Il en résulte que leur représentativité est relative mais permettent d'avoir une idée sur l'évolution climatique de ce chott.

#### ➤ **Température**

La température moyenne annuelle est de 22.39 °C avec un maximum de 34.57 °C en juillet et un minimum de 10.47 °C en janvier.

#### ➤ **Précipitation**

Les précipitations sont irrégulières car variant de 0.03 à 22.76 mm. La moyenne mensuelle est 6,59 mm.

#### ➤ **Humidité**

La moyenne annuelle est 47.35%. Le mois le plus sec est les mois de juillet avec une humidité de 30% en et décembre est le mois le plus humide avec une humidité relative de 66.1%.

#### ➤ **Evaporation**

L'évaporation moyenne mensuelle est de 184.74mm. Juillet est le mois qui enregistre la plus grande évaporation (334.79 mm). Le mois le moins évaporant est décembre avec une lame d'évaporation de 77.68 mm.

#### ➤ **Vents**

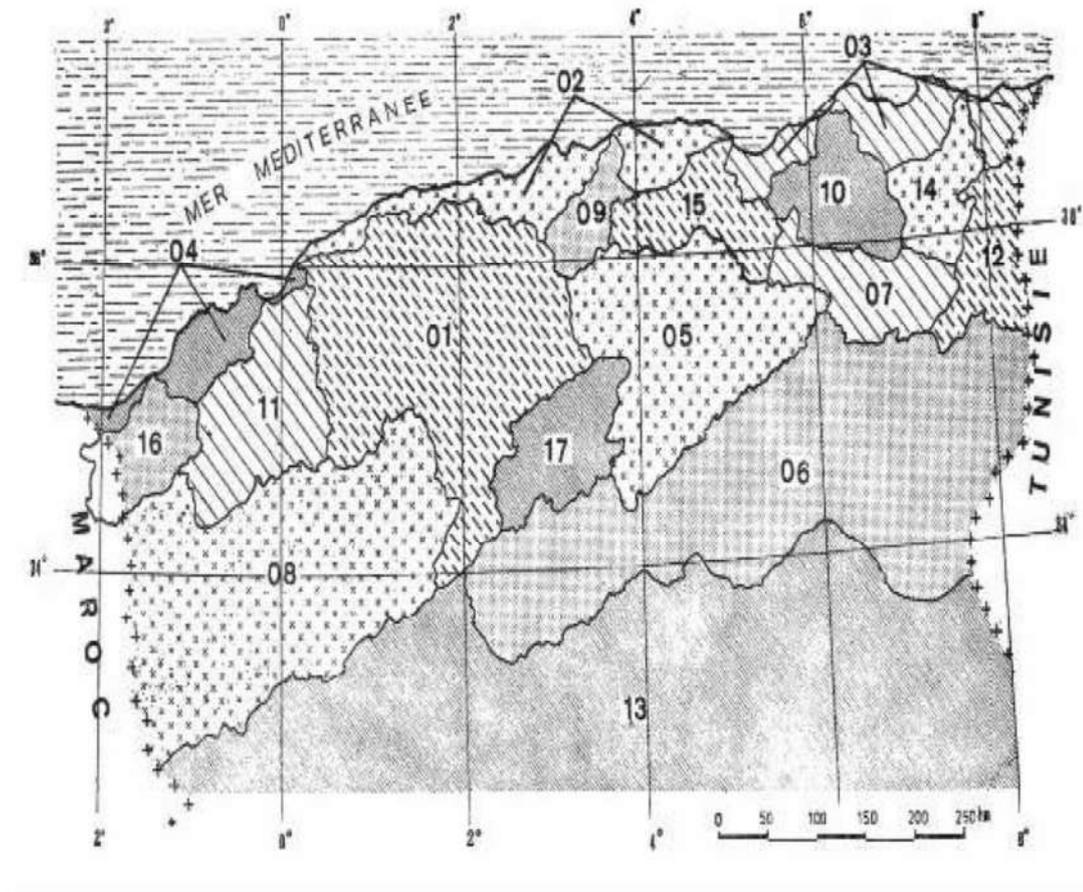
La vitesse moyenne annuelle des vents est 2.96 m.s<sup>-1</sup> avec un maximum de 4.05 m.s<sup>-1</sup> en avril et mai. Novembre est le mois le plus calme avec des vitesses de 1.94 m.s<sup>-1</sup>.

#### ➤ **Insolation**

L'insolation moyenne annuelle est de 279,09 h.an<sup>-1</sup>. Juillet est le mois le plus ensoleillé alors que décembre est le mois le plus nuageux.

### II.5.5- Bilan hydrique des chotts Merouane et Melghir

Les chotts Melghir et Merouane sont les plus grands lacs salés d'Algérie. Localisés au nord-est du Sahara septentrional, ils appartiennent au bassin hydrologique du chott Melghir, qui porte le numéro 06 (Figure 20) qui s'étend sur 68750 km<sup>2</sup> et à environ 300 km de la mer [112]. Ce bassin qui se trouve aux confins septentrionaux du plateau saharien se situe dans la zone de transition [113] entre le domaine atlasique et le domaine saharien (Figure 21).



01 CHELIFF	07 H. PLAINES CONSTANTINOISES	13 SAHARA
02 COTIERS ALGEROIS	08 H. PLAINES ORANAISES	14 SEYBOUSE
03 COTIERS CONSTANTINOIS	09 ISSER	15 SOUMMAM
04 COTIERS ORANAIS	10 KEBIR RHUMEL	16 TAFNA
05 CHOTT HODNA	11 MACTA	17 ZAHREZ
06 CHOTT MELGHIR	12 MEDJERDAH	

Figure 20 : Les bassins hydrologiques (versants) de l'Algérie du Nord [112]

### II.5.5.1- Bilan hydrique du chott Merouane

Le chott Merouane est l'exutoire de la nappe du Complexe Terminal, qui alimente le chott du nord, de l'ouest et du sud. L'hydrologie de ce chott a été décrite par Hacini et al. [114]. Il est alimenté par trois sources principales des eaux : les émanations souterraines du complexe terminal, le canal d'Oued Righ et les précipitations. Le volume annuel des eaux entrantes au Chott a été estimé par ERESS [102] à  $61,6 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ . Le canal d'Oued Righ (Figure 21) draine la vallée d'Oued Righ de 150 km de long, son apport annuel est estimé par le ministère des eaux à  $131,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ . La moyenne des précipitations annuelles totales, rapporté par la station météorologique de Touggourt, situé à 100 km au sud de Chott, est de 5,1 cm. Cette lame concerne une surface de 337700 hectares, soit un volume de pluie de  $4,9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ . Ainsi, le volume total annuel d'eau ajouté au Chott Merouane en 1994, est à  $198 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ . Ce volume est



### II.5.5.2- Bilan hydrique du chott Melghir

La zone de drainage de Chott Melghir compte 30 bassins versants. Il reçoit un total de 330 hm<sup>3</sup>/an des principaux oueds suivants (Figure 21).

- ✓ à l'Est : oued El Arab, principal oued de la zone, avec ses 5 affluents, et l'Oued El Haguef ;
- ✓ au Nord, les Oueds El Abiod et Biskra qui se jettent dans l'Oued Djeddi ;
- ✓ à l'Ouest, Oued Djeddi avec ses six (6) affluents.

Les volumes entrants au chott Melghir sont estimés par la formule de Deerey pour les principaux affluents du chott. Ils sont de l'ordre de 89.103 m<sup>3</sup>.an<sup>-1</sup>. Les précipitations moyennes annuelles sont de l'ordre de 70 mm. L'évapotranspiration potentielle se situe entre les courbes 2100 et 2200 mm. Le bilan hydrique pour une période de 30 ans (1976-2006) de la vallée d'Oued Souf, a enregistré un déficit moyen annuel estimé à 1057,79 mm [115].

L'étude récente [116] sur les apports des cours d'eau et la cartographie du bilan hydrologique des bassins de l'Algérie orientale, a fait ressortir que pour le cas du chott Melghir et durant la période allant de 1974 à 1994, la moyenne des précipitations a été de 300 mm. Ces pluies sont drainées par les Oued El Arab et Khanget Sidi Nadji. Par ailleurs, l'évapotranspiration mesurée a été de 288 mm. La part des écoulements est de 11 mm seulement. Cela traduit la pauvre alimentation du chott par les eaux de surface. Comment expliquer alors les grands volumes de saumures qui se trouvent dans ce vaste lac éphémère depuis des millénaires ? L'écart des résultats entre ces deux études recommande la réalisation de nouveaux travaux à même de déterminer avec exactitude les différents facteurs du bilan hydrique de cet intéressant chott.

### II.5.6- Géomorphologie des chotts Merouane et Melghir

B. Boumaraf et all [117] ont réalisé des levés géomorphologiques de la région de l'Oued Righ. Les principaux ensembles paysagiques de la vallée sont présentés sur la figure 22. Il s'agit de la sabkha (niveau 0), des chotts (niveau 1), des glacis (niveaux 2 et 3), et des formations tabulaires (niveau 4).

#### ➤ Sabkha ou niveau '0'

Ce niveau correspond à la cuvette actuelle de décantation avec des sols pseudogley. D'une topographie remarquablement plane (altitude varie de -10 à -35m) il est recouvert de salant blanc caractéristique, sans végétation. Il est caractérisé par un tapis de cristaux salins blanchâtre, de types sulfatés et chlorurés

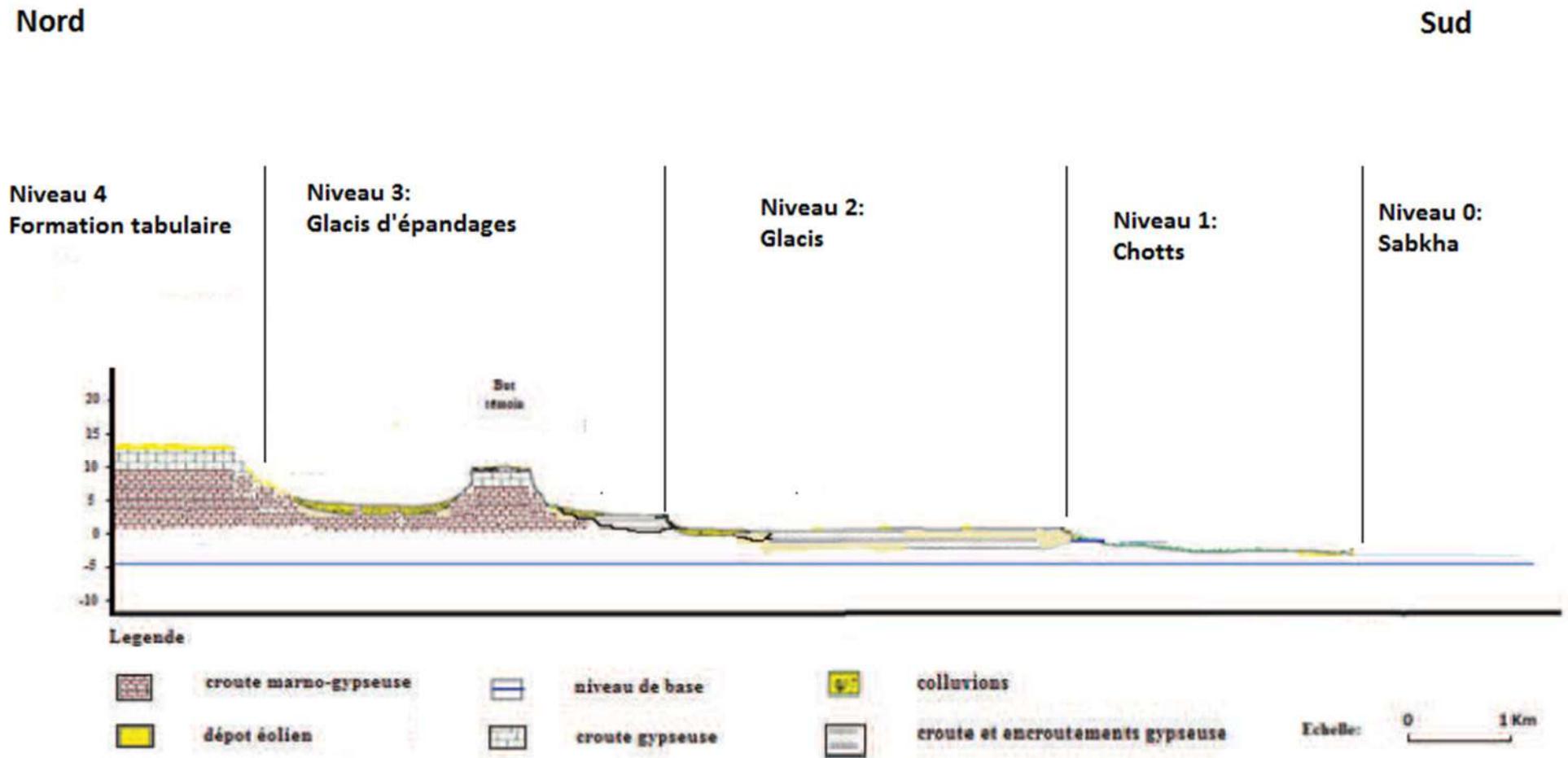


Figure 22 : Géomorphologie de la vallée de l'Oued Righ au voisinage des chotts [117].

➤ **Le chott ou niveau '1'**

Perceptible par un passage vers un seuil plus haut, avec une transition parfois peu évidente, une concavité extrêmement courte, et où des plantes halophytes deviennent plus nombreuses. Poussées dans les limons saturés par les sels, elles marquent le passage au chott. Ce niveau est caractérisé par des sols limono-sableux à argileux. C'est la frange des grands chotts.

➤ **Glacis ou niveau '2'**

Ce niveau se présente comme un immense glacis, à pente très faible. Les sols sont à accumulation gypseuses. Il se distingue par des encroutements gypseux à des profondeurs variables. Envahis par les nebkas qui se trouvent là car les conditions favorables à leur formation vu la proximité de la nappe phréatique, elles lui confèrent au paysage général à aspect bosselé.

➤ **Glacis d'épandage ou niveau '3'**

Ce sont des glacis d'épandages définis par des surfaces inclinées. Une pente variable de 5% à 15% vers l'aval, avec une extension spatiale réduite, et très variable par rapport au précédent niveau. Le piémont devient légèrement concave offrant l'aspect d'une formation perchée. Le réseau hydrographique est plus prononcé à l'amont par des ravines profondes de 20 à 40cm, et vers l'aval de rares rigoles. En surface, on y observe de façon très régulière, d'épaisses croûtes gypseuses, vraisemblablement d'époque villafranchienne développée sur des matériaux miopliocène.

➤ **Formation tabulaire ou niveau '4'**

Ce niveau est représenté par un immense glacis, dominant la partie septentrionale de la vallée par un abrupte décamétriques. Ces formations présentent en haut des croûtes à pellicules rubanées, constituées d'amas friables et des nodules collés à une couche plus dure gypso-calcaire. A sa base un substrat consolidé marneux. Les croûtes et encroutement, à structure vitreuse épousent la topographie. On observe en surface des débris en brèches de dimensions variables. Recouvert par un voile sableux et d'une faible couverture végétale composée de xérophytes atteignant rarement les 50 cm. Ce niveau porte quelques traces d'écoulement réduites à des ravineaux de quelques dizaines de centimètres.

## II.6- Les Chotts Ain Beida et Baghdad

### II.6.1- Situation géographique et appartenance administrative

Le chott Ain Beida est situé dans la cuvette de Ouargla alors que celui de Baghdad est situé dans la région de Hadjira au nord de la cuvette de Ouargla (Figure 23). Le chott de Ain Beida est limité par la longitude  $5^{\circ}21'36''$  et  $5^{\circ}22'48''$  Est et la latitude  $31^{\circ}57'00''$  et  $31^{\circ}58'30''$  Nord. Son altitude moyenne est de l'ordre de 128 m. Il est presque entièrement entouré par la palmeraie de Ain Beida, à l'exception du côté Nord-Ouest où il est limité par la sabkhat de Bamendil. Ce chott, à proximité d'un grand centre urbain de 900000 habitants, est traversé par le réseau du drainage des eaux vers l'extérieur de la cuvette et le réseau routier.

Le Chott Baghdad est une dépression orientée NE-SW. Les coordonnées géographiques du au centre du chott sont  $32^{\circ}41'16.00''\text{N}$  et  $5^{\circ}37'40.00''\text{E}$ . Son altitude est de 88m. Il est situé voisinage de la ville d'El Hadjira distante de 100 Km du chef-lieu de la wilaya de Ouargla (Figure 23). La végétation y est absente. Toutefois, une timide steppe le délimite nettement du reste de la région, traduisant peut-être un changement des caractères pédologiques par rapport aux terrains qui l'entourent.

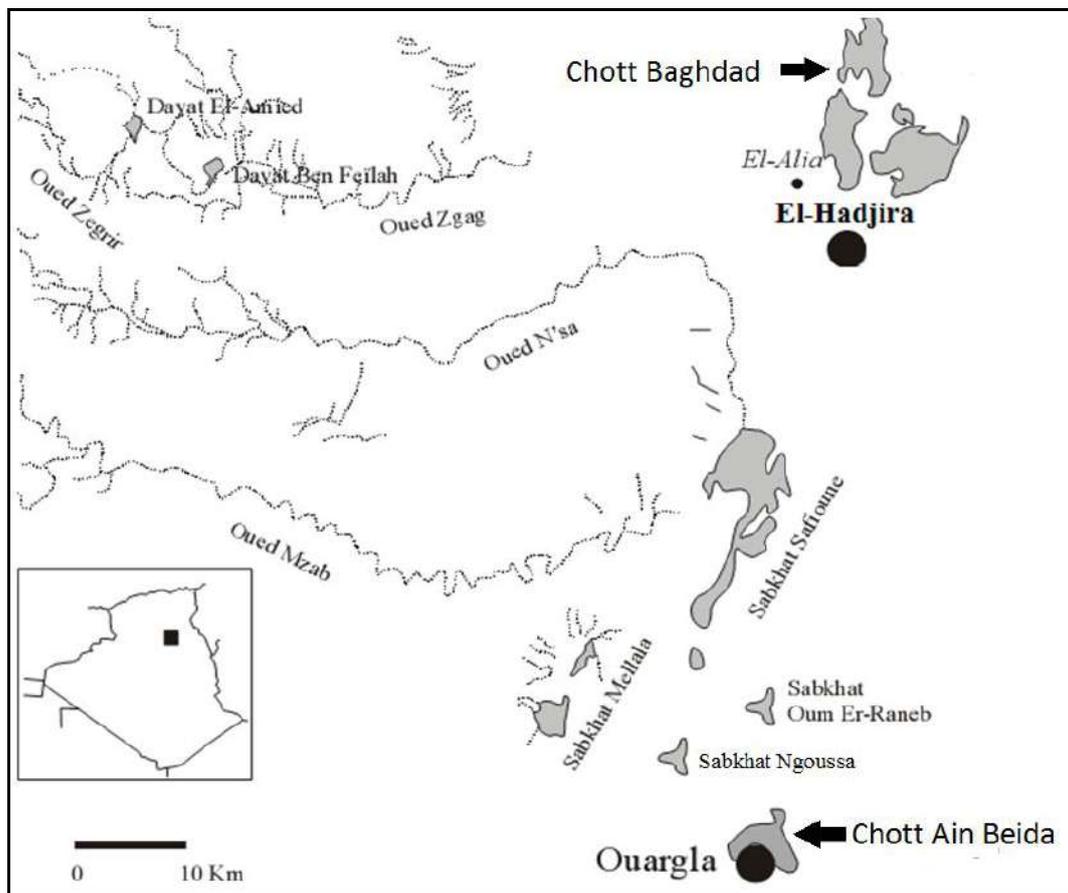


Figure 23 : Situation des chotts Ain Beida et Baghdad [118], modifiée.

## II.6.2- Géologie locale des chotts Ain Beida et Baghdad

### II.6.2.1- Lithostratigraphie des chotts Ain Beida et Baghdad

Les chotts Ain Beida et Baghdad appartiennent à la cuvette de Ouargla. D'après G. Busson, 1967, les affleurements géologiques à Ouargla et ses environs sont le Quaternaire indifférencié (q) et dunes (D), le Pliocène ou Quaternaire ancien (qp), le Miocène ou Pliocène (mp) et plus loin vers le Sud-ouest le Sénonien et Eocène indistinguables (Figure 24).

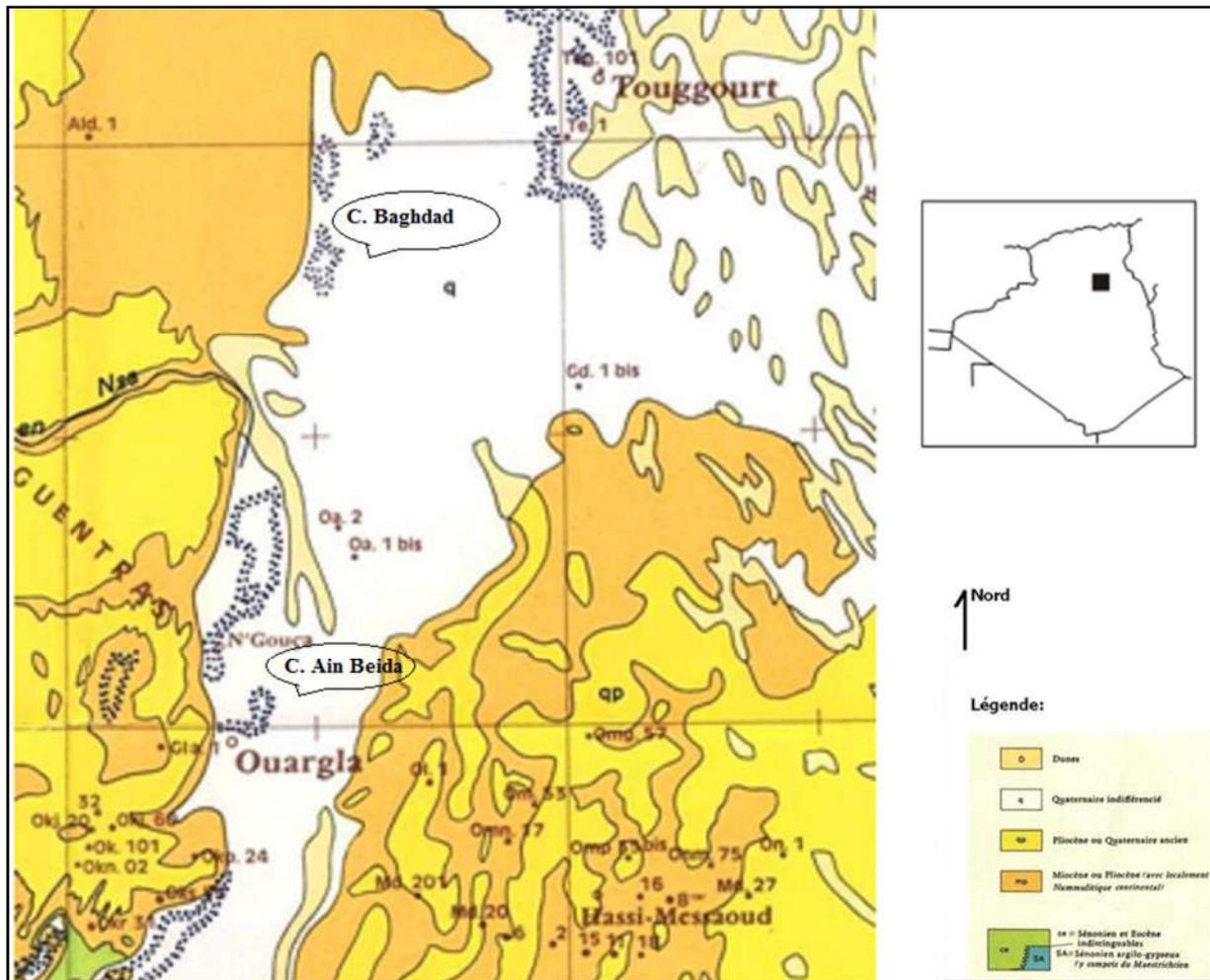


Figure 24: Extrait de la carte géologique du bassin mésozoïque du Sahara Algéro-tunisien [96], modifiée (Échelle non respectée).

A partir des données de forages pétroliers et hydrauliques, la colonne lithostratigraphique des formations traversées au niveau de cette région ont été établie par les compagnies pétrolières. Coupe lithostratigraphique type du Bassin de l'Oued Mya et Amguid est présentée sur la figure (Figure 25).

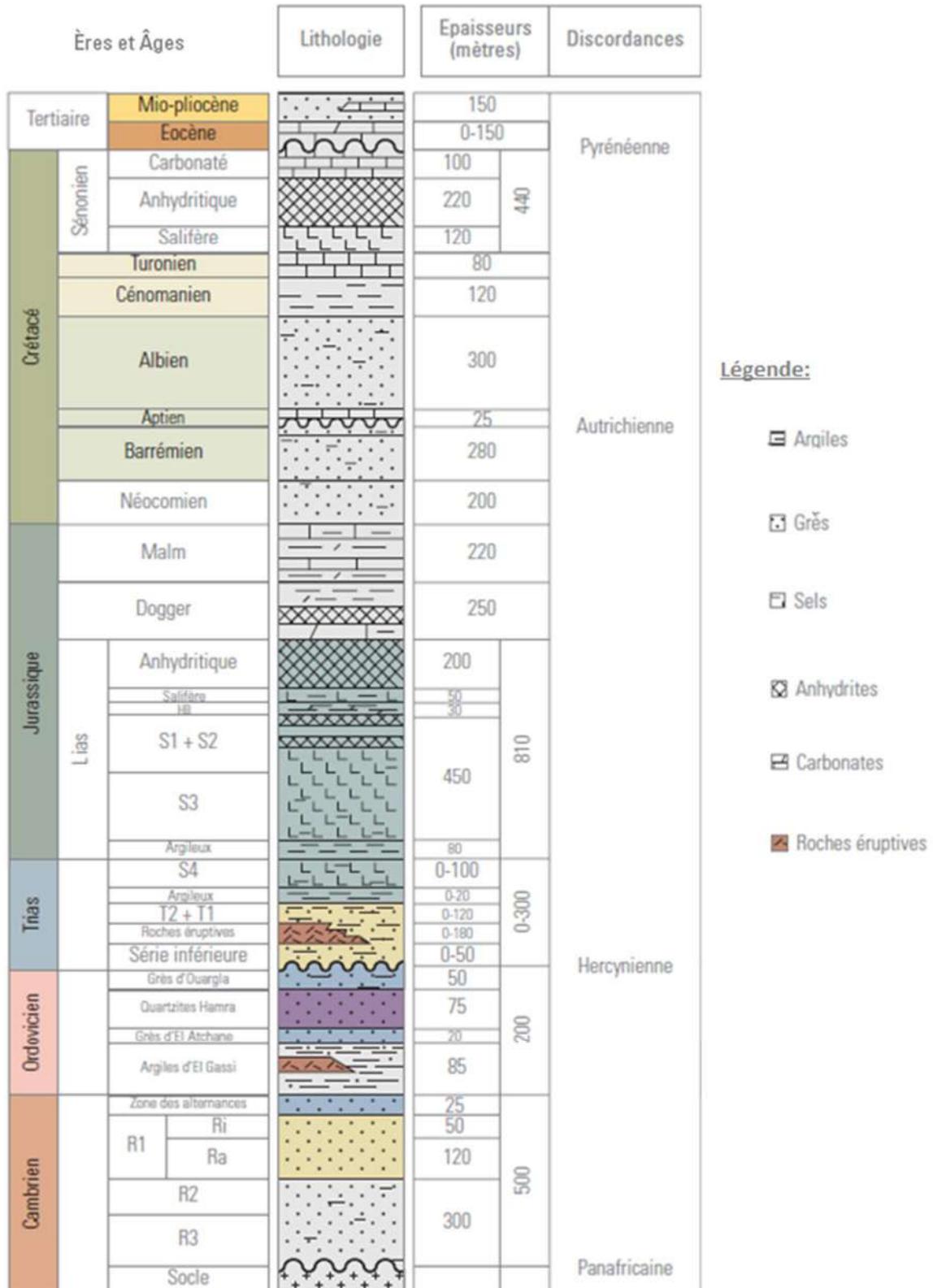


Figure 25 : Coupe lithostratigraphique type du bassin de l'Oued Mya et Amguid [109]

Les terrains mio-plio-quaternaires sont détaillés ci-après.

### ➤ **Mio-Pliocène**

Il correspond au Continental Terminal. C'est un puissant ensemble de sables et d'argiles qui s'étend sur tout le Sahara et qui repose en discordance sur le Sénonien et l'Eocène. On distingue quatre niveaux différents dans le Mio-Pliocène à Ouargla.

- ↪ Premier niveau : Basal, représenté par un dépôt argileux, peu épais, qui repose sur le Sénonien et l'Eocène dans la partie centrale de la cuvette suivant une bande Nord-Sud.
- ↪ Deuxième niveau : C'est un dépôt grés-sableux devenant argileux vers le sommet, c'est le niveau le plus épais et forme le principal horizon aquifère du Mio-Pliocène.
- ↪ Troisième niveau : n'apparaissant que dans certains endroits, ce niveau est caractérisé par des sédiments argilo-sableux.
- ↪ Quatrième niveau : C'est le deuxième niveau sableux du Mio-Pliocène. Il est très épais dans la zone des chotts où il affleure sur de grandes surfaces. Il est reconnu par une croûte de calcaire gréseux (croûte des Hamadas).

### ➤ **Quaternaire**

Les sondages superficiels effectués dans différentes localités de la cuvette de Ouargla ont rencontré les ensembles suivants :

- **Sur le plateau**, le sol est constitué de sédiments exclusivement détritiques, hérités de l'altération du Mio-Pliocène (grès et sable rouge). C'est le sol le plus pauvre en gypse de la région. Entre 25 cm et 75 cm, ce sol sableux contient du gravier.
- **Sur les chotts et les terrains intermédiaires**, l'horizon de surface est une croûte blanchâtre, parfois polygonale, gypseuse. Elle est couverte par des voiles de sable éolien gypso-siliceux et de sebkhas, associé à une végétation gypso-halophiles. De 15 cm à 20 cm d'épaisseur, on trouve un encroûtement gypseux, jaune rougeâtre, très clair, pulvérulent et homogène. Plus bas, un encroûtement gypseux, induré de 40 cm d'épaisseur, suivi d'un tuf à teneur de gypse décroissante.
- **Les Sebkhas**, sont caractérisées par des croûtes salines qui reposent sur des matériaux limono-sableux.
- **Les dunes**, sont formées de sable éolien d'origine gréseuse provenant de Hamada Mio-Pliocène qui se trouve dans les talwegs, sur les bordures des Sebkhas et sur les versants rocheux.

### II.6.3- Hydrogéologie locale des chotts Ain Beida et Baghdad

Au niveau de Ouargla, les aquifères utilisables à des fins urbaines et agricoles, sont illustrés sur le tableau (Tableau 5). De bas en haut, on distingue :

- ✓ La nappe dite de L'Albien dans les grès et argiles sableuses du CI ;
- ✓ La nappe des calcaires au niveau du Sénono-Eocène ;
- ✓ La nappe des sables dans les dépôts détritiques du Mio-Piocène;
- ✓ La nappe libre (phréatique) contenue par les sables fins argileux et gypseux du Quaternaire.

Chronostratigraphie	Unités hydrogéologiques		Prof	Lithostratigraphie	Lithologie
Quaternaire	Nappe phréatique		20m		
Tertiaire	Nappe du Complexe Terminal	Nappe des sables	120m	Mio-Pliocène	
		Impermeable		Eocène évaporitique	
		Nappe des calcaires (Sénono-Eocène)	520m	Eocène carbonaté	
		Impermeable	700m	Sénonien lagunaire	
Secondaire	Crétacé	Nappe du turonien	1100m	Turonien	
		Impermeable		Cénomaniens	
		Nappe du Continental Intercalaire	2000m	Vraconien	
		Nappe de l'Albien		Albien Aptien Barrémien	

Tableau 5 : Aquifères du CI et CT à Ouargla [119]

#### II.6.3.1- La nappe de l'Albien

Elle est constituée de grès fins, gris, à ciment argileux, parfois dolomitiques, avec intercalation de marnes dolomitiques et d'argiles sableuses. Elle est rencontrée à une profondeur allant de 1100 m à 1400 m, avec une épaisseur utile d'environ 640 m. cette nappe jaillissante est exploitée par des forages destinés à l'alimentation en eau potable.

#### II.6.3.2- La nappe du Sénono-Eocène

Elle se situe entre 120 m et 520 m de profondeur. Formée de calcaires poreux à silex très coquilliers, gris jaunâtre, à intercalations de marnes blanches et dolomitiques, ses eaux sont également exploitées essentiellement pour l'alimentation en eau potable.

#### II.6.3.3- La nappe des sables du Mio-Pliocène

Cette nappe est constituée de sables fins à grossiers, parfois graveleux, à intercalation de calcaires blanc, tendres et de marnes sableuses, d'argiles sableuses rose et passées de grès et de

gypses. Elle est située à une profondeur allant de 20 m à 100 m. Son exploitation remonte à longtemps par des puits traditionnels. Actuellement, elle est exploitée pour l'irrigation des palmeraies et des cultures sus-jacentes par le biais de plusieurs centaines de forages.

#### **II.6.3.4- La nappe superficielle ou phréatique**

Omniprésente à l'échelle de la région, son épaisseur varie de 1 m à 8 m. Sa frange capillaire surgit souvent à la surface du sol sous forme de chotts. Elle est relativement profonde au niveau des hautes altitudes (Ergs), et moins profonde à proximité des palmeraies irriguées. Le sens de l'écoulement principal des eaux de la nappe phréatique suit celui de la nappe du Complexe Terminal, c'est à dire du Sud vers le Nord [120].

Les eaux de rejets urbains et agricoles (palmeraies) maintiennent des niveaux piézométriques très élevées par rapport à la topographie, se traduisant par une remontée de la nappe en surface. La lithologie des formations qui la constituent est connue grâce aux sondages (piézomètres), de 6 m à 10 m de profondeurs, qui la traversent. Au Sud de Ouargla la nappe est constituée de sable fin à moyen, rarement grossier, argileux. Vers le Nord, N'Goussa et Sebkhet Safioune, les sables sont riches en gypse et deviennent dominants à Sebkhet Safioune.

La continuité lithologique entre les sables mio-pliocènes et quaternaires suggère que les deux formations constituent pratiquement le même aquifère [121].

#### **II.6.3.5- Bilan hydrique de la nappe superficielle**

La présente étude traite des eaux libres du chott de Ain El Beida qui sont en relation directe avec la nappe phréatique. Le bilan hydrique est un des éléments clé de raisonnement pour la compréhension du cycle géochimique de ces eaux. C'est pour cela qu'on va présenter la synthèse des résultats des études récentes du bilan hydrique de cette nappe.

Il s'agit d'une évaluation de débits d'alimentation et d'exhaure de la nappe superficielle. Il a été établi par le bureau d'Etudes Lausannoises B&G (Bonnard & Gardel) en 2004 [115]. Les débits d'alimentation à l'échelle de l'agglomération de Ouargla, sont de l'ordre de 31760000 m<sup>3</sup>/an. Ce sont les écoulements naturels, les précipitations et les débits produits à partir des forages du CI et du CT. Les débits d'exhaure sont évalués à 31708800 m<sup>3</sup>/an. Il s'agit des eaux d'assainissement, urbaines et agricoles, vers l'exutoire d'Oum Erraneb, de l'évapotranspiration des végétaux, de l'évaporation à l'air libre dans la Sebkha et le Chott et de l'écoulement naturel des eaux de la nappe vers le Nord. Dans les agglomérations, les palmeraies et les sebkhas, L'eau

se trouve proche de la surface du sol. Elle est exprimée par le solde positif de la réserve ( $\Delta Q$ ) de 51 200 m<sup>3</sup>/an [115].

## II.6.4- Climatologie des chotts Ain Beida et Baghdad

La région de Ouargla, où sont situés les chotts Ain Baida et Baghdad, mais aussi ceux de Bannedit, Ngoussa et Sefioune, évolue dans des conditions climatiques extrêmes [122]. Elle appartient à l'étage bioclimatique saharien à hiver doux, elle est caractérisée par une sécheresse presque permanente et une très forte aridité. L'analyse des données climatiques de la station météorologiques de Ain Beida, qui couvrent une période de 28 ans, fournie par l'O.N.M de Ouargla, nous a permis de caractériser le climat de Ouargla et de décrire chacun de ses composants.

### ➤ La température

Au cours de trois dernières décennies, la température moyenne annuelle est de 23,82°C avec un maximum en juillet de 35,49°C, et un minimum en janvier de 11,87°C.

### ➤ Les précipitations

Elles sont rares et irrégulières d'un mois à un autre et à travers les années. Les pluies tombent essentiellement au printemps et en automne avec un maximum en novembre de 9,48 mm après une période sèche du mois d'avril à août. Les précipitations moyennes annuelles sont de l'ordre de 38.78 mm.

### ➤ L'humidité relative de l'air

A Ouargla, l'humidité relative n'est pas faible, sa moyenne annuelle est de 41,26%. Elle décroît de janvier avec 62.38% à 24.69% en juillet, puis elle croît pour revenir à sa valeur initiale en décembre. Elle est influencée par les températures ; le vent ne semble l'affecter. Les hivers sont humides par rapport au climat désertiques (>60%).

### ➤ L'évaporation

Dans la cuvette de Ouargla, la moyenne de l'évaporation est de 3228.49 mm.an<sup>-1</sup> avec un minimum de 90,89 mm en janvier et un maximum de 453,36 mm en juin.

### ➤ Les vents

Le vent souffle pendant toute l'année avec des vitesses variables allant de 3,39 m.s<sup>-1</sup> en janvier à 5,94 m/s en juin. Des rafales exceptionnelles sont signalées en mars.

### ➤ L'insolation

La durée moyenne annuelle de l'insolation est de 3186,90 h/an. Le maximum (342,21 heures) est en en juillet et le minimum (219,31 heures) en février.

### II.6.5- Géomorphologie des chotts Ain Beida et Baghdad

Les principaux ensembles paysagiques (Figure 26) de la cuvette de Ouargla [123] sont les hamadas, les glacis, les sebkhas et chotts, et les dunes de sable. Le relief de Ouargla est constitué de roches sédimentaires et des alluvions et colluvions issus de ces dernières [96].

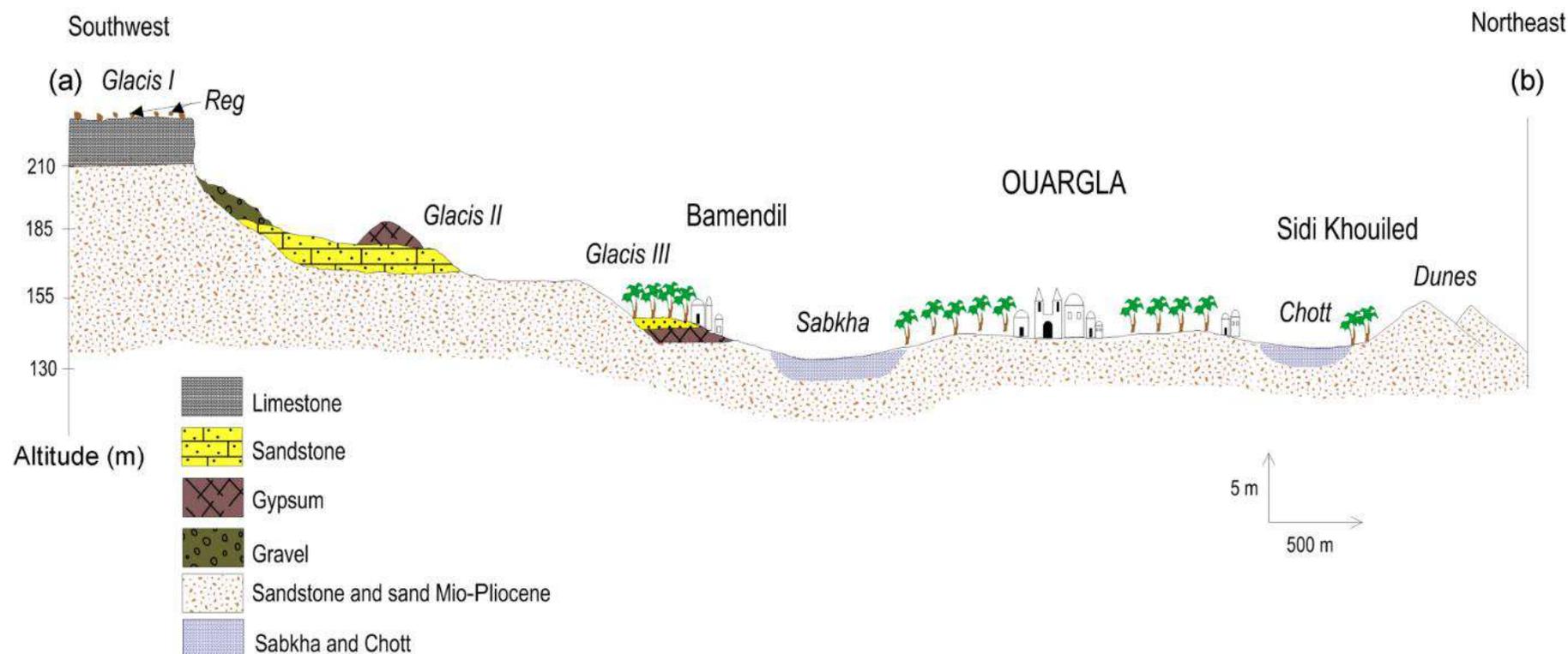


Figure 26 : Géomorphologie schématique Ouest-Est de la cuvette de Ouargla [123]

➤ **Les plateaux ou hamadas**

A l'ouest de Ouargla, la vallée d'Oued Mya est bordée par le plateau de la Hamada Pliocène de 200 à 250m d'altitude à faible pendage dans la direction Est. Sa fin est marquée par la dépression ovale de la sebkha Mellala (30 Km de long, de 6 à 10 11 Km de large, 80 à 90 m de profondeur). Fortement érodée, elle nous offre un beau paysage de buttes témoins (Goures).

➤ **Les glacis**

Le versant Ouest de la cuvette, présente quatre niveaux étagés de glacis. Le plus ancien est marqué par une couverture très caractéristique formée d'une croûte gypso-calcaire, épaisse de 1,5 m; son altitude s'abaisse de 225m à l'Ouest, à 200m à l'Est. Le deuxième glacis, à une altitude de 180m, est caractérisé par l'affleurement du substrat gréseux de Mio-Pliocène. Le troisième à 160m d'altitude est souvent recouvert de sable et de graviers gréseux plus ou moins encrustés de gypse. Ce dernier a été fortement démantelé par le dernier glacis qui est à 140m d'altitude sur lequel sont installées quelques palmerais de Ba-Mendil [103].

➤ **Les chotts et les sebkhas**

Installés dans les plus basses altitudes, ils sont constitués de sols gypseux en surface et forment des grandes zones d'épandage de matériel alluvial, sableux le plus souvent. Les grands chotts se trouvent dans le Sahara septentrional, particulièrement dans le Bas-Sahara, où ils s'allongent dans de larges vallées fossiles (Oued Rhir, souf, mya, igharghar).

➤ **Dunes**

Ce sont de dépôts actuels constitués des sables éoliens d'origine gréseuse issus de la Hamada mio-pliocène. Ils occupent les talwegs, les bordures des sebkhas et les versants rocheux.

DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET  
METHODES  
TROISIEME CHAPITRE : MATERIEL ET METHODES

## DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES

### TROISIEME CHAPITRE : MATERIEL ET METHODES

### III- Matériel et méthodes

#### III.1- Introduction

Pour étudier la géochimie et le potentiel minier en Lithium des chotts sud-algériens, nous avons choisi d'abord les chotts les plus vastes, à savoir les chotts Merouane et Melghir, donc économiquement les plus indiqués en raison des réserves en places et des volumes de saumures éventuellement à exploiter. D'autre part, le chott Merouane a déjà fait l'objet d'une étude géochimique qui a concerné les ions majeurs et les éléments trace [6]. Ce qui rend l'étude du chott voisin (Melghir) plus abordable avec les connaissances déjà acquises et la focalisation sur le lithium pour le chott Merouane. La disponibilité de beaucoup de données des chotts de la cuvette de Ouargla a été aussi la raison de les inclure dans cette recherche préliminaire du lithium, spécialement les chotts Ain Beida et Baghdad. Les saumures du chott Ain Beida ont montré un comportement géochimique anormal [122], alors que le chott Baghdad a montré un intérêt en termes de sels sodiques, potassiques et sulfatés [124].

#### III.2- Matériel

##### III.2.1- Saumures et stations d'observation

Les positions des stations d'observation (Figure 27) ont été choisies sur les critères suivants :

- L'accessibilité qui est en réalité une vraie contrainte ;
- La distribution spatiale de manière à représenter fidèlement les chotts étudiés ;
- La localisation du réseau hydrographique actuel pour le suivi d'amont en aval.

L'observation et l'échantillonnage se sont déroulés comme suit :

- Pour le chott Melghir, l'observation s'est étalée de janvier 2014 à juin 2014, avec une autre campagne d'échantillonnage en février 2017.
- Pour le chott Merouane, l'observation a été faite de novembre 2015 à mai 2016 et une campagne d'échantillonnage en février 2017.
- Pour le chott Ain Beida, les données de 2011 ont été reconduites avec un prélèvement en février 2017.
- Pour le chott Baghdad, un échantillon de 5 L a été prélevé en janvier 2015 et un autre prélèvement a été fait en février 2017.

- Un prélèvement a concerné tous les chotts de la cuvette de Ouragla, de la région de Hadjira et de la vallée d'Oued Righ en février 2017.

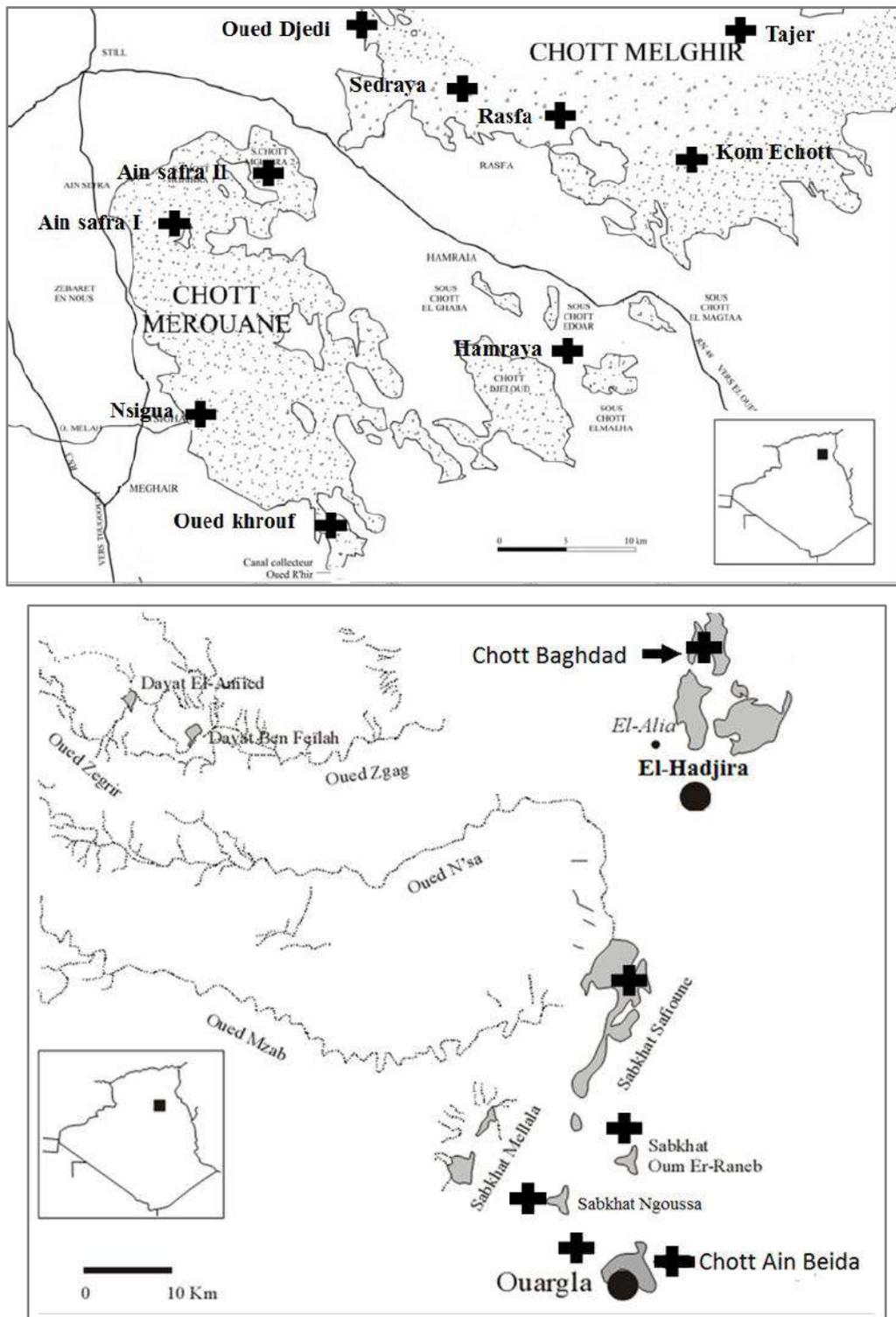


Figure 27 : Carte de position des stations de prélèvement Cuvette de Ouargla, région d'El Hadjira et les chotts Merouane et Melghir.

A chaque échantillonnage de saumures, les mesures physico-chimiques, à savoir, le pH, la température, la TDS, ont été effectuées in situ. Les porte-échantillons sont des bouteilles en plastique, d'un et demi (1,5) litres de volume. Elles sont rincées trois fois avec de l'eau distillée et une fois avec les saumures du chott avant les prélèvements. Les échantillons ainsi prélevés sont stockés à l'abri de la lumière et à une température de 6°C. Cinquante-cinq (55) échantillons ont été prélevés à partir de 23 stations pour l'étude géochimique des saumures concernées. Deux grands volumes ont été utilisés pour l'évaporation isotherme des meilleures saumures en termes de la teneur en lithium.

### III.2.2- Instrument de mesure in situ

Les mesures physico-chimiques ont été effectuées à l'aide du pH-mètre de type WTW (Figure 28), pH 3L5i, d'une précision du centième (0,01) pour le pH et du dixième (0,1) pour la température. La conductivité électrique a été mesurée à l'aide d'un conductimètre de type WTW (Figure 29), Cond 3L5i, d'une précision du dixième de micro siemens par centimètre ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Cet appareil permet de mesurer la salinité.



Figure 28: pH mètre



Figure 29 : Conductimètre

### III.2.3- L'évaporation isotherme

#### III.2.3.1- Principe

Le procédé de l'évaporation isotherme consiste à évaporer la saumure à une température constante (dans notre cas : 35°C) et à la pression atmosphérique. La composition des sels qui précipitent et des solutions saturées en équilibre est déterminée au fur et à mesure de l'évolution de la saumure au cours du temps. Les mesures de la densité des solutions sursaturées serviront

par la suite de repère pour différencier les différentes étapes de l'évaporation. L'organigramme suivant (figure 30) schématise le procédé utilisé.

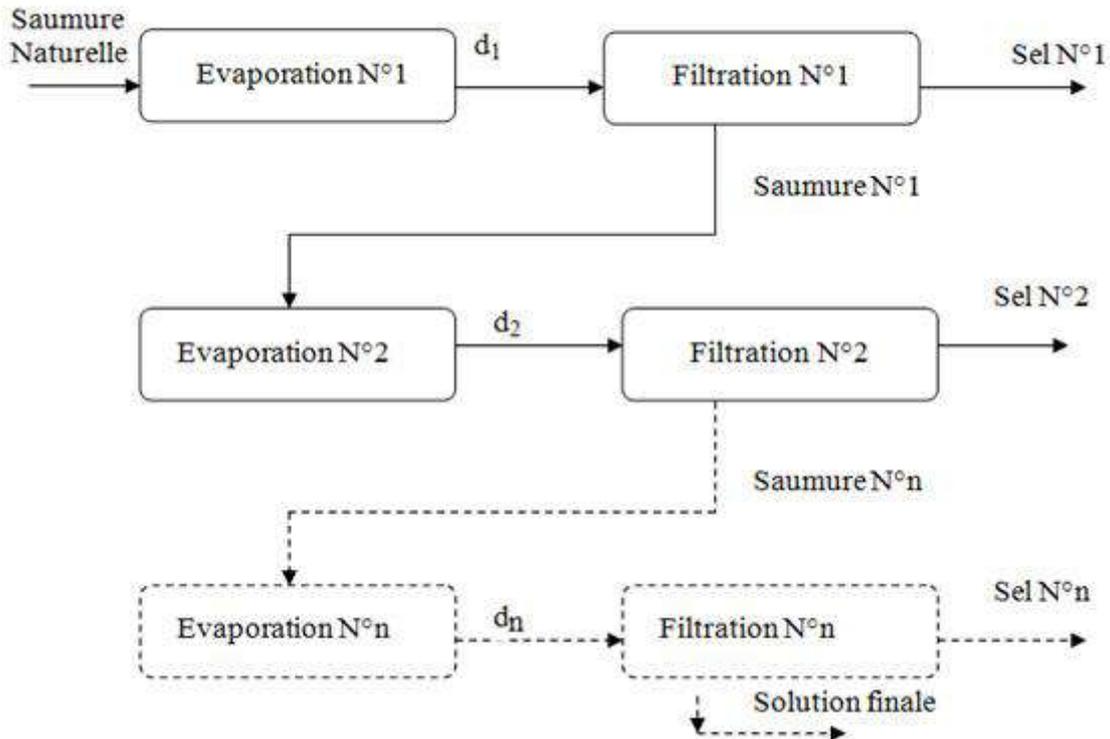


Figure 30 : Synoptique de l'évaporation isotherme, isobare d'une saumure [125]

### III.2.3.2- Déroulement de l'expérience

Un volume de 4 litres, de la saumure naturelle de Chott Baghdad, a été placé dans un cristalliseur en verre dans un bain thermostaté, fixé à la température 35°C et sous la pression atmosphérique (figure 31).

L'évolution de la densité, de la composition ionique de la phase liquide ainsi que la nature des sels déposés, au cours de l'évaporation, sont suivies systématiquement. En effet, après la séparation des phases formées, par filtration, les phases solides sont caractérisées par des analyses chimiques et diffraction de RX alors que les phases liquides sont caractérisées par des analyses chimiques et par mesure de la densité, du pH et de la conductivité. La masse d'eau évaporée est aussi suivie au cours de l'évolution de la saumure.

Les opérations qui l'accompagnent sont les suivantes :

- ✓ Séparation de la phase liquide du reste solide (en équilibre) par filtration.
- ✓ Mesure de la densité, de la conductivité et du pH de la solution.
- ✓ Pesée de la phase solide et du filtrat et mesure du volume du filtrat.



Figure 31 : Dispositif expérimental utilisé pour l'évaporation isotherme de la saumure naturelle du chott Baghdad : Bain thermostaté, cristallisateur, thermomètre et ventilateur.

La phase solide, généralement imbibée de solution, est essorée par égouttage, broyée sommairement puis séchée le mieux possible de l'eau mère sur papier filtre. Ces précautions sont nécessaires pour éviter toute transformation des sels présents. Deux grammes (2g) du solide obtenu sont dissous dans 100 ml d'eau ultrapure afin de faire les analyses chimiques des ions présents dans ce solide. Le reste de la partie solide est broyé pour servir à l'identification par diffraction des rayons X.

### III.3- Méthodes

#### III.3.1- Etude géochimique et étude de l'évaporation isotherme à 35°

La méthodologie consiste en l'étude géochimique des chotts étudiés par le biais des analyses chimiques des saumures prélevées et les mesures physico-chimiques effectuées sur site, d'une part ; d'autre part le suivi de l'évolution des teneurs en lithium et des ions majeurs au cours des évaporations isothermes réelles et simulées effectuées sur les saumures de chaque chott. La saumure du chott Baghdad a été la saumure pilote de l'évaporation isotherme réelle. L'évaporation isotherme simulée avec le logiciel Phreeqc a donné, sensiblement, les mêmes résultats. Ce qui nous a amené à simuler l'évaporation isotherme pour les saumures des autres chotts. Les méthodes d'analyses utilisées pour les saumures et les solides sont présentées ci-dessous.

### III.3.2- Méthodes d'analyses des saumures et des phases liquides de l'évaporation isotherme

Les paramètres physico-chimiques mesurés sont : la conductivité électrique (CE), la densité ( $\rho$ ), la salinité totale (TDS) et le pH ; les analyses chimiques sont les concentrations des ions majeurs qui sont : le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium, les carbonates, les bicarbonates, les chlorures et les sulfates ; et l'élément trace recherché qu'est le lithium. Toutes ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de la Géologie du Sahara, Université de Ouargla.

#### III.3.2.1- Paramètres physico-chimiques

- **La densité**

La densité de la saumure a été mesurée à l'aide d'une balance analytique précise. Il s'agit du quotient de la masse mesurée de 15 ml de saumure sur 15. La précision des mesures est de quatre chiffres significatifs.

- **La TDS et la conductivité**

Les deux paramètres ont été mesurés à l'aide d'un conductimètre de paillasse.

- **Le pH**

Il a été mesuré avec un pH-mètre de type WTW, pH 3L5i.

#### III.3.2.2- Analyses chimiques (dosage des ions majeurs)

Toutes les analyses chimiques ont été faites après filtration des échantillons. La plupart des ions majeurs ont nécessité de fortes dilutions qui ont atteint parfois les 25000 fois. Les différentes méthodes utilisées sont les suivantes.

- **La gravimétrie**

Les ions sulfates sont déterminés par gravimétrie [126, 127,128] qui consiste à précipiter, en milieu acide et à chaud, l'ion sulfate par l'ion baryum. La teneur en sulfate est déterminée en mesurant la masse du précipité de sulfate de baryum formé, préalablement séché à l'étuve.

- **Le dosage complexométrique**

La complexométrie est une méthode de dosage volumétrique précise. Elle permet de titrer essentiellement les cations métalliques comme  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  [126]. Le complexant le plus utilisé comme réactif est l'éthylène diamine tétraacétique (EDTA). Dans notre cas, le dosage de  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  se fait en deux étapes. On dose d'abord la totalité des cations métalliques ( $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ ).

Puis, on masque le  $Mg^{2+}$ , pour doser le  $Ca^{2+}$  uniquement. La différence entre les volumes d'équivalence d'EDTA des deux étapes permet de déterminer la concentration en  $Mg^{2+}$ .

### ▪ La potentiometrie

La potentiométrie est une méthode analytique qui permet de relier une mesure de potentiel d'électrode à une activité d'espèce en solution. On parle de dosage potentiométrique lorsque cette méthode est utilisée pour la détermination d'une concentration fondée sur l'exploitation de la relation de Nernst reliant le potentiel d'une électrode à l'activité de l'espèce en solution [129]. Dans notre cas, cette méthode a été utilisée pour doser les chlorures. L'évolution du potentiel d'une électrode d'argent en ajoutant à la solution l'ion  $Ag^+$  (l'oxydant de couple  $(Ag^+/Ag)$ ). Ainsi, le potentiel mesuré correspond à l'équation de Nernst du couple  $(Ag^+/Ag)$ :  $E = E_0 + 0,06 \log [Ag^+]$  [129]. Cet ajout d'ions  $Ag^+$ , sous forme d'une solution d' $AgNO_3$ , précipite le chlorure d'argent. La concentration en  $Cl^-$  est par la suite déduite en se référant à la réaction de précipitation avec  $Ag^+$  et en appliquant la relation d'équivalence suivante:

$$C_{Cl} \cdot V_0 = C_{Ag} \cdot V_{\text{éq}}$$

Avec :

$C_{Cl}$  : concentration du chlore,  $C_{Ag}$  : concentration d'argent,

$V_0$  : volume de l'échantillon,  $V_{\text{éq}}$ : volume d'équivalence

Les concentrations en  $Cl^-$  sont données à l'aide d'un appareil Titrino DMS 716 de marque  $\Omega$  Metrohm (figure 32).



Figure 32 : Potentiomètre Titrino 716 Metrohm.

### ▪ La spectrométrie d'émission atomique à flamme

L'intensité lumineuse  $I$  émise dépend de la fraction  $F$  d'atomes excités qui retournent à leur état fondamental. Or la fraction  $F$  est proportionnelle au nombre total d'atomes excités  $N$ . Comme

ce dernier est à son tour proportionnel à la concentration  $C$  d'atomes dans la flamme, on peut alors déduire que l'intensité lumineuse  $I$  est proportionnelle à la concentration, selon la formule suivante :  $I = K \cdot C$ . Cette formule n'est valable qu'aux faibles concentrations où le phénomène d'auto absorption est négligeable.

L'appareil utilisé est le photomètre à flamme de marque Jenway (Figure 33). C'est un photomètre à flamme d'émission à basse température, destiné à la détermination simultanée du Sodium, du Potassium, du Lithium, du Calcium et du Baryum.



Figure 33 : Spectromètre à émission de flamme (Janway).

#### ▪ Les interférences de la spectrométrie atomique à flamme

- ✓ Les interférences physiques dues essentiellement à la nébulisation (différence de débit de nébulisation entre la solution et l'étalon).
- ✓ Les interférences chimiques dues à l'interaction entre l'élément étudié et les composés de la flamme ou les composés de la matrice. Ce type d'interférence peut être corrigé par l'ajout d'un tampon spectrochimique approprié.
- ✓ Les interférences ioniques dues essentiellement à l'énergie de flamme et la présence des molécules ionisables. L'ajout d'un tampon ionique peut remédier ce type de perturbations.
- ✓ Les interférences spectrales dues aux chevauchements entre raies analytiques de l'élément à étudier et des composés de la matrice. Ce type d'interférences peut être corrigé par l'élimination des composés gênants par les différentes méthodes de séparation.

### ▪ La mesure de la force ionique

La force ionique exprime la concentration d'un sel dans une solution. C'est une molalité fictive introduite par Lewis et Randall, puis Debye et Huckel. Elle est exprimée en mol/kg et notée  $I$ . La force ionique ne dépend pas de la nature des espèces en solution mais de leur charge et de leurs concentrations. Elle est définie par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

Où

↪  $m_i$  : molalité de l'ion  $i$

↪  $z_i$  : charge de l'ion  $i$

La mesure de la force ionique s'effectue en général en calculant les concentrations respectives des différents ions en solution et en utilisant la relation précédente.

### III.3.2.3- Analyses des phases solides de l'évaporation isotherme

#### ▪ La diffraction par rayonnements X

La diffraction par rayons X est une technique puissante qui permet d'identifier la structure de solides cristallisés. Elle permet de déterminer la position des atomes et la distance séparant les couches d'atomes. Son principe est simple. On bombarde l'échantillon par les rayons X (Figure 34). Lorsque le faisceau monochromatique tombe sur le cristal, il sera réfléchi par chaque atome de la cible (Figure 35). Les ondes ainsi obtenues interfèrent entre elles et celles qui sont en phase se superposent (interférences constructives) et donnent un rayonnement diffracté d'intensité plus forte qui se manifeste par une tâche brillante sur le diagramme de diffraction. Ce phénomène de superposition des ondes réfléchies est appelé diffraction [130]. L'interférence constructive de tâche brillante est obtenue en maintenant le cristal à un certain angle  $\Theta$  de rayonnement X incident. La relation de Bragg relie l'angle  $\Theta$ , la longueur d'onde  $\lambda$  du rayon X et la distance  $d$  entre les couches d'atomes dans une diffraction constructive est la suivante :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Où

↪  $d$  : la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl).

↪  $\theta$  : l'angle de diffraction.

↪  $n$  : l'ordre de la diffraction.

↪  $\lambda$  : la longueur d'onde en Å du rayonnement utilisé.

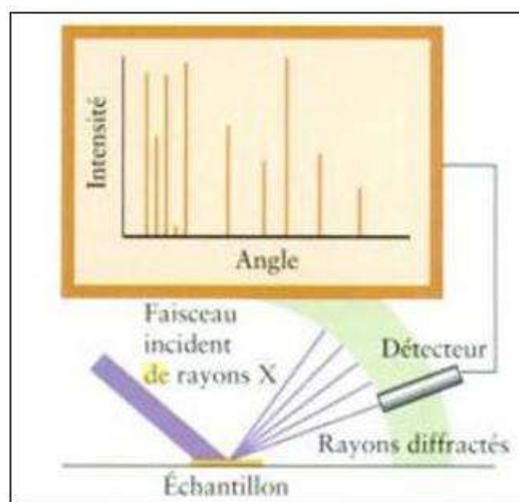


Figure 34 : Schéma de principe d'un diffractomètre par rayonnement X sur poudre

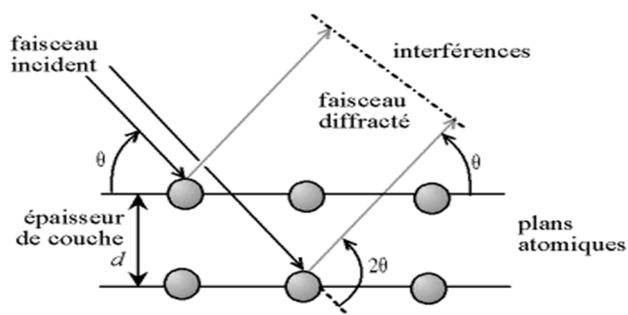


Figure 35 : Réflexion des rayons X par une famille de plans atomiques espacés d'une distance  $d$ .

### III.3.3- Les logiciels utilisés

#### ➤ Phreeqc , version 3.3.7

Phreeqc est un programme écrit en C par David L. Parkhurst et C.A.J. Appelo [131]. Il est diffusé par l'USGS (United States Geological Survey). Il est utilisé pour simuler des réactions chimiques et du transfert dans des eaux naturelles et polluées. Les premières versions remontent à 1980 (Phreeqc, Parkhurst et al.). Aujourd'hui, il dispose d'une interface interactive sous windows et Mac. La version finale est la III.3.3.7 et c'est celle-ci que nous avons utilisé pour bénéficier de ses innombrables améliorations et services. Il nous a permis de déterminer la spéciation des espèces chimiques, de calculer les indices de saturation des minéraux. Phreeqc a été utilisé par plusieurs auteurs lors des études géochimiques sur les saumures [108,132,133].

➤ **Xlstat, version 2017.4.03**

Ce logiciel nous a permis la détermination des paramètres statistiques des données ; la représentation graphique en boîte à moustache (box plot); le calcul des matrices de corrélations; et l'analyse en composantes principales des paramètres physico-chimiques.

➤ **AquaChem, version 4.0.272**

Ce logiciel a été utilisé pour l'établissement des cartes en iso-valeur des paramètres physico-chimiques, ce qui nous a permis d'étudier dans l'espace l'évolution des teneurs de lithium dans les chotts étudiés.

➤ **Surfer, version 12**

Ce logiciel de cartographie nous a permis de réaliser la carte de position des sites étudiés, la topographie des chotts et des régions voisines ainsi que les cartes en isoteneurs en lithium.

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET  
DISCUSSION  
QUATRIEME CHAPITRE : GEOCHIMIE DU  
LITHIUM DANS LES CHOTTS ETUDIES

## TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION

### QUATRIEME CHAPITRE : GEOCHIMIE DU LITHIUM DANS LES CHOTTS ETUDIÉS

#### IV.1- Introduction

La géochimie du lithium dans les grandes étendues lagunaires du sud de l'Algérie est une partie intégrante dans le cycle géochimique spatio-temporel global du chott. Pour suivre l'évolution et le comportement du lithium, nous avons suivi la démarche suivante :

1. Caractérisation des faciès chimiques des saumures et des eaux étudiées en utilisant le diagramme de Piper ;
2. Identification des processus géochimiques responsables du développement des faciès chimiques des saumures naturelles des chotts et de leur minéralogie, avec l'approche statistique, les diagrammes de concentration et les diagrammes d'équilibre ;
3. Approche statistique des relations multilatérales et bilatérales entre les paramètres physico-chimiques en utilisant la matrice de corrélation ;
4. Etude du comportement du lithium dans le temps et dans l'espace dans les chotts concernés ;
5. Etudes des relations du lithium avec les paramètres physico-chimiques

#### IV.2- Caractérisation des faciès chimiques des saumures naturelles des chotts

Le diagramme de Piper des saumures des chotts Melghir, Merouane, Ouargla (Baghdad et Ain Beida) et Menia (Figure 36) montre un seul nuage de point, ce qui suggère une seule famille géochimique. Cependant, le faciès chimique varie de façon notable. Le faciès des saumures du chott Melghir et Merouane est chloruré sodique et potassique ou sulfaté sodique devenant localement chloruré et sulfaté calcique et magnésien. Celui de la cuvette montre une grande variabilité passant du type chloruré sodique et potassique ou sulfaté sodique à chloruré et sulfaté calcique et magnésien. Cette évolution est la même avec la maturation des saumures. C'est-à-dire avec la concentration. Ce qui est conforme à l'évolution décrites des lacs salés [76].

Cette évolution est comparable à d'autres cas décrits en Afrique du Nord [134,135]. En effet, dans la cuvette, les eaux les moins concentrées sont déjà relativement chargées en éléments dissous et le faciès est déjà sulfaté calcique. Spatialement, les faciès chimiques des saumures ont progressivement progressé du faciès sulfaté à calcique aux embouchures des chotts devenant chloruré et sulfaté sodique à chloruré sodique à l'intérieur des chotts.

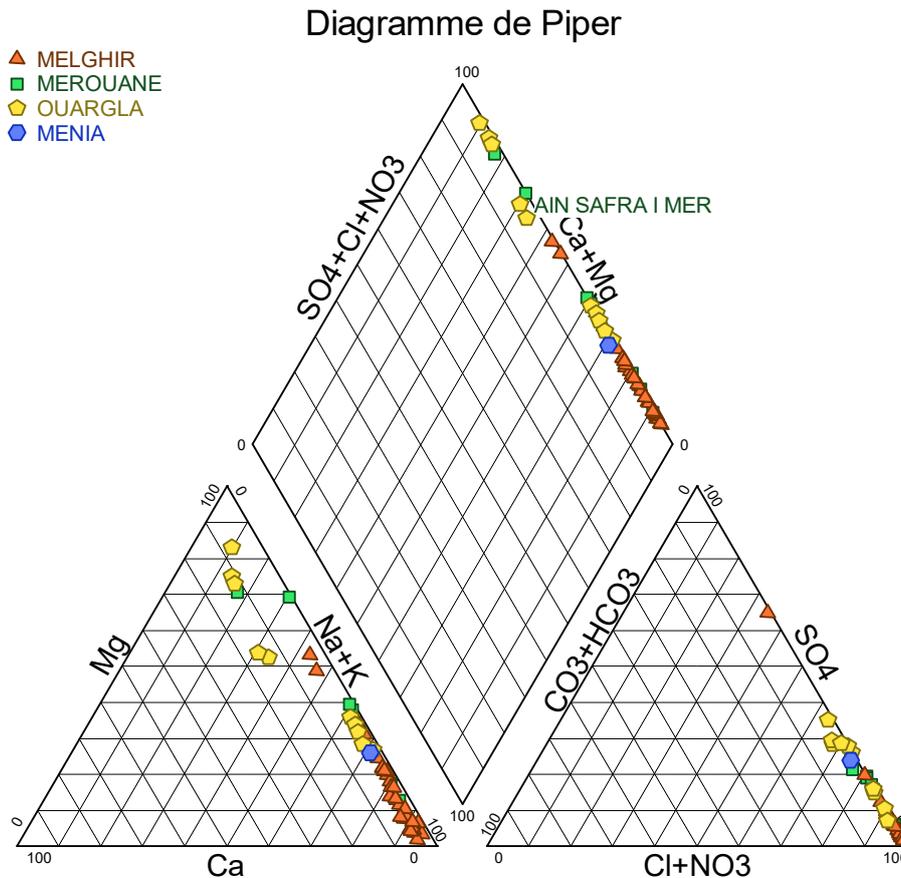


Figure 36 : Diagramme de Piper des saumures des chotts Melghir, Merouane, Ouargla (Baghdad et Ain Beida) et Menia

### IV.3- Processus géochimiques responsables du développement des faciès chimiques et de la minéralogie

#### ▪ Diagramme de concentration

Le diagramme de concentration établi en fonction de TDS (figure 37) montre que la molalité en sulfate plus l'alcalinité est supérieure à celles du calcium. L'alcalinité résiduelle calcite plus gypse est positive. Lorsque les eaux se concentrent et précipitent du gypse, la molalité en sulfate augmente, de même que l'alcalinité alors que la molalité en calcium est stable.

La molalité en sulfate augmente moins vite que celle du chlorure et du sodium, notamment pour les eaux très concentrées, ce qui suggère la précipitation de minéraux sulfatés autres que le gypse. Enfin, les eaux les plus concentrées sont chlorurées sodiques et évoluent vers la précipitation de l'halite. La stabilité de la molalité du chlore et du sodium des saumures les plus

concentrées indique la cristallisation de l'halite et donc la sursaturation permanente des saumures vis-à-vis de l'halite. Ce qui nous permet de travailler avec les diagrammes de solubilité de Jänecke et d'assimiler les saumures de ces chotts au système océanique quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . Il convient de remarquer que la molalité en sodium ne semble pas subir de phénomènes de contrôle comme c'est le cas dans d'autres systèmes nord africains impliquant le complexe d'échange cationique du sol. C'est le même résultat déjà obtenu dans les eaux voisines à ces chotts [134] et dans les Chotts El-Jerid [136]. Contrairement au sodium, le potassium affiche des molalités perturbées indiquant un processus autre que l'évaporation. D'après Valles [134], le potassium est fixé par les argiles. Localement, cette perturbation concerne aussi le magnésium. Cependant, la dispersion assez forte des points autour de la tendance moyenne, surtout pour le magnésium, le calcium et le sulfate suggère plusieurs origines des saumures. La nappe phréatique en est une origine mais l'origine profonde semble dominer [7].

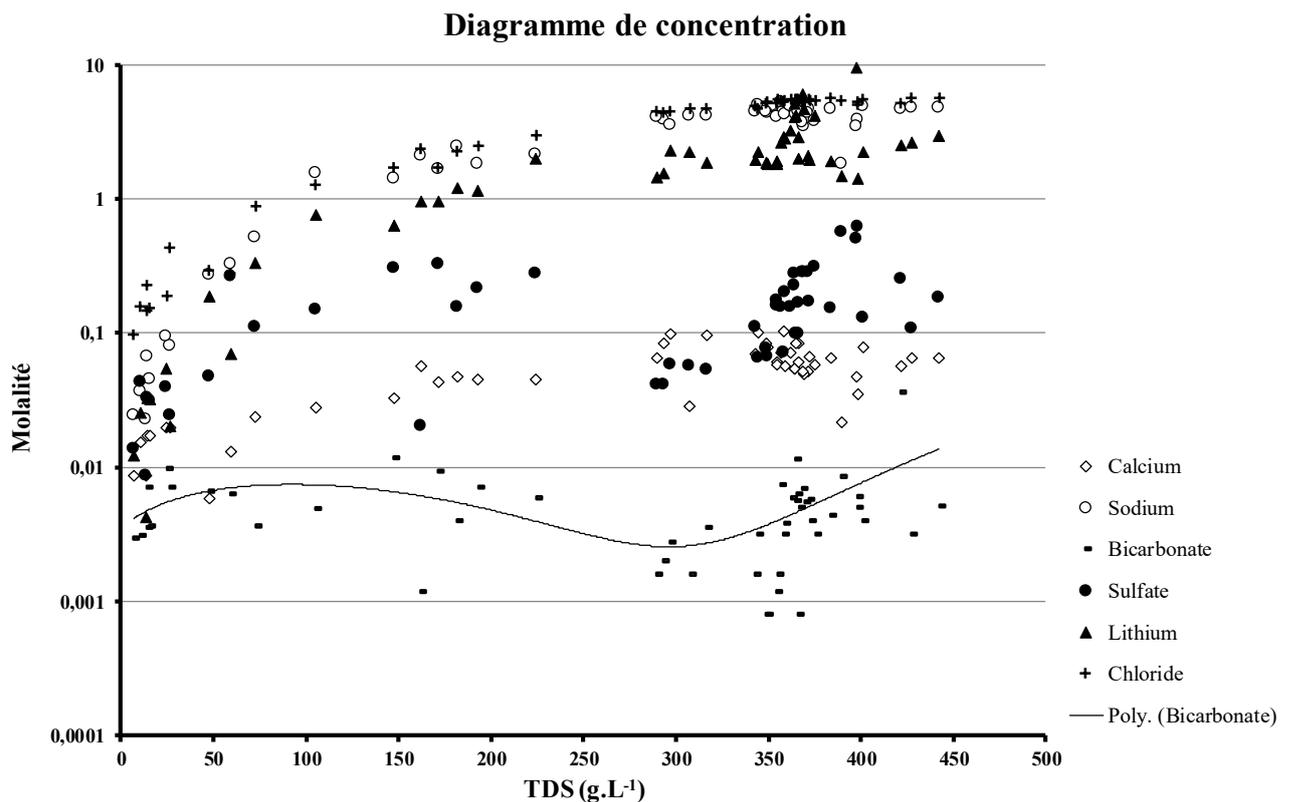


Figure 37 : Diagramme de concentration en fonction de TDS

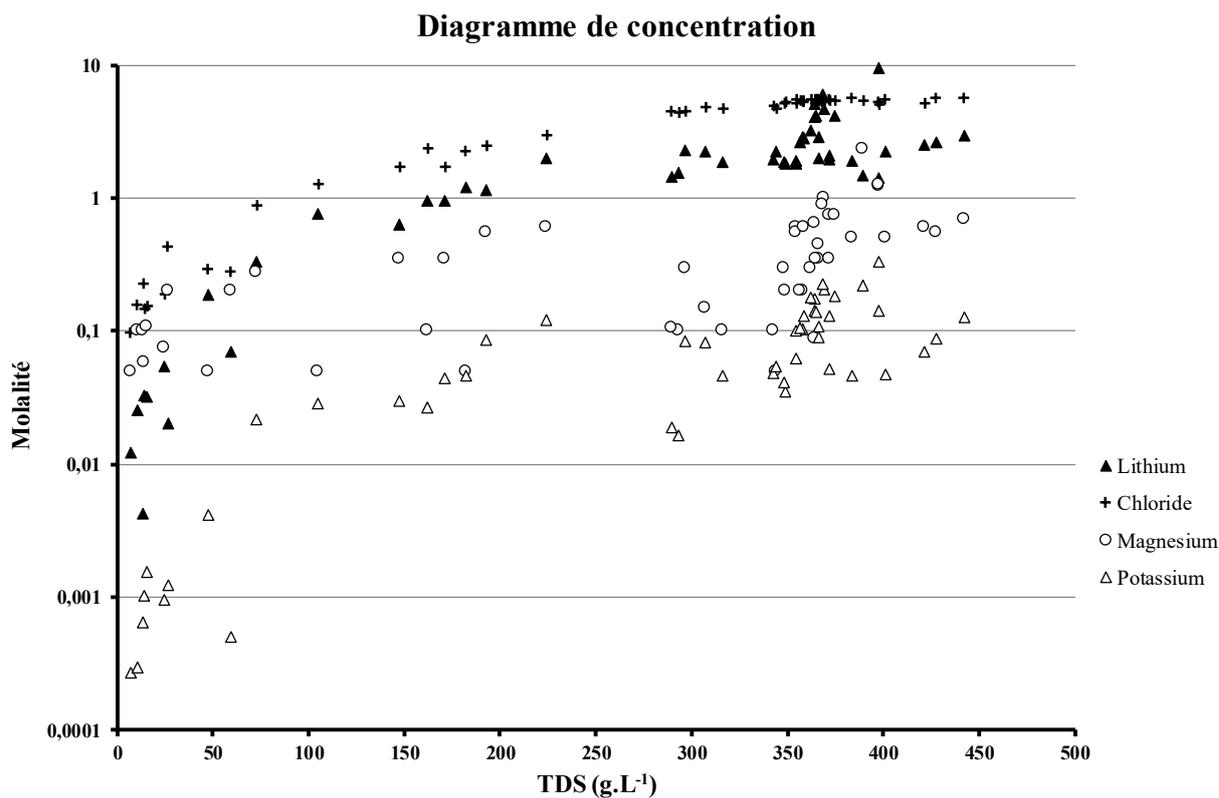


Figure 37 (suite) : Diagrammes de concentration en fonction de TDS

Le lithium se concentre progressivement et de façon continue dans toutes les saumures. En revanche, sa molarité augmente plus vite dans les faibles concentrations. Ceci peut être expliqué par sa rétention [137] par les sels précipités pour les eaux concentrées. D'autre part, la bifurcation du nuage des points est observée à la fin de la concentration, montrant une accélération dans les molarités dans certaines saumures et une continuation avec la même vitesse d'augmentation dans les autres. Ce phénomène est expliqué par la différence de nature des sels dans lesquels il est retenu.

Le processus géochimique qui contrôle l'évolution de ces saumures à l'intérieur des chotts et leurs périphéries est l'évaporation. Le processus des échanges avec la matrice rocheuse est aussi exprimé par le comportement du potassium et du lithium.

### ▪ Diagrammes d'équilibre

Les diagrammes d'équilibre des eaux voisines des chotts vis-à-vis de la calcite, du gypse, de l'anhydrite, de l'halite, de la Sylvite et de la Mirabilite sont déjà réalisés dans la région par Valles et al [134]. Les saumures des périphéries des chotts sont sursaturées vis-à-vis de la

calcite, du gypse et de l'anhydrite et sous saturées vis-à-vis de l'halite. Ce n'est pas le cas des saumures dans les chotts.

### Diagramme d'Equilibre Anhydrite

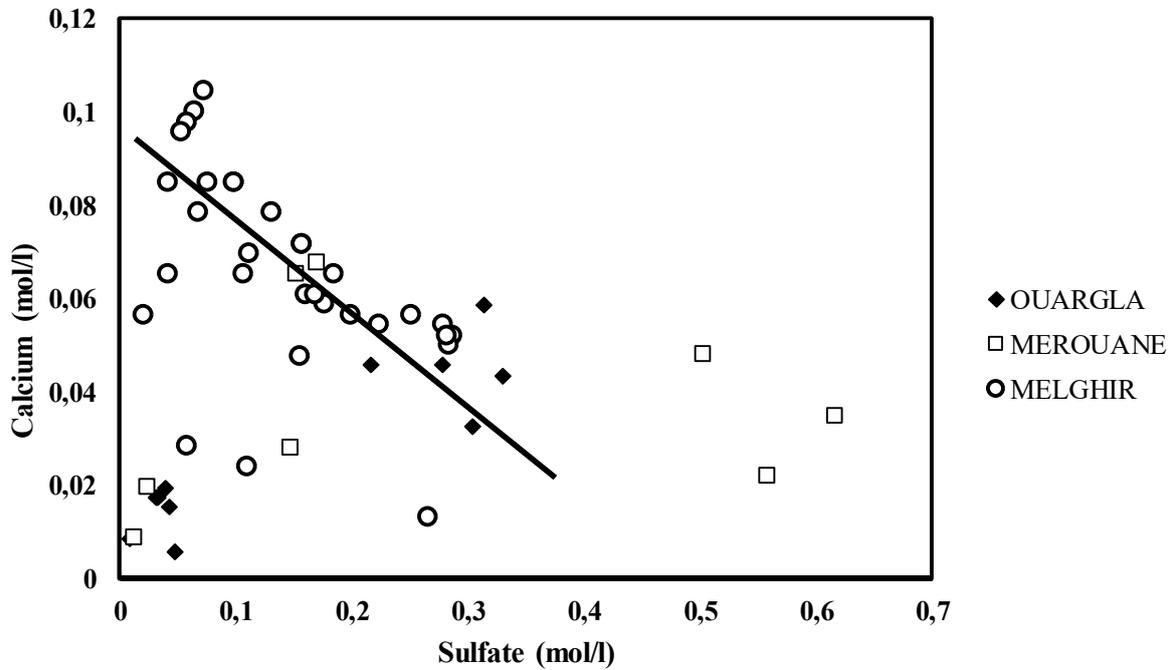


Figure 38 : Diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis du l'anhydrite

### Diagramme d'Equilibre Gypse

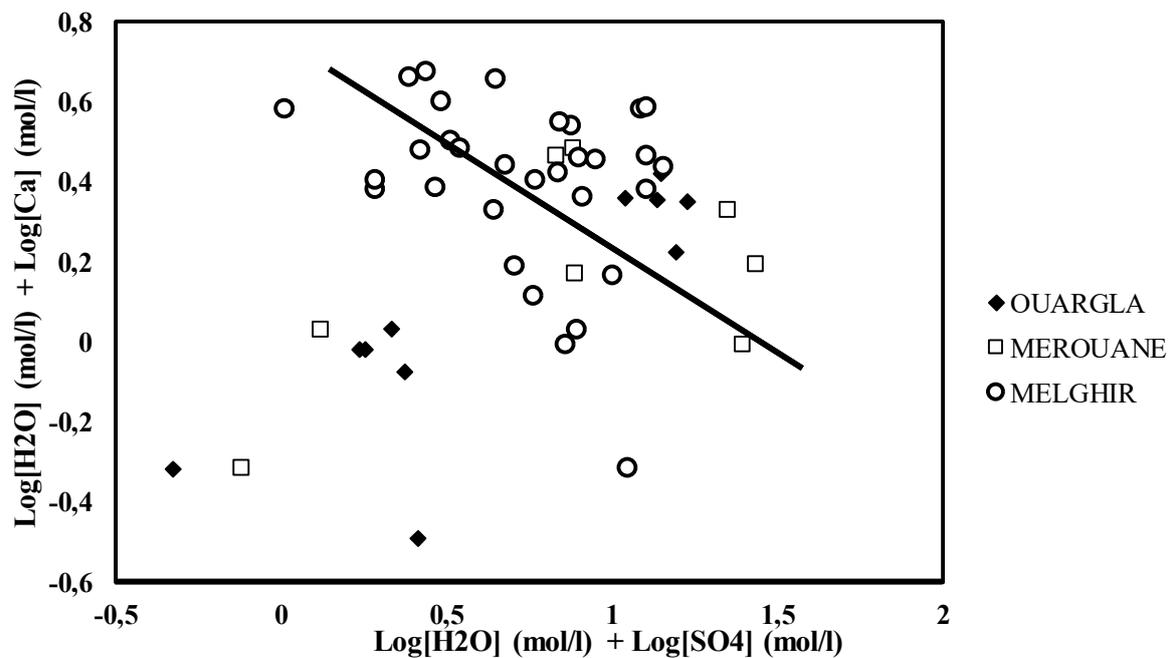


Figure 39 : Diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis du gypse

### Diagramme d'Equilibre Halite

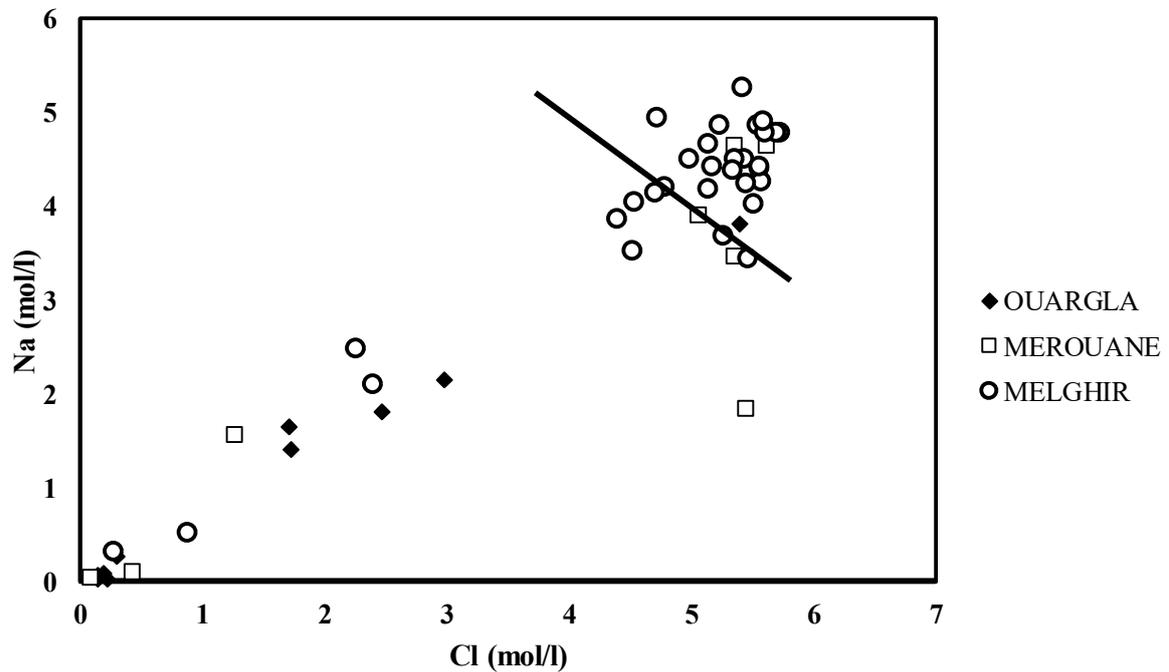


Figure 40 : Diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis de l'Halite

### Diagramme d'Equilibre Sylvite

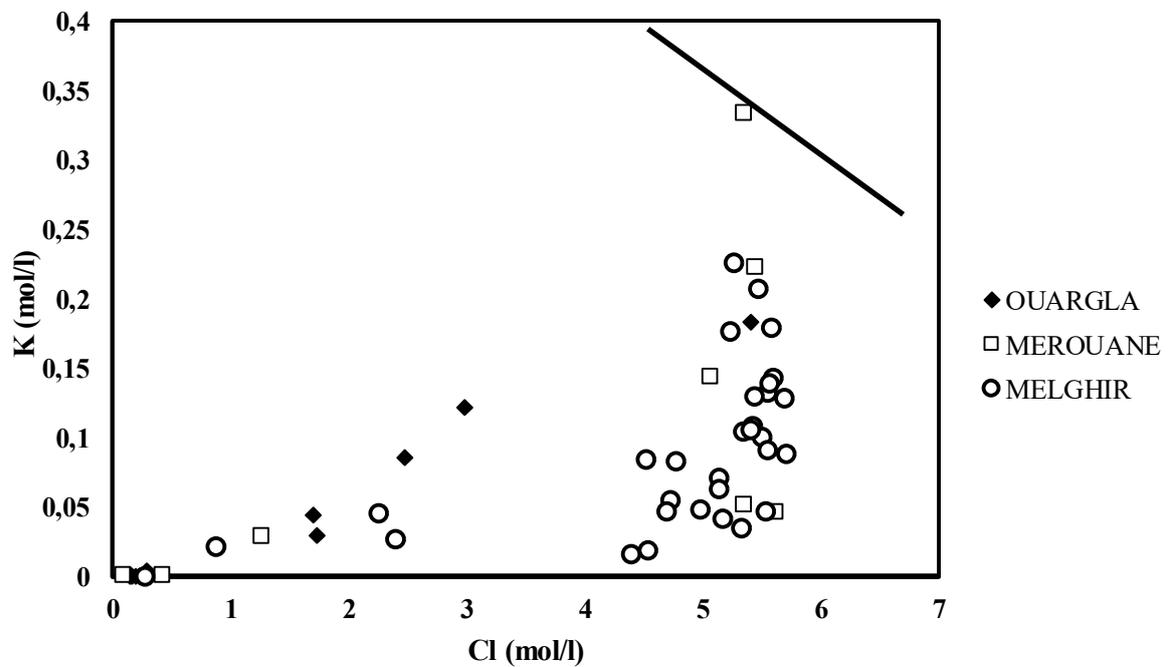


Figure 41 : Diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis de la sylvite

### Diagramme d'Equilibre Bloedite

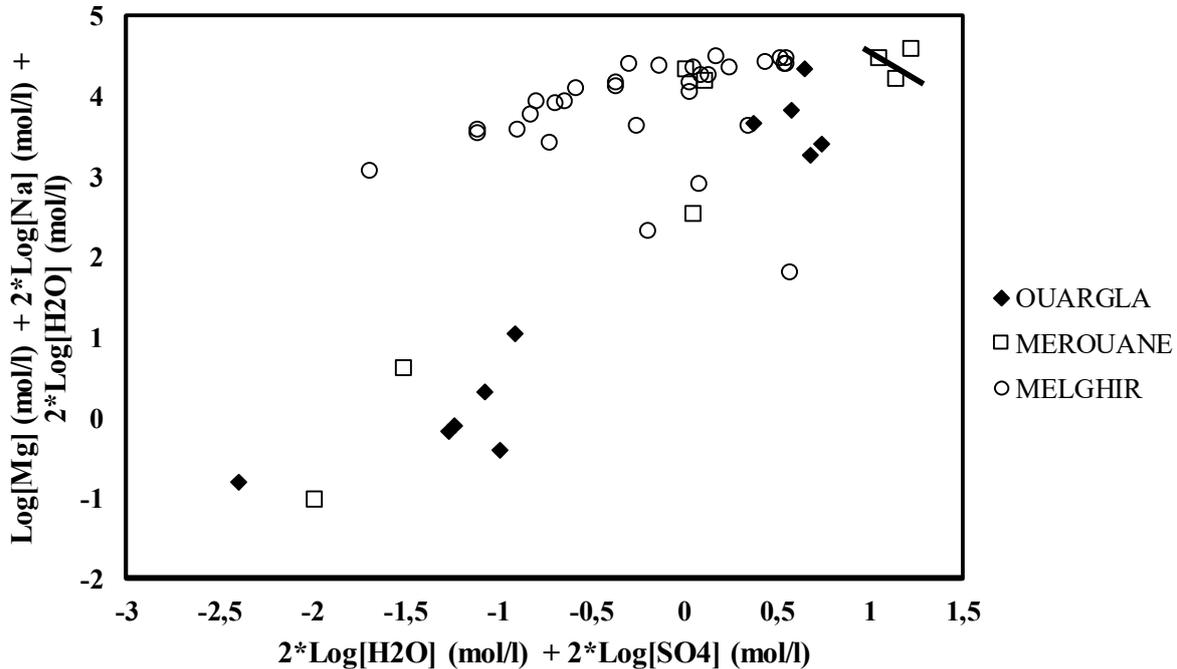


Figure 42 : Diagramme d'équilibre de solubilité vis-à-vis des sels Bloedite

Les diagrammes d'équilibre que nous avons réalisés (Figures : 38 à 42) montrent que les saumures des chotts Melghir et Merouane ont atteint la saturation et parfois sursaturées vis-à-vis de l'anhydrite, du gypse, de l'halite et de la bloedite mais insaturées vis-à-vis de la sylbite. Par contre celles de la cuvette de Ouargla et la station de Méria ne sont saturées que vis-à-vis de l'anhydrite et du gypse.

Ces résultats nous renseignent sur le degré de maturation des saumures de point de vue de leur exploitation hydro-métallurgique.

#### IV.4- Etudes des relations multilatérales et bilatérales entre les paramètres physico-chimiques

L'analyse statistique de paramètres physico-chimiques a révélé globalement une faible variance. Les plus grands écarts types des moyennes concernent les saumures diluées lointaines des chotts (Oued Righ, Oued Djedi et Oued khrouf). Vers le centre des chotts les écarts types diminuent et se stabilisent nettement avec les grandes valeurs de TDS. Ce résultat a été déjà mentionné dans les études pédologiques antérieures effectuées par Valles [134] et Hamdi-Aissa [103,135]. En effet, les conditions aux limites des solutions du sol sont les saumures des chotts.

La matrice de corrélation (Tableau 6) montre une bonne corrélation de tous les ions majeurs et du lithium avec la densité et la TDS traduisant la prédominance du processus de l'évaporation. Les meilleures corrélations entre ions majeurs sont indiquées en gras dans le tableau 13. Le pH est corrélé négativement avec Ca, Na, Cl et Lithium. Ses relations avec les autres ions n'est pas dépendantes mais elles sont toujours négatives. Ceci corrobore parfaitement avec l'évolution des lacs salés [146]. En effet, la concentration des saumures est accompagné dans un premier temps de la diminution de l'alcalinité suite au dépôt des minéraux carbonatés vue leur faible constantes de solubilités. Ce phénomène se retrouve spatialement car le pH diminue dans la direction des centres chotts.

Du point de vue statistique, la matrice de corrélation (Tableau 6) a relevé que le Lithium est corrélé significativement avec tous les ions majeurs excepté les bicarbonates. Ses plus fortes relations sont avec le potassium, le sodium et le chlore. Pour les deux derniers, il s'agit d'un événement normal, mais pour le potassium son explication n'est pas évidente à ce stade d'exploration.

Tableau 6 : Matrice de corrélation des paramètres physico-chimiques

	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Li	pH	TDS	Densité
Ca	1,000	-0,045	<b>0,825</b>	0,238	-0,160	-0,118	<b>0,754</b>	<b>0,432</b>	<b>-0,552</b>	<b>0,728</b>	<b>0,716</b>
Mg		1,000	0,195	<b>0,728</b>	0,194	<b>0,832</b>	<b>0,449</b>	<b>0,428</b>	-0,230	<b>0,495</b>	<b>0,551</b>
Na			1,000	<b>0,478</b>	-0,036	0,169	<b>0,953</b>	<b>0,605</b>	<b>-0,679</b>	<b>0,942</b>	<b>0,894</b>
K				1,000	0,093	<b>0,697</b>	<b>0,645</b>	<b>0,877</b>	-0,278	<b>0,659</b>	<b>0,718</b>
HCO <sub>3</sub>					1,000	<b>0,299</b>	-0,040	0,067	0,117	0,040	0,012
SO <sub>4</sub>						1,000	<b>0,335</b>	<b>0,438</b>	-0,028	<b>0,411</b>	<b>0,466</b>
Cl							1,000	<b>0,681</b>	<b>-0,694</b>	<b>0,989</b>	<b>0,971</b>
Li								1,000	<b>-0,387</b>	<b>0,687</b>	<b>0,703</b>
pH									1,000	<b>-0,676</b>	<b>-0,650</b>
TDS										1,000	<b>0,973</b>
Densité											1,000

## **IV.5- Evolution spatio-temporelle des teneurs en lithium dans les chotts concernés.**

### **IV.5.1- Evolution spatiale**

Les teneurs en lithium dans les chotts étudiés (Figure 43) montrent deux pôles de concentration élevées. Le reste affiche des valeurs inférieures à 20 ppm. Le profil Sud-Nord des teneurs en lithium des chotts étudiés (Figure 44) confirme cette distribution.

Le premier pôle est le chott Baghdad, la plus basse topographie de la cuvette de Ouargla, et qui se trouve à l'extrême aval des oueds venant de l'ouest qui sont les oueds N'ssa et Zegrir, mais aussi le plus éloigné de l'oued Mya à partir de la ville de Ouargla. C'est en quelque sorte le lieu le plus bas et le plus éloigné des sources d'apports en eaux de surface. L'évapo-concentration étant le processus principal de l'évolution des saumures dans la région étudiée, l'explication plausible de la forte teneur en lithium dans ce chott est sa position géographique et sa distance des amonts.

Le deuxième pôle, plus intéressant, est centré autour du site Hamraya du chott Merouane. La teneur en lithium du site Hamraya est de 66,48 ppm. Son altitude est de -34m, soit le plus bas point du chott Merouane et encore une le plus éloigné des cours d'eaux superficielles de l'oued righ. Ce pôle inclus les sites Kom chott et Rasfa du chott Melghir et très proche du site Tajer situé au centre du même chott (Melghir). D'autre part, ce pôle est aussi le plus éloigné des oueds venant de l'atlas saharien (Aures, et Hodna). Le même raisonnement est valable pour expliquer cette anomalie positive. Le lithium se concentre continuellement dans les saumures en raison de la grande solubilité des sels de lithium.

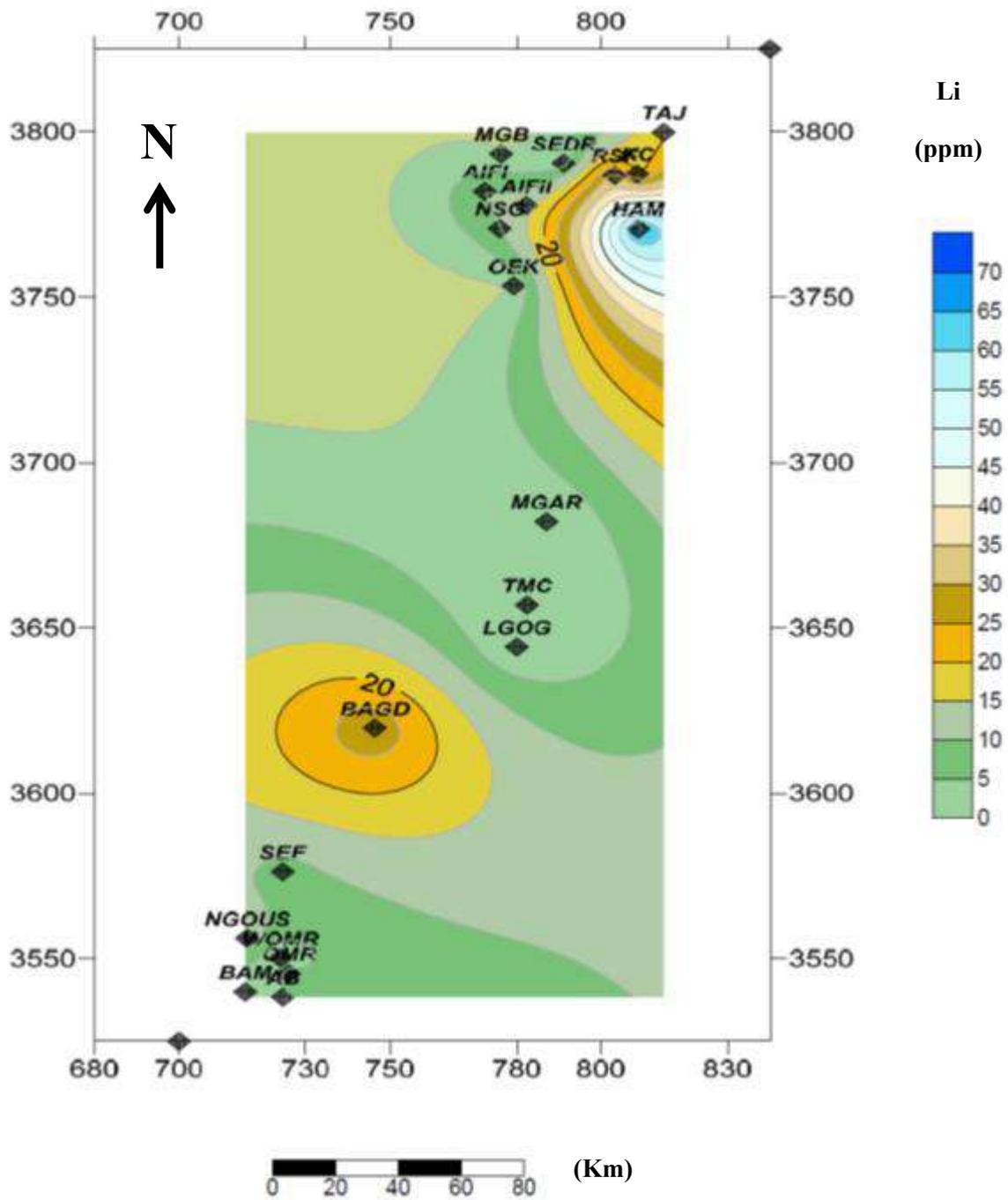


Figure 43 : Evolution spatiale des teneurs en lithium

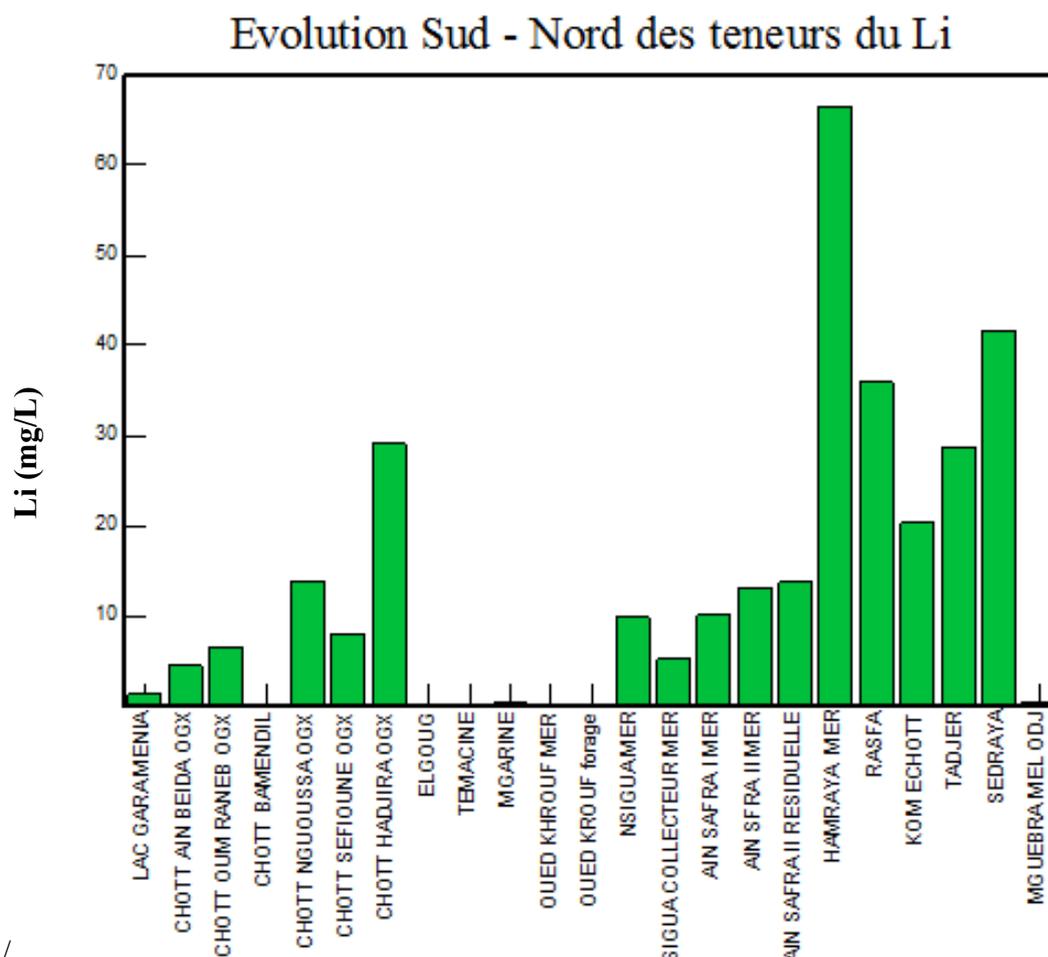


Figure 44 : Evolution Sud-Nord des teneurs en lithium

#### IV.5.2- Evolution temporelle

Dans le chott Melghir, le suivi des teneurs en lithium a été réalisé de janvier à juin 2014, les résultats du suivi sont présentés sur le tableau 7.

Tableau 7 : Teneurs en lithium dans le chott Melghir

Date	TAJER	SEDRAYA	RASFA	KOM ECHOTT
01/01/2014	17,65	13,52	35,93	8,385
01/03/2014	17,875	Site inondé	10,12	10,88
01/04/2014	22,34	12,875	28,36	18,47
01/06/2014	9,8105	32,19	32,7	13,11
<b>Moyenne</b>	<b>16,92</b>	<b>19,53</b>	<b>26,78</b>	<b>12,71</b>
<b>Ecart type</b>	<b>5,21</b>	<b>10,97</b>	<b>11,53</b>	<b>4,30</b>

La variance des teneurs en lithium est faible surtout pour les sites éloignés des embouchures. L'écart type aux niveaux de ces sites est de l'ordre de 5 ppm seulement. Pour les deux autres sites l'écart type est de l'ordre de 10 ppm malgré les inondations enregistrées en mars 2014.

La réponse des teneurs en lithium se retrouve dans le temps (Figure 45) car elle suit étroitement la concentration des saumures, c'est-à-dire leurs TDS. Les précipitations du mois de février dans les Aurès ont inondé complètement le chott et une dilution généralisée s'en est suivie.

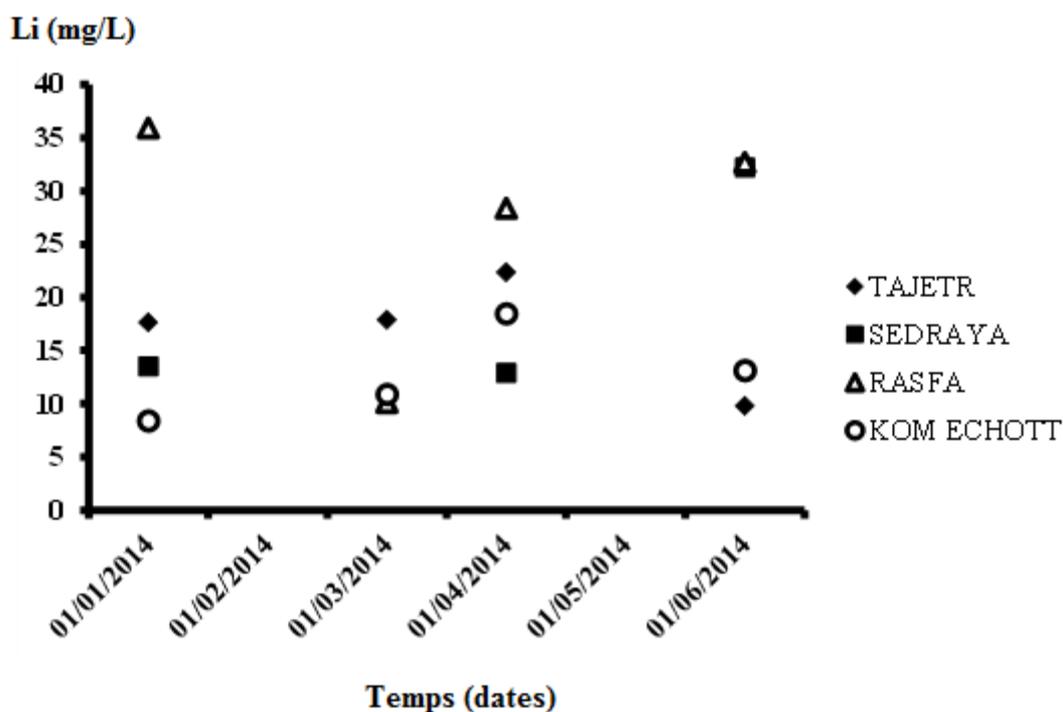


Figure 45 : Evolution temporelle des teneurs en lithium

#### IV.6- Etudes des relations du lithium avec les paramètres physico-chimiques

Vu la forte solubilité des sels de lithium par rapport aux sels des autres ions présents dans les solutions, nous avons préféré tracer des cross plots ions majeurs en fonction du lithium et pas l'inverse. Les résultats sont encore plus expressifs en étudiant le rapport ion majeur sur lithium ( $X/Li$ ) en fonction du lithium pour visualiser la variabilité spécifique relative de l'ion considéré par rapport au lithium.

L'analyse des cross plots auxquels nous avons opté montre que le lithium permet de décrire l'évolution complète de tous les ions majeurs. Les figures (46 à 54) révèlent la consommation

des ions majeurs avec la concentration des saumures exprimée par les teneurs croissantes du lithium. L'halite consomme Cl et Na, le gypse consomme Ca et SO<sub>4</sub>. K ne semble pas précipité car gardant son trend constant même vers les stades ultimes de concentration atteints par les saumures. Le rapport Mg/Li diminue avec Li, ce qui signifie qu'il est consommé par un minéral qui pourrait être l'attapulgite. En effet, Boumaraf et al. [117] ont mis en évidence la prédominance de ce minéral dans les sols des chotts de la vallée de l'Oued Righ. Dans les cas de la salinas de l'Atacama, le Mg est consommé sous forme de silicates de magnésium [82] car ses eaux, comme celles des chotts étudiés, ont évolué dans la voie alcaline neutre [134]. Une caractérisation des minéraux formés dans les chotts est nécessaire pour étayer cette supposition. Le potassium semble être fixé par les argiles du sol comme déjà signalé par Vallès [134] lors de son étude des eaux voisines des chotts. Il ne dépend pas uniquement de la concentration des saumures.

Les figures 46 et 47 montrent que les nuages des points sont de vraies courbes aussi bien pour le sodium que le chlore, d'un côté ; de l'autre côté, ces deux courbes sont superposables, ce qui indique des quantités molaires identiques des deux ions Cl<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> dans les saumures et ceci met en évidence leur même origine qu'est la dissolution des formations salifères.

La figure 48, relative à la relation potassium et lithium, montre un nuage de points comparable à une ligne droite parallèle à l'axe des abscisses, donc une variation des concentrations de façon monotone. Ceci est confirmé par la figure 49 qui montre que ces deux ions se concentrent simultanément.

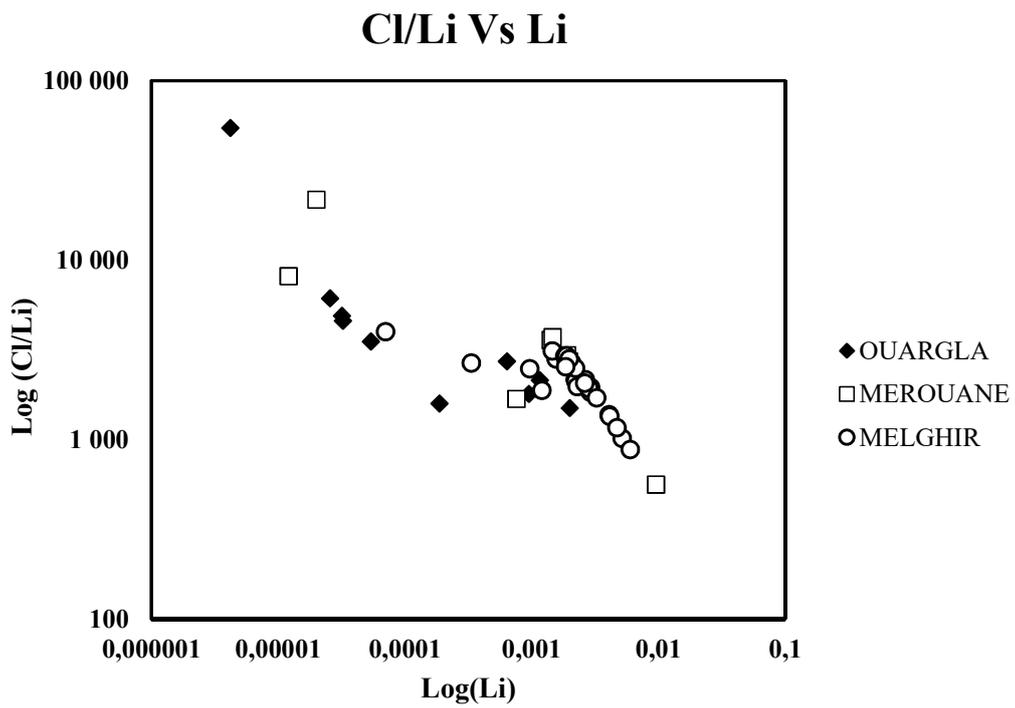


Figure 46 :  $\text{Log}_{10}(\text{Cl/Li})$  en fonction de  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$ , en  $\text{mmol.L}^{-1}$

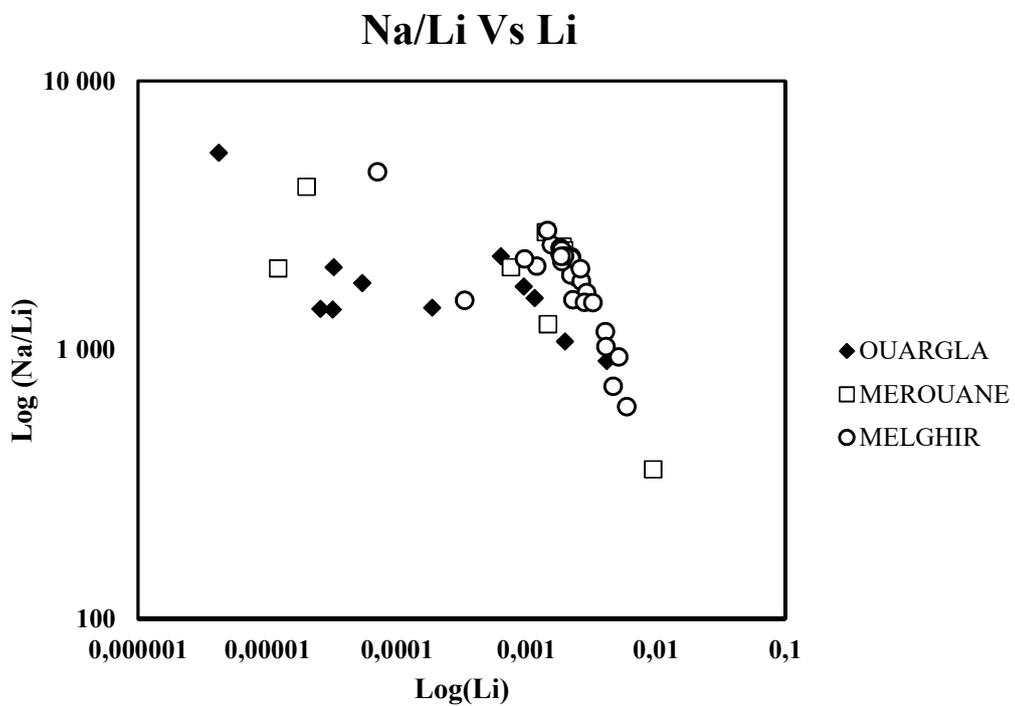


Figure 47 :  $\text{Log}_{10}(\text{Na/Li})$  en fonction de  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$ , en  $\text{mmol.L}^{-1}$

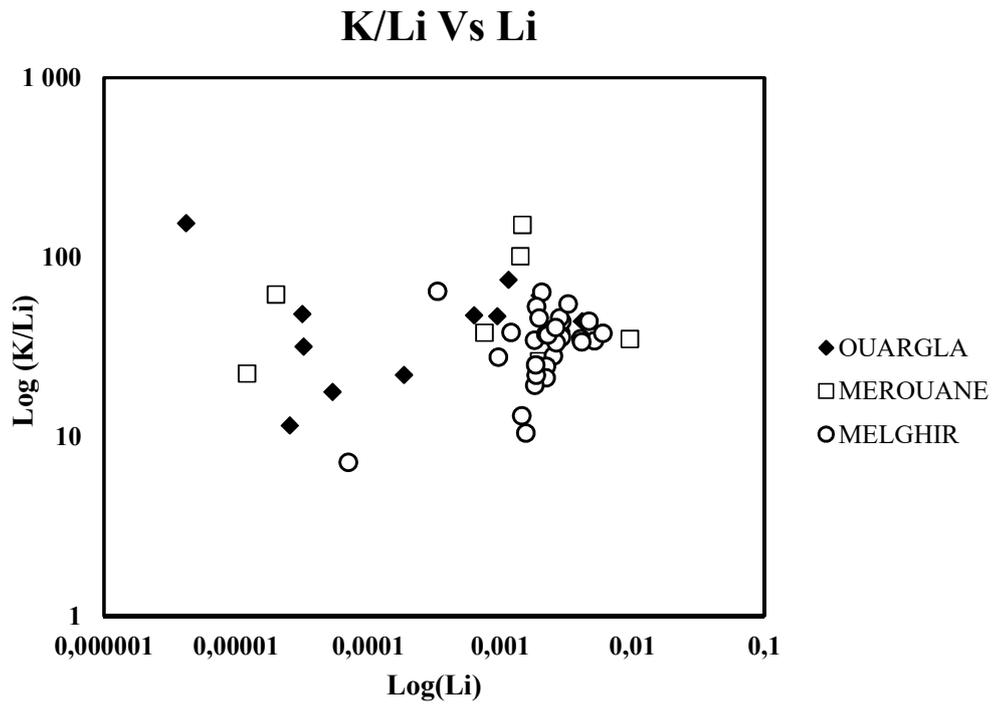


Figure 48 :  $\text{Log}_{10}(\text{K/Li})$  en fonction de  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$ , en  $\text{mmol.L}^{-1}$

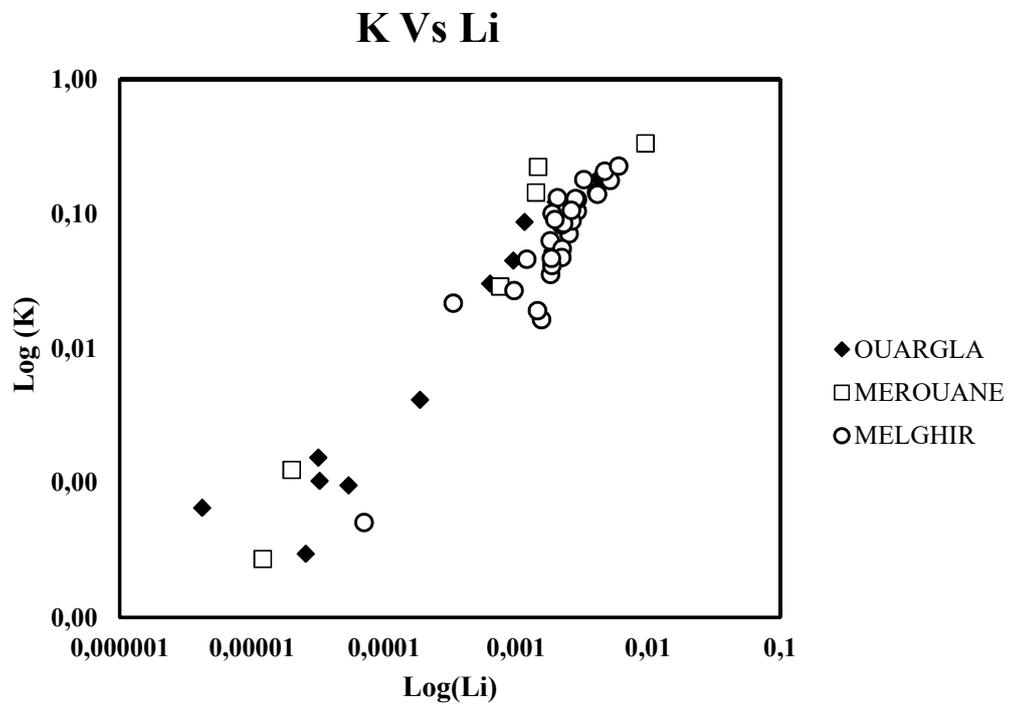


Figure 49 :  $\text{Log}_{10}(\text{K})$  en fonction de  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$ , en  $\text{mmol.L}^{-1}$

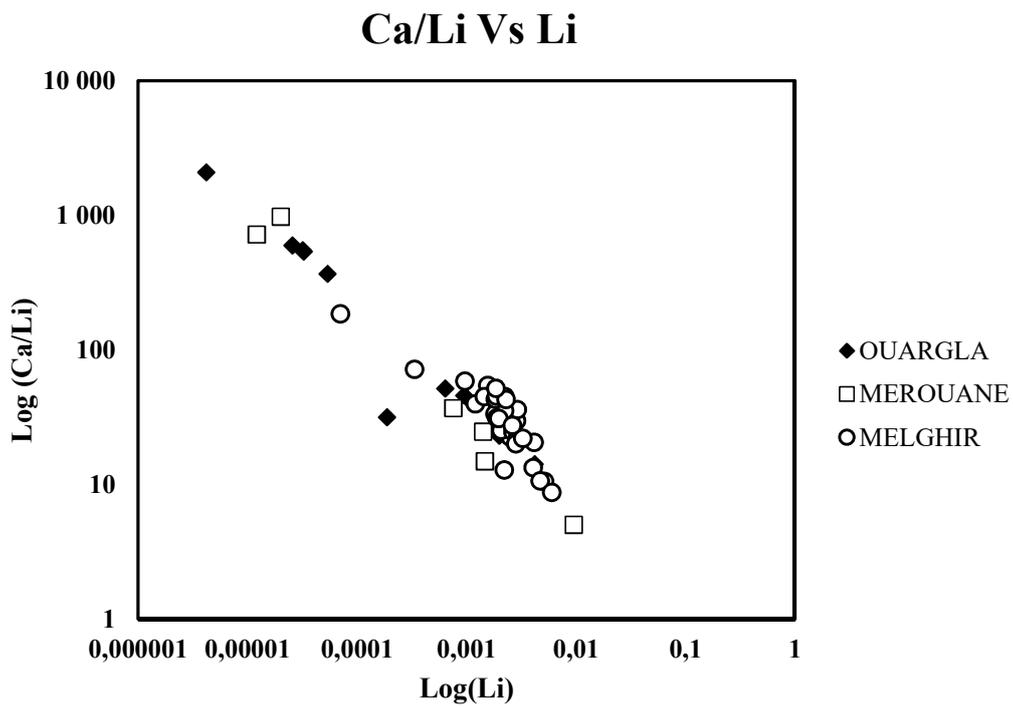


Figure 50 :  $\text{Log}_{10}(\text{Ca/Li})$  en fonction de  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$ , en  $\text{mmol.L}^{-1}$

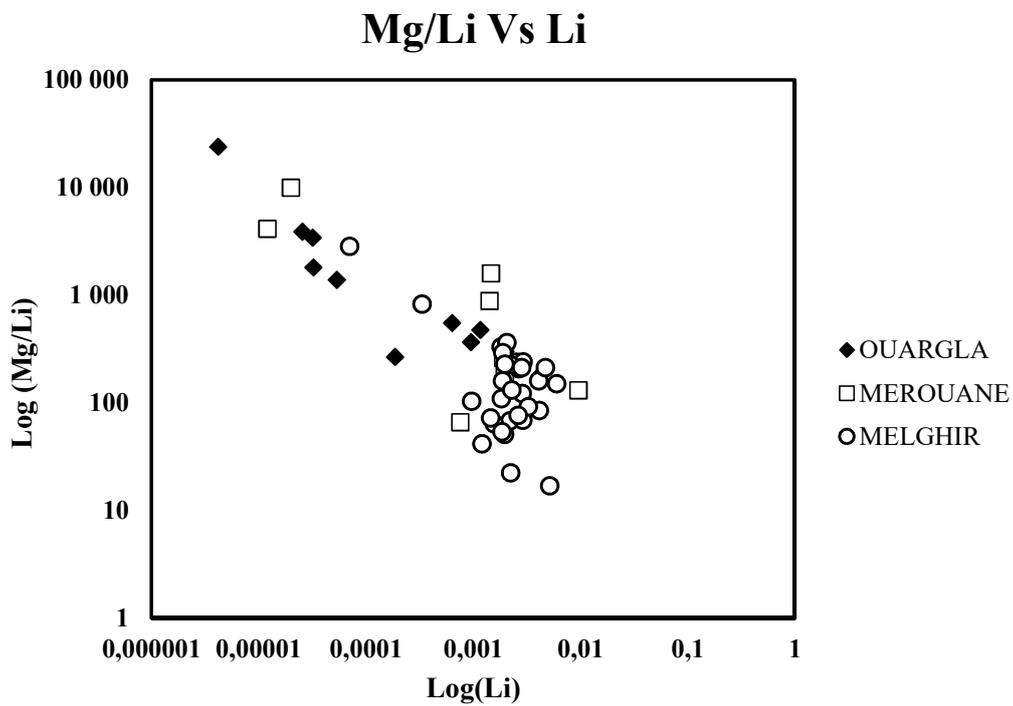


Figure 51 :  $\text{Log}_{10}(\text{Mg/Li})$  en fonction de  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$ , en  $\text{mmol.L}^{-1}$

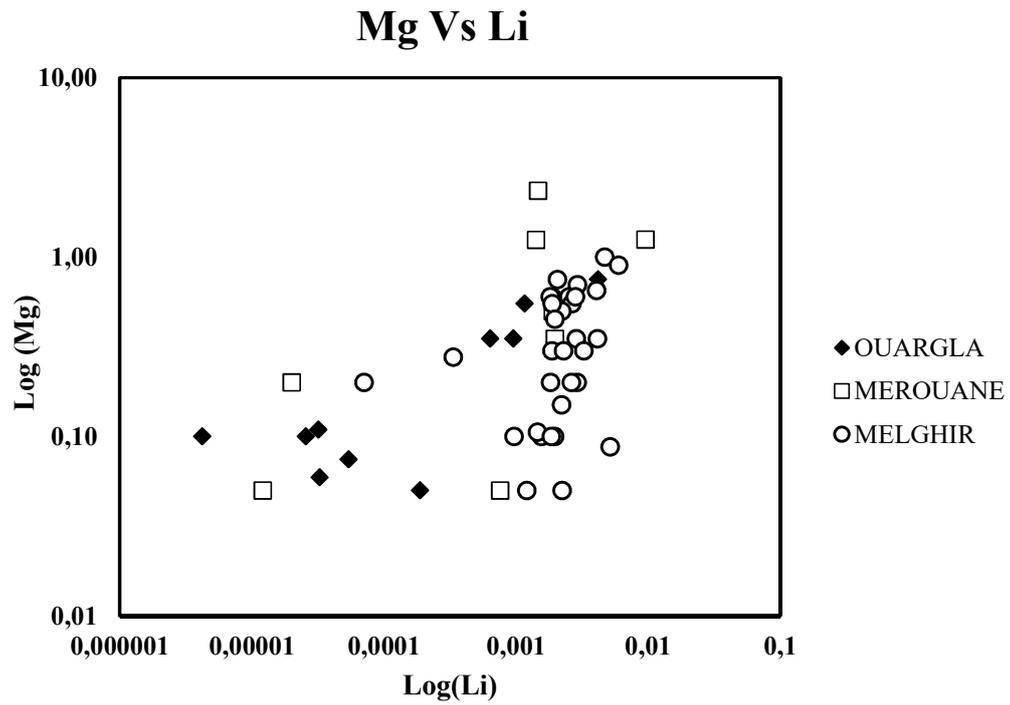


Figure 52 :  $\text{Log}_{10}(\text{Mg})$  en fonction de  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$ , en  $\text{mmol.L}^{-1}$

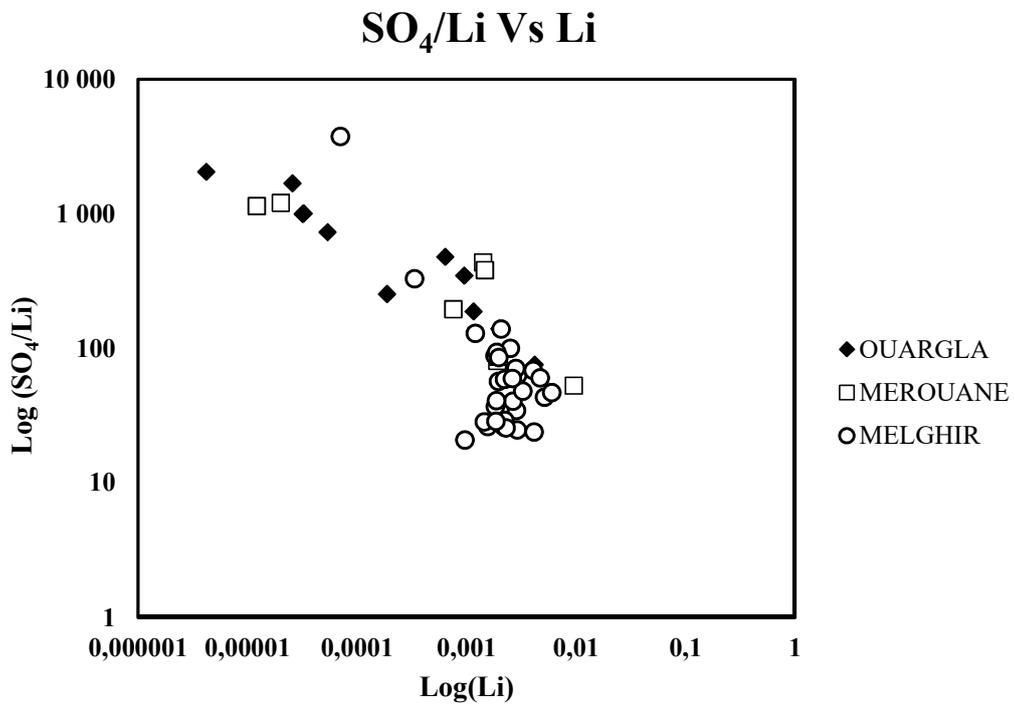


Figure 53 :  $\text{Log}_{10}(\text{SO}_4/\text{Li})$  en fonction de  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$ , en  $\text{mmol.L}^{-1}$

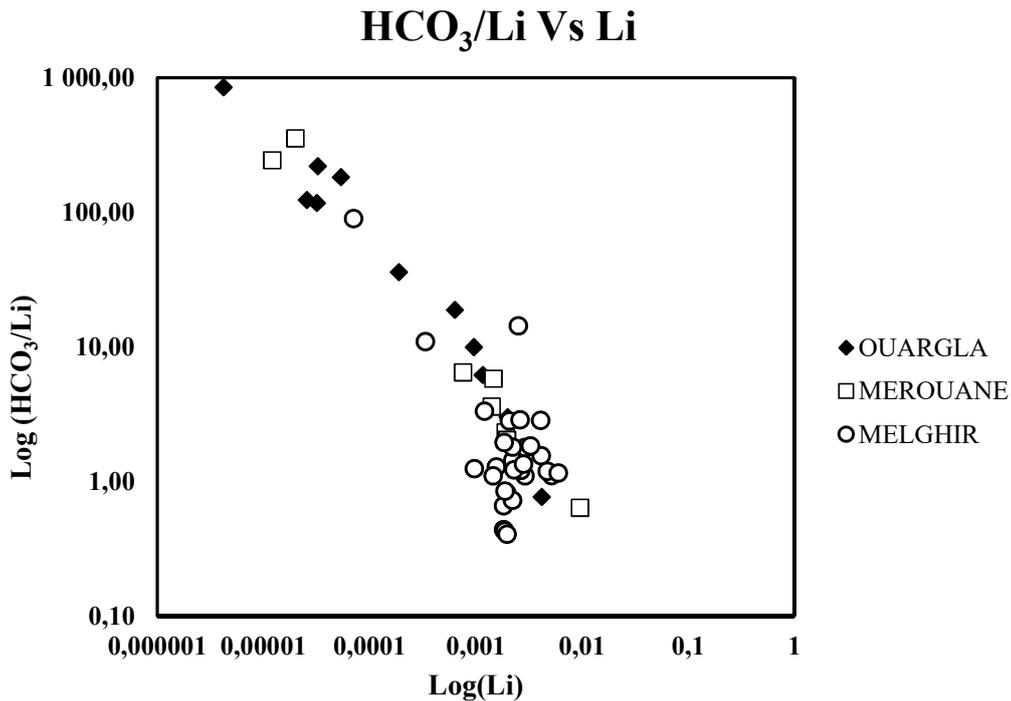


Figure 54 :  $\text{Log}_{10}(\text{HCO}_3/\text{Li})$  en fonction de  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$ , en  $\text{mmol.L}^{-1}$

L'étude de la variation des teneurs en lithium avec la densité, le pH et la TDS (Figures 55, 56, 57) montre que lithium croît avec la TDS et la densité et décroît avec le pH, comme déjà indiqué par la matrice de corrélation.

Avec le pH, la tendance générale est inversement proportionnelle (Figure 55). C'est la réponse typique des saumures naturelles issues de la voie alcaline neutre [76,138].

Les teneurs en lithium augmentent plus vite dans les densités variant de 1 à 1,1, puis avec moins de cadence jusqu'à 1,23, à partir de la valeur laquelle les teneurs semblent se stabiliser pour les saumures et augmenter de nouveau pour d'autres sites (Figure 56). La même observation est indiquée avec les TDS et de manière plus claire. La bifurcation des nuages des points à la densité 1,24 et la TDS de  $360 \text{ g.L}^{-1}$  est frappant (Figure 57). Deux types de saumures sont individualisés à partir de ce stade de concentration. L'évaporation isotherme des différentes saumures permettra de comprendre et d'expliquer ce phénomène.

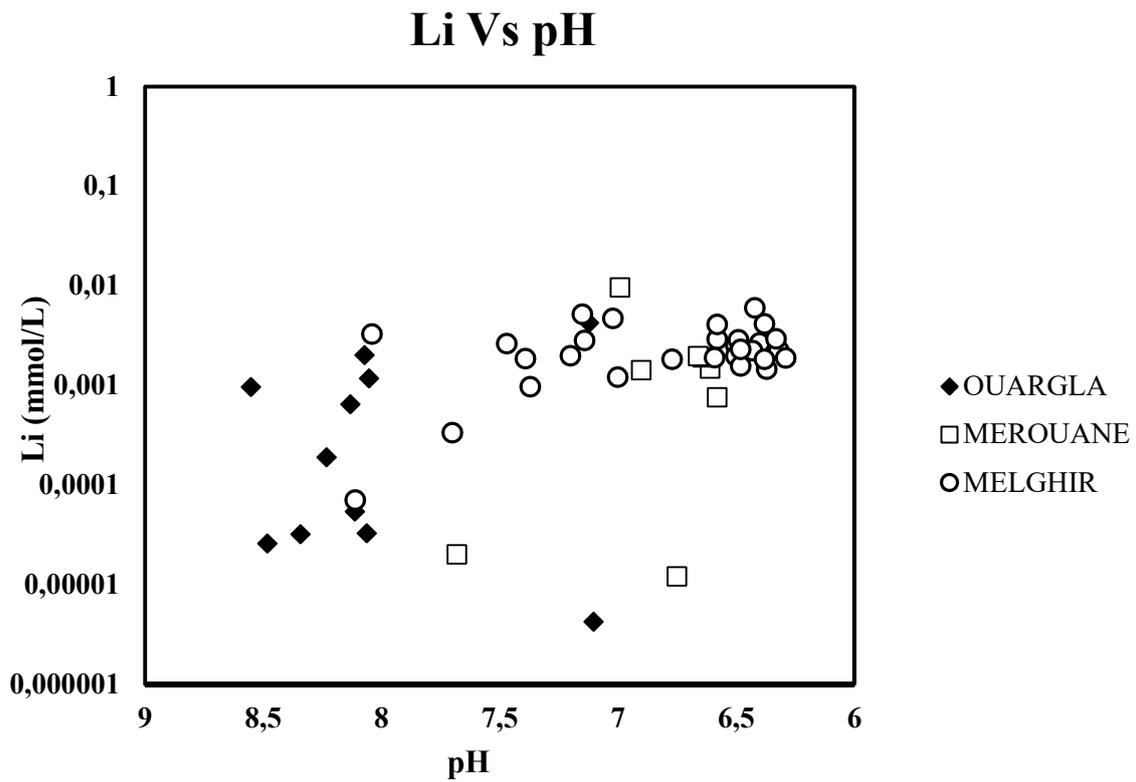


Figure 55 :  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$  en fonction de pH (ordre inverse), en  $\text{mmol.L}^{-1}$

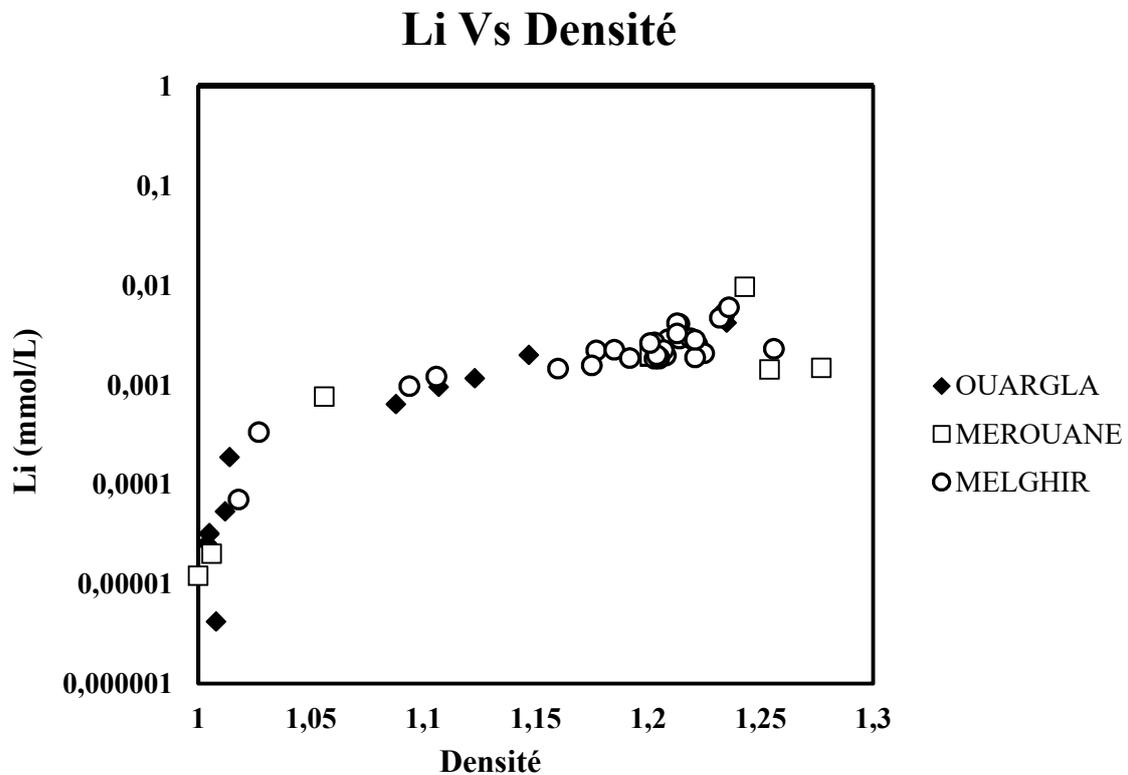


Figure 56 :  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$  en fonction de la densité, en  $\text{mmol.L}^{-1}$

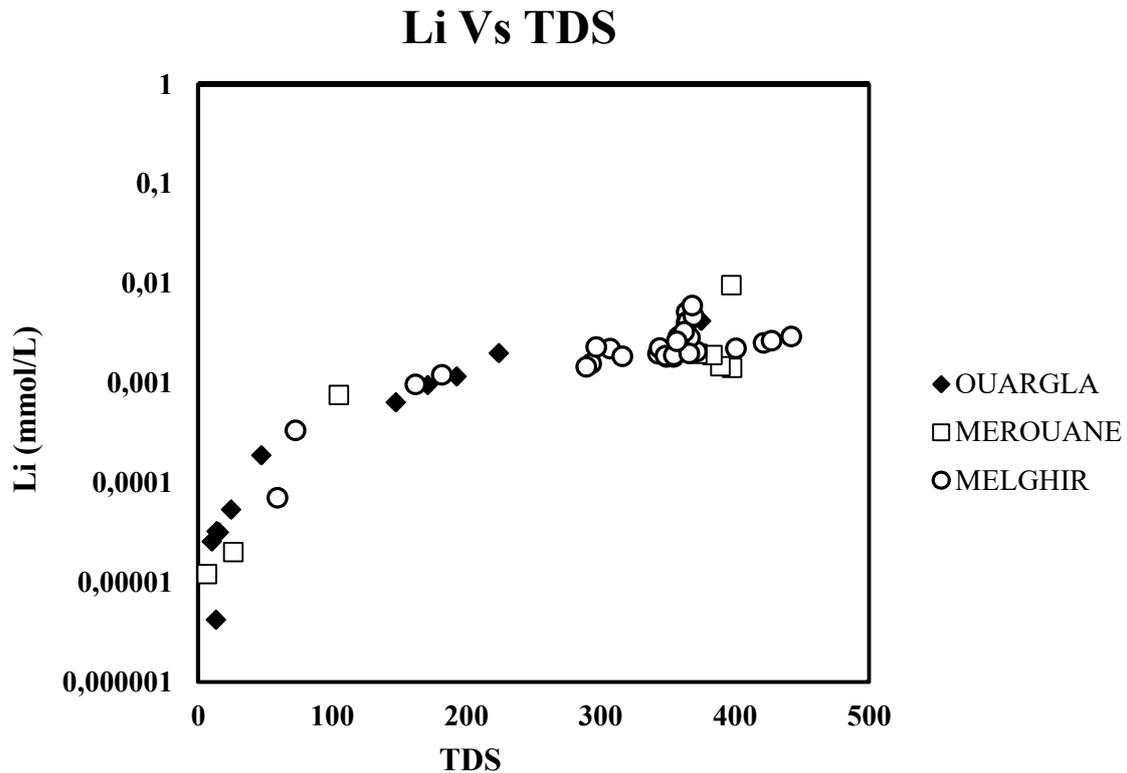


Figure 57 :  $\text{Log}_{10}(\text{Li})$  en fonction de TDS ( $\text{g.L}^{-1}$ ), en  $\text{mmol.L}^{-1}$

#### IV.7- Conclusion

Le type des saumures des chotts est chloruré sodique et potassique ou sulfaté sodique devenant localement chloruré et sulfaté calcique et magnésien, avec une grande variabilité pour celles de la cuvette de Ouargla. Le processus géochimique qui contrôle l'évolution de ces saumures à l'intérieur des chotts et des périphéries est l'évaporation. Le processus des échanges avec la matrice rocheuse est aussi exprimé par le comportement du potassium et du lithium. Les diagrammes d'équilibre montrent que les saumures des périphéries des chotts sont sursaturées vis-à-vis de la calcite, du gypse et de l'anhydrite et sous saturées vis-à-vis de l'halite. Par contre les saumures des chotts sont saturées et parfois sursaturées vis-à-vis de l'anhydrite, du gypse, de l'halite, et de la bloedite mais insaturées vis-à-vis de la sylvite pour les chotts Melghir et Merouane. Celles de la cuvette de Ouargla et la station de Ménia ne sont saturées que vis-à-vis de l'anhydrite et du gypse. Ces résultats traduisent la concentration des saumures dans la direction des chotts. Le lithium se concentre progressivement et de façon continue dans toutes les saumures. Sa molalité augmente plus vite dans les faibles concentrations, d'une part ; d'autre part elle montre une accélération dans certaines saumures et une continuation avec la même

vitesse d'augmentation dans les autres. Ce phénomène est expliqué par la différence de nature des saumures. Latéralement, les teneurs en lithium dans les chotts étudiés ont mis en évidence l'existence de deux pôles de concentration élevées. Le premier pôle, de 29 ppm, est le chott Baghdad, le deuxième pôle, plus intéressant, de 66 ppm, est centré autour du site Hamraya du chott Merouane. Ces pôles sont caractérisés par leurs plus basses altitudes et leur éloignement extrême des embouchures des chotts. L'étude des relations bilatérales révèle la consommation des ions majeurs avec la concentration des saumures exprimée par les teneurs croissantes du lithium. L'halite consomme Cl et Na, le gypse consomme Ca et SO<sub>4</sub>. Le magnésium est aussi consommé par l'attapulgite. K ne semble pas précipité car gardant son trend constant même vers les stades ultimes de concentration atteints par les saumures. Il semble être fixé par les argiles du sol comme déjà signalé par Vallès [134] lors de son étude des eaux voisines des chotts. Il ne dépend pas uniquement de la concentration des saumures.

Le lithium diminue avec le pH. La densité et la TDS confirme l'individualisation des deux types de saumures à partir de la densité 1,23, et TDS de 360 g/L. L'évaporation isotherme expliquerait peut-être ce phénomène. Ces résultats montrent que le lithium est l'un des meilleurs traceurs pour suivre l'évolution des saumures. Il nous a permis de suivre même le traceur traditionnellement utilisé qui est le chlore.

**TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET  
DISCUSSION**

**CINQUIEME CHAPITRE : L'EVAPORATION  
ISOTHERME POUR L'ETUDE DES SAUMURES ET  
LEUR POTENTIEL MINIER EN LITHIUM**

## CINQUIEME CHAPITRE : L'EVAPORATION ISOTHERME POUR L'ETUDE DES SAUMURES ET LEUR POTENTIEL MINER EN LITHIUM

### V.1. Evaporation isotherme de la saumure de chott Baghdad sans dosage de lithium

#### V.1.1- Introduction

Les chotts et sebkhas couvrent une importante superficie de l'Algérie. Ils sont répartis sur l'ensemble du pays. Toutefois, ils sont plus concentrés au nord du Sahara et dans les hauts plateaux. Les plus importants sont les chotts Merouance, Melghir, Hodna, Echergui. Ces milieux contiennent des réserves très importantes en saumures qui constituent une source naturelle de sels minéraux. Ces sels sont : chlorure de sodium (NaCl), chlorure de potassium (KCl) et chlorure de magnésium ( $MgCl_2$ ), sulfate de magnésium ( $MgSO_4$ ), sulfate potassium ( $K_2SO_4$ ) et sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ). Leur grande importance dans les domaines industriels et agricoles a suscité l'intérêt des scientifiques et des politiques pour la valorisation de ces ressources naturelles. La composition des saumures naturelles est très complexe, ce qui rend délicat leur valorisation. Dans son livre "pour la formation de gisements des sels océaniques", N.S. Kurnakova, écrit : "Sans aucun doute, il aurait été impossible, sans représentations géométriques, de comprendre les phénomènes naturels et de contrôler le processus industriel". Ainsi, le traitement de ces ressources ne peut être appréhendé sans recours aux diagrammes de solubilité adéquats. L'évaporation isotherme est utilisée pour la caractérisation des saumures naturelles comme première étape pour leur valorisation.

Les saumures naturelles sont assimilées au système quinaire océanique  $Na^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-}/H_2O$ . Ce système comporte les espèces majeures présentes dans ce type particulier de solutions très concentrées. Pour caractériser la saumure du chott Baghdad, nous avons exploité la représentation géométrique du système quinaire océanique à 35 °C pour positionner d'abord la saumure dans son contexte thermodynamique, ensuite, pour suivre son cheminement avant de déterminer les séquences de cristallisation des sels précipités au cours de son évaporation isotherme.

## V.1.2- Système représentatif d'une saumure

### V.1.2.1- Constituants

L'eau de mer et les saumures naturelles contiennent des éléments majeurs qui sont : Na, K, Mg, Ca, Cl, et SO<sub>4</sub>, des éléments mineurs qui sont : Br, C, Sr, B, Si et F et des éléments en traces qui sont : Cr, N, Li, Ru, P, I, In, Zn, Fe, Al et Mo. Le carbone se trouve essentiellement à l'état de carbonates.

Le tableau suivant donne la part de chacun des constituants dans l'eau de mer [139].

Tableau 8 : Composition ionique de l'eau de mer [139]

Eléments majeurs	Moyenne (mg /l)	Eléments mineurs	Moyenne (mg /l)	Eléments en trace	Moyenne (mg /l)
Na <sup>+</sup>	10500	Br	65	Cr	0.6
K <sup>+</sup>	380	C	28	N	0.5
Ca <sup>2+</sup>	400	Sr	8	Li	0.17
Mg <sup>2+</sup>	1360	B	4,6	Ru	0.12
Cl <sup>-</sup>	19000	Si	3	P	0.07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	885	F	1,3	I	0.06
				In	0.02
				Zn	0.01
				Fe	0.01
				Al	0.01
				Mo	0.01

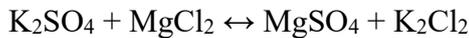
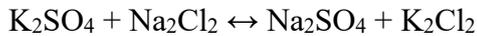
### V.1.2.2- Système représentatif

Au début de l'évaporation isotherme, les ions calcium sont éliminés sous forme de carbonates et de sulfates et n'interviennent plus dans la suite de l'évaporation. Les éléments mineurs et en traces restent dans la solution car leur produit de solubilité n'est pas satisfait. Cependant, une certaine quantité est entraînée avec les sels et ou piégés dans les eaux d'imprégnation des solides précipités et disparaissent ainsi des eaux mères. Leurs teneurs sont trop faibles pour être prises en compte dans l'étude du système, mais elles augmentent notamment au cours de l'évaporation.

Comme l'ion Ca<sup>2+</sup>, les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> interviennent au cours des premières étapes d'une séquence de cristallisation et disparaissent quasi-complètement de la solution. Ils ne sont donc pas pris en compte dans le système représentatif d'une saumure qui peut être réduit au système

quinaire :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce système a été adopté par d'Ans [140] dans ses travaux pour simuler le comportement des saumures à celui de l'eau de mer.

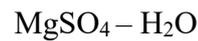
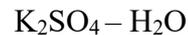
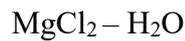
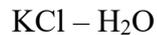
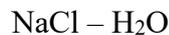
C'est un système réciproque de type 3/2 dans la classification de Radishev. Trois réactions d'échange sont observées :



### V.1.2.3-Sous systèmes

Le système quinaire inclut vingt sous-systèmes :

- 06 systèmes binaires

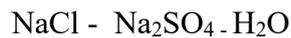


- 09 systèmes ternaires

6 à un anion commun

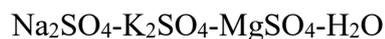


3 à un cation commun

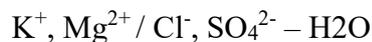
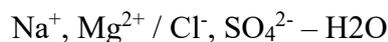
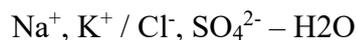


- 05 systèmes quaternaires

2 systèmes quaternaires simples



3 systèmes quaternaires réciproques



### V.1.2.4- Composés observés

On dénombre dans le système représentatif de la saumure près de 30 composés (Tableau 9) dont certains jouent un rôle important dans l'industrie. Les composés observés sont des sels de base ou des sels doubles, hydratés ou non, le plus souvent stœchiométriques, c'est-à-dire que la seule phase dont la composition est susceptible d'évoluer au cours de l'évaporation du système est la solution saline.

Tableau 9 : Composés observés dans le système quinaire océanique [141]

FORMULE	NOM MINERALOGIQUE	SYMBOLES
H <sub>2</sub> O	EAU	H
NaCl	HALITE	NC
NaCl 2 H <sub>2</sub> O		NC2
KCl	SYLVITE	KC
MgCl <sub>2</sub>		MC
MgCl <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O	BISCHOFITE	MC6
MgCl <sub>2</sub> n H <sub>2</sub> O		MCn
KClMgCl <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O	CARNALITE	KMC6
1,5KClMgCl <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O		1,5KMC2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	THENARDITE	NS
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O		NS7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 H <sub>2</sub> O	MIRABILITE	NS10
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		KS
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O		KS1
MgSO <sub>4</sub>		MS
MgSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	KIESERITE	MS1
MgSO <sub>4</sub> 4 H <sub>2</sub> O	LEOHARDITE	MS4
MgSO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O	EPSOMITE	MS7
MgSO <sub>4</sub> n H <sub>2</sub> O		MSn
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	GLASERITE	N3KS
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub>		NMS
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> 2 H <sub>2</sub> O		NMS2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> 2,5 H <sub>2</sub> O	LOWEITE	NMS2,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> 4 H <sub>2</sub> O	ASKARANITE	NMS4
3 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub>	VANTHOFFITE	3NMS
KClMgSO <sub>4</sub> 4 H <sub>2</sub> O	KAINITE	KCMS3
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> 4 H <sub>2</sub> O	LEONITE	KMS4
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O	SCHONITE	KMS6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2MgSO <sub>4</sub>	LANGBEINITE	K2MS
MgSO <sub>4</sub> NaCl 9 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	D'ANSITE	NC9NMS

### V.1.2.5- Représentation graphique

Le repère utilisé pour la représentation du quinaire océanique est un prisme droit, à base triangulaire (figure 58). Ses bases sont des triangles équilatéraux dont les sommets sont les points représentatifs des phases solides suivantes :  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . La teneur en eau ne figure pas dans ce mode de représentation, destiné essentiellement à prévoir l'évolution de la composition saline au cours de l'évaporation. La teneur en eau est indiquée, si nécessaire par des valeurs numériques portées en regard des points caractéristiques. Pour pouvoir représenter le système quinaire océanique dans un repère tridimensionnel, on suppose que la saumure est constamment saturée en  $\text{NaCl}$ . C'est-à-dire qu'on travaille dans le domaine de précipitation de  $\text{NaCl}$ , inclus dans le prisme droit (figure 36).

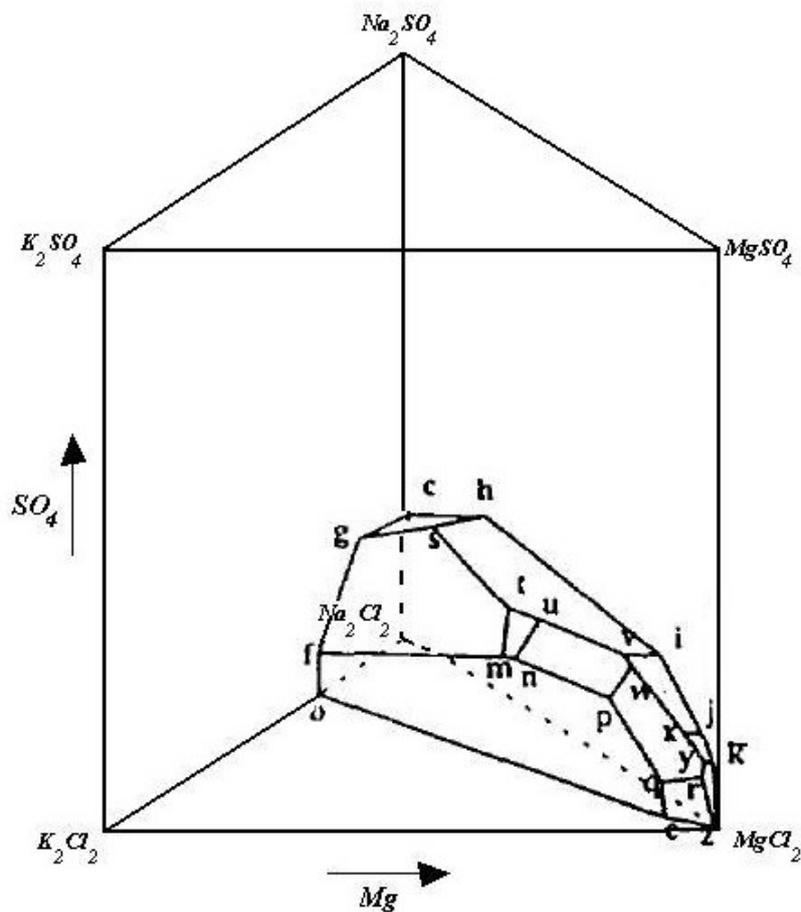


Figure 58 : Volume de précipitation de  $\text{NaCl}$  à  $25^\circ\text{C}$  dans un système quinaire océanique [141].

Dans ce qui suit, on s'intéresse au domaine de saturation de l'halite ( $\text{NaCl}$ ) : sa représentation spatiale et plane.

### V.1.2.5.1- Représentation spatiale du système quinaire océanique

Le système quinaire océanique est étudié à température constante et à pression atmosphérique et saturé en NaCl. Ce système, est susceptible d'être représenté dans un système à trois axes non-coplanaires (O, X, Y, Z) tel que présenté par la figure 37. Les axes sont gradués en moles par 1000 moles d'eau et représentent respectivement la proportion en  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}_2^{2+}$ . En effet, dans les solutions concentrées en électrolytes forts « le solvant ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ne peut plus être assimilé à un milieu simple et continu étant donné que sa structure moléculaire subit une altération » [142]. Ainsi, en vue d'une meilleure représentation du phénomène de cristallisation, il est plus judicieux de prendre pour référence un nombre de molécules d'eau auxquelles est rapporté le nombre de moles d'ions.

On note aussi que l'entité  $\text{K}_2^{2+}$  n'a pas d'existence chimique. Toutefois, elle est adoptée pour des raisons d'équivalence de valence.

Le lieu des points représentatifs des solutions en équilibre avec un seul corps de dépôt est un volume ( $V = 3$ ). Ce volume est limité par des surfaces ( $V = 2$ ) qui correspondent aux solutions en équilibre avec deux corps de dépôt. Ces surfaces se coupent suivant des lignes ( $V = 1$ ) qui indiquent la présence simultanée, en équilibre avec les solutions, de trois corps de dépôt. Enfin ces lignes se coupent en des points invariants ( $V = 0$ ) qui représentent des solutions en équilibre avec 4 corps de dépôt.

Par exemple, la face UVWPN correspond à la précipitation simultanée de l'halite (NaCl) et de léonite. La ligne UV correspond à la co-précipitation de trois sels : halite, léonite et astrakanite. Le point T correspond à la précipitation de quatre solides Schoenite, Astrakanite, glaserite et halite. Elle représente un point invariant non vrai, puisque lorsqu'on poursuit l'évaporation de la saumure, un sel va se dissoudre au profit d'un autre sel, ainsi la variance augmente à 1 et on se déplace suivant une ligne jusqu'au point invariant suivant. Par contre, le point Z, représenté dans la figure 59, est un point invariant vrai puisque même si on poursuit l'évaporation rien ne change au niveau des sels précipités. Les domaines de double saturation limitant le volume de saturation de NaCl et susceptibles d'être présents dans un système quinaire océanique.

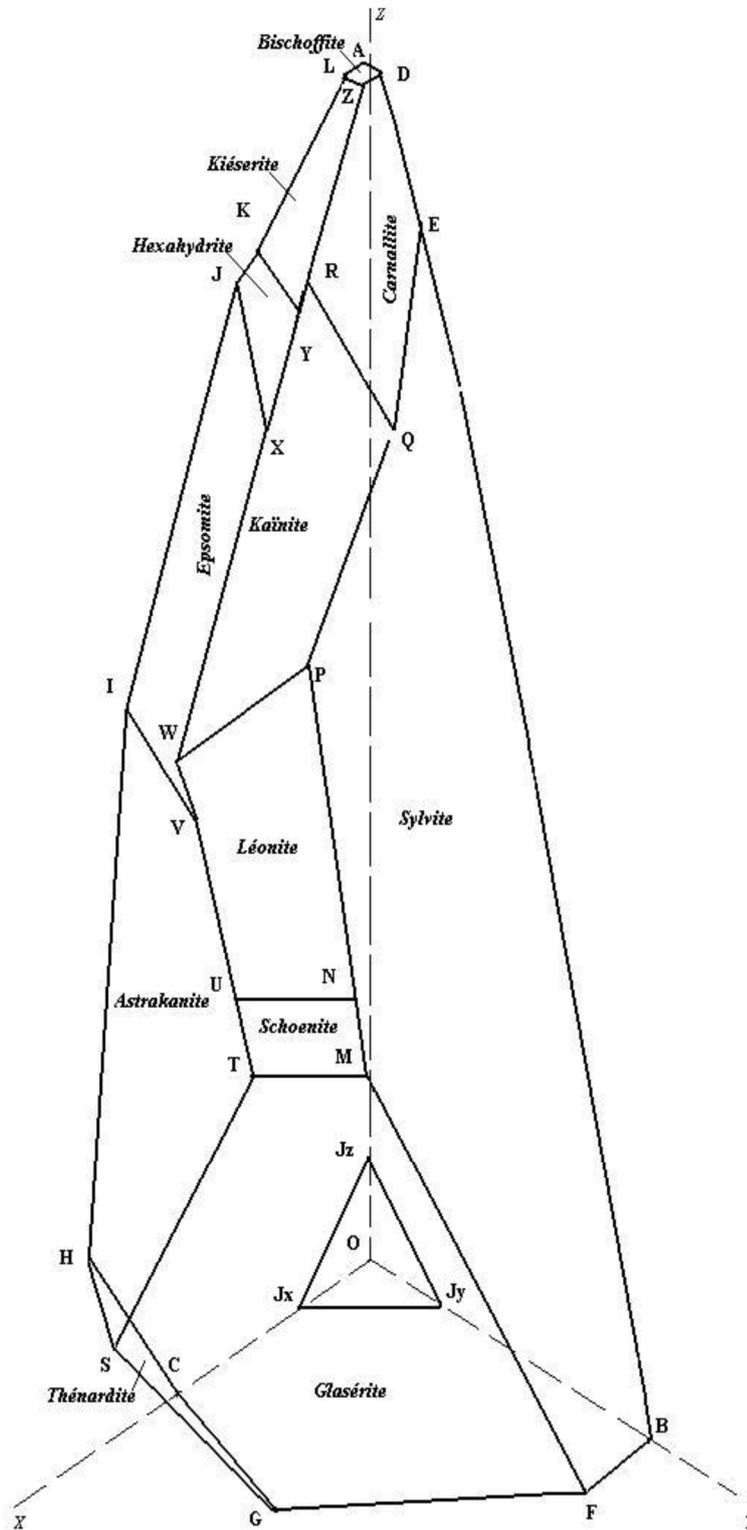


Figure 59 : Diagramme spatial du système  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} // \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$  [140].

Les points présents dans ce diagramme de phases spatial sont exprimés en coordonnées de Jänecké (Tableau 8). En effet, la représentation de Jänecké est celle qui s'adapte mieux à notre système. Elle fournit une expression de composition plus adéquate à l'étude de saumure que les expressions classiques (fraction molaire, molalité, etc.). Selon Jänecké, l'expression de la composition est relative à la quantité totale des anions ou des cations et prend en compte leur charge. Ainsi, les coordonnées de Jänecké  $X_K$ ,  $X_{Mg}$ ,  $Y_{SO_4}$ , et  $Z_{H_2O}$  dans le système  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+} / Cl^-$ ,  $SO_4^{2-} // H_2O$  sont exprimées de la façon suivante [133] :

$$X_K = \frac{100 \times n_{K^+}}{P} \quad X_{Mg} = \frac{100 \times n_{Mg^{2+}}}{P} \times 2 \quad Y_{SO_4} = \frac{100 \times n_{SO_4^{2-}}}{P} \times 2 \quad Z_{H_2O} = \frac{100 \times n_{H_2O}}{P}$$

Avec P : la somme des nombres de moles de charges de chaque ion.

$$P = n_{Na^+} + n_{K^+} + 2 \times n_{Mg^{2+}} = 2 \times n_{SO_4^{2-}} + n_{Cl^-}$$

Le tableau 8 donne les différentes coordonnées de Jänecké des points présents dans la représentation spatiale à 25°C (figure 36). Dans ce tableau les abréviations suivantes ont été utilisées pour désigner les phases solides qui apparaissent à l'équilibre :

1. n (NaCl),
2. mi (mirabilite),
3. as (astrakanite),
4. gl (glasérite),
5. sy (sylvite),
6. lé (léonite),
7. ka (kainite),
8. ki (kiésérite),
9. ep (epsomite),
10. ca (carnallite),
11. bi (bishofite),
12. he (hexahydrate).

Tableau 10 : Coordonnées du Jänecké de système quinaire à 25°C [143]

Points	$X_K$	$X_{Mg}$	$Y_{SO4}$	$Z_{H2O}$	P	Les phases en équilibre
C	0	0	20.21	802	124.68	n +mi
H	0	25.29	28.9	762	131.233	n+mi+as
S	14.25	22.15	30.72	694	144.09	n+mi+as+gl
T	14.38	47.94	25.34	685	145.98	n+as+gl+sc
U	13.06	56.52	25.85	663	150.82	n+as+sc+lé
V	9.01	77.47	2.65	628	159.23	n+as+lé+ep
I	0	81.79	23.55	682	146.62	n+as+ep
W	9.04	79.85	2.2	619	161.55	n+ep+ka+lé
G	14.71	0	21.8	722	138.5	n+mi+gl
F	29.68	0	6.95	738	135.5	n+gl+sy
M	19.37	49.06	19.38	678	147.49	n+gl+sy+sc
N	18.62	52.93	19.5	669	149.47	n+sc+sy+lé
P	11.38	75.89	18.31	623	160.51	n+lé+sy+ka
X	4.28	91.69	15.15	595	168.06	n+ka+ep+he
J	0	94.64	14.25	596	167.78	n+ep+he
Q	7	88.32	6.3	598	167.22	n+ka+sy+ca
Z	0.34	99.02	1.04	475	210.52	n+ca+ki+bi
L	0	99.1	1.25	476	210.08	n+ki+bi
A	0	99.25	0	480	208.33	n+bi
E	6.91	88.04	0	615	162.6	n+sy+ca
B	30.2	0	0	770	129.87	n+sy
K	0	96.95	10.6	540	185.18	n+he+ki
Y	2.21	96.13	11.05	552	181.16	n+ka+he+ki
R	2.25	95.31	8.08	530	188.67	n+ka+ca+ki
D	0.41	98.84	0	473	211.41	n+bi+ca

Pour mieux assimiler et suivre l'évolution de l'évaporation de la saumure naturelle, on préfère travailler dans une représentation plane.

### V.1.2.5.1- Représentation plane du système quinaire océanique : projection de Jänecke

La projection de Jänecke est utilisée pour permettre le passage de la représentation spatiale à la représentation plane. Elle est appelée aussi projection centrale. En effet, on procède à une projection issue du point central O qui représente une solution saturée en NaCl (figure 37). Le plan de projection est parallèle au plan passant par les sommets des vecteurs unitaires ( $J_x, J_y, J_z$ ).

Ainsi, nous obtenons un diagramme projeté dans un triangle équilatéral (figures 38 et 39). Ce triangle équilatéral est formé de :

- Trois sommets représentant des solutions dont chacune est en équilibre avec l'une des trois phases solides suivantes ( $\text{NaCl}+\text{KCl}$ ), ( $\text{NaCl}+\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et ( $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).
- Des côtés désignant des systèmes ternaires.
- Des surfaces désignant les systèmes en équilibre avec 2 phases solides.
- Des lignes désignant des systèmes en équilibre avec trois phases solides.

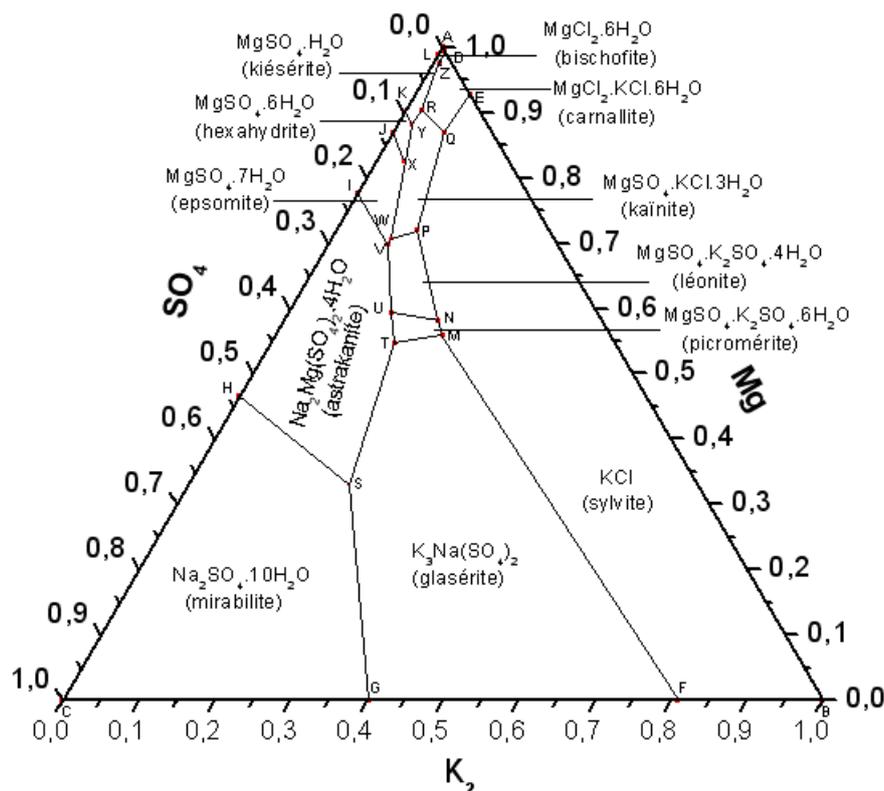


Figure 60 : Projection centrale du diagramme quinaire  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  dans un triangle équilatéral selon Jänecke à  $25^\circ\text{C}$  [140].

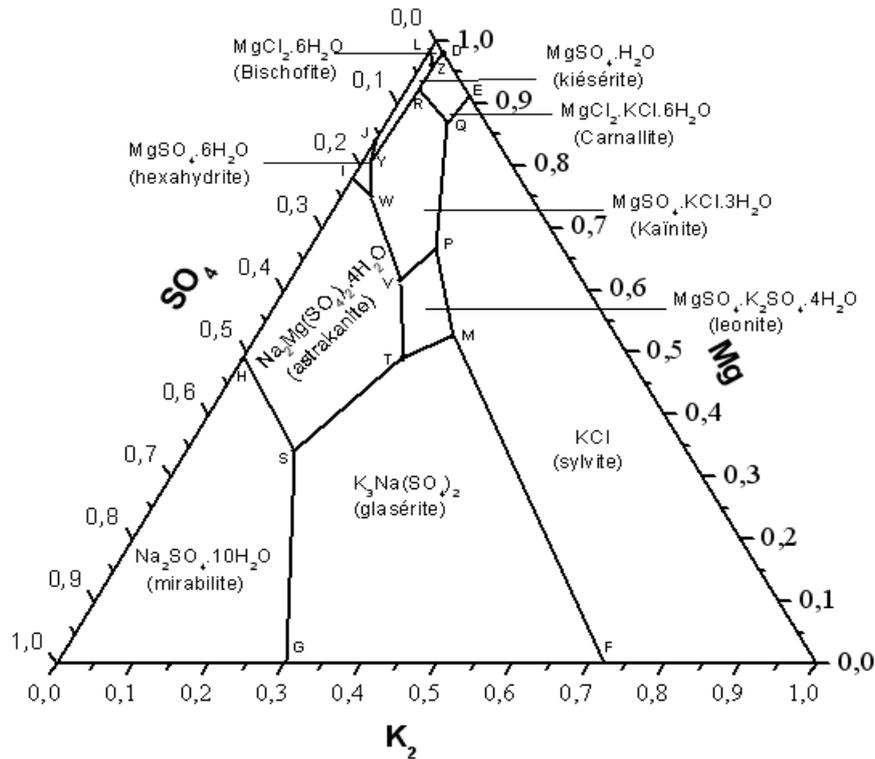


Figure 61 : Projection centrale du diagramme quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  dans un triangle équilatéral selon Jänecke à  $35^\circ\text{C}$  [140].

Les diagrammes de représentation de Jänecke sont retracés suite à la conversion des coordonnées de Jänecke en pourcentage (%) en chaque élément aux températures considérées. Ces diagrammes de phases ont été le sujet de plusieurs études [130, 132, 134, 135]. Des études antérieures [136] de superposition de deux diagrammes à  $25^\circ\text{C}$  et  $35^\circ\text{C}$  montrent que la température a un grand effet sur la nature et la quantité des phases pouvant cristalliser lors d'une évaporation. En effet, en comparant les deux isothermes  $35^\circ\text{C}$  et  $25^\circ\text{C}$ , on remarque la disparition des domaines de la schoenite ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de l'epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) du diagramme quinaire à  $35^\circ\text{C}$ . Dans cette étude, on choisit de travailler à une température de  $35^\circ\text{C}$  pour assimiler les conditions d'évaporation naturelle au Chott Baghdad. En effet, l'étude climatique de la région de Ouargla où évolue le chott Baghdad a relevé une température moyenne dépassant  $35^\circ\text{C}$ .

### V.1.3- Résultats expérimentaux

Les caractéristiques de la saumure du Chott Baghdad qui a subi l'évaporation isotherme, objet de cette étude est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Composition ionique et densité de la saumure naturelle du Chott Baghdad.

Densité	Ca <sup>2+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g.l <sup>-1</sup> )
1,223	0,40	8,14	89,00	9,60	155,43	15,00

Au fur et à mesure de l'évaporation de cette saumure, des prélèvements des phases liquides et solides ont été effectués, avant d'être analysés. Les résultats obtenus pour les liquides sont présentés sur le tableau 12 et ceux pour les solides sur le tableau 13.

Tableau 12 : Composition ioniques des filtrats obtenus après chaque filtration à 35°C.

Solution	Densité	Ca <sup>2+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g.l <sup>-1</sup> )
SM	1,223	0,40	8,14	89,00	9,60	155,43	15,00
S1	1,235	0,12	14,45	72,00	13,60	152,70	23,00
S2	1,254	0,00	21,68	58,00	18,07	150,00	31,82
S3	1,275	0,00	28,00	52,00	23,43	147,13	37,93
S4	1,289	0,00	37,98	34,00	33,79	145,78	47,27
S5	1,293	0,00	42,90	20,00	36,34	159,45	39,45
S6	1,305	0,00	45,00	18,00	33,45	165,89	33,67

Tableau 13 : Composition ioniques des sels obtenus après chaque filtration à 35°C.

Sel	Densité	Ca <sup>2+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g.l <sup>-1</sup> )
Sel-1	1,235	0,42	0,15	37,56	0,10	60,76	1,41
Sel-2	1,254	0,08	0,19	37,23	0,22	61,18	1,17
Sel-3	1,275	0,00	0,12	35,25	0,24	53,58	3,99
Sel-4	1,289	0,00	0,14	33,00	0,93	39,70	20,30
Sel-5	1,293	0,00	0,60	22,86	18,10	20,77	43,57
Sel-6	1,305	0,00	0,78	22,86	21,27	22,92	47,71

La caractérisation par la diffraction des rayonnements X des sels cristallisés récupérés à chaque filtration sont présentés sur les figures 62 à 65.

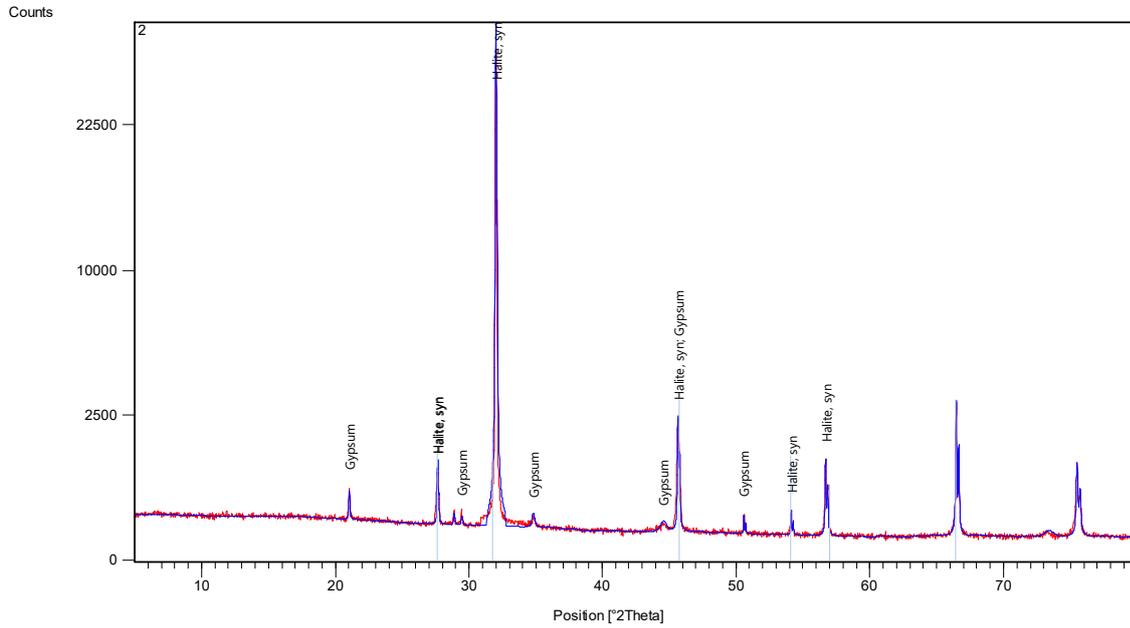


Figure 62 : Diffraction XR du Sel-2: Halite (NaCl) et Gypsum (CaSO<sub>4</sub>)

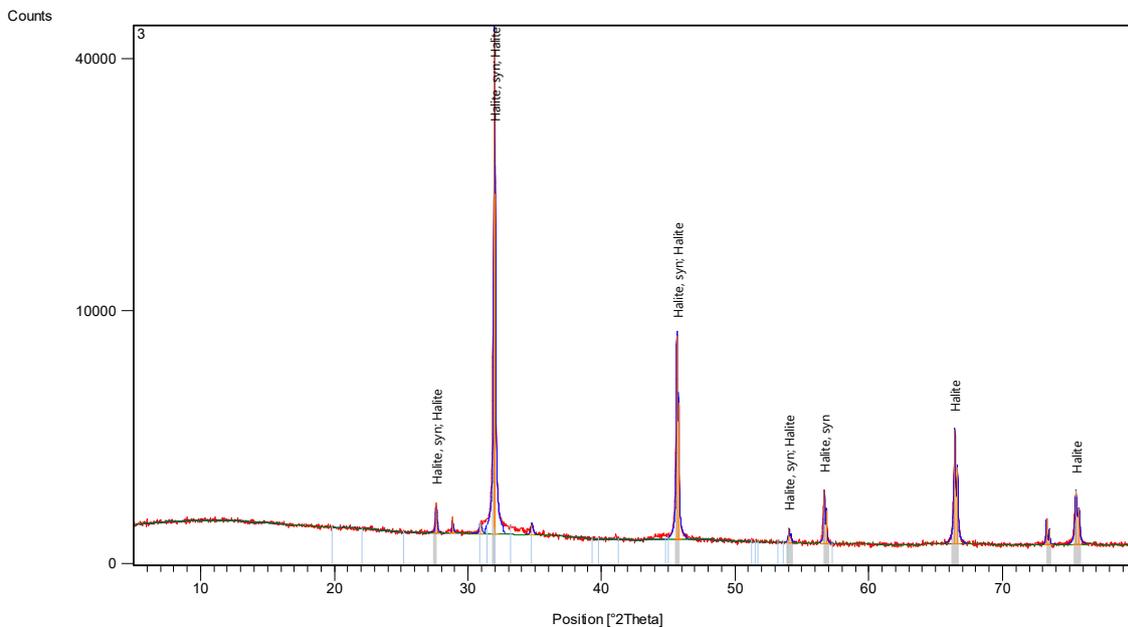


Figure 63 : Diffraction XR du Sel-4: Halite (NaCl)

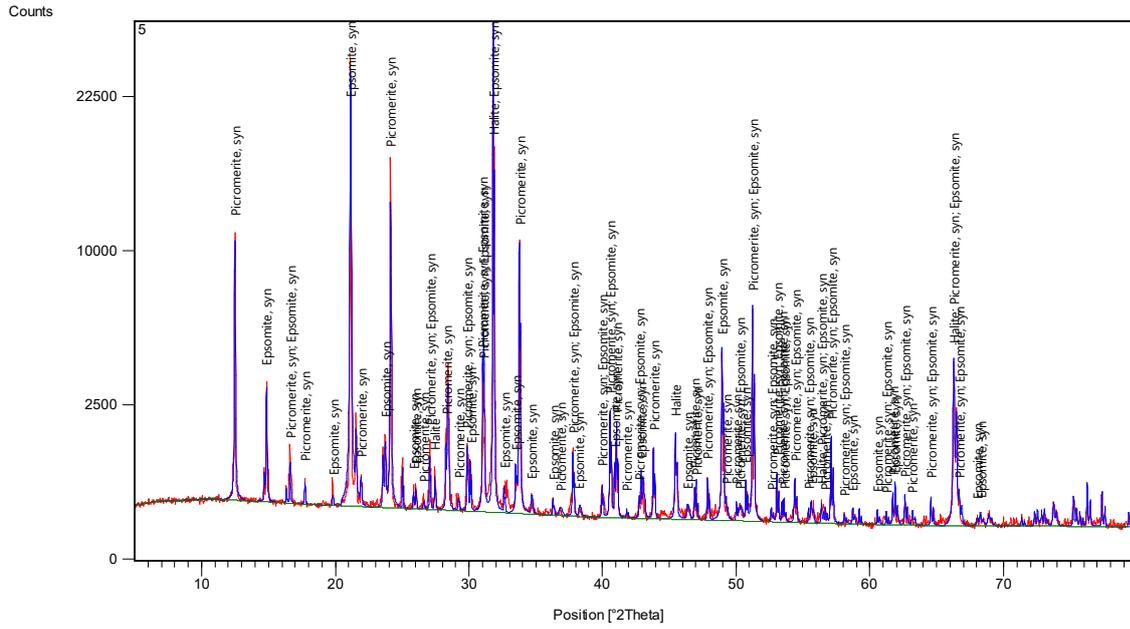


Figure 64 : Diffraction XR du Sel-5: Halite, Picromerite et Epsomite.

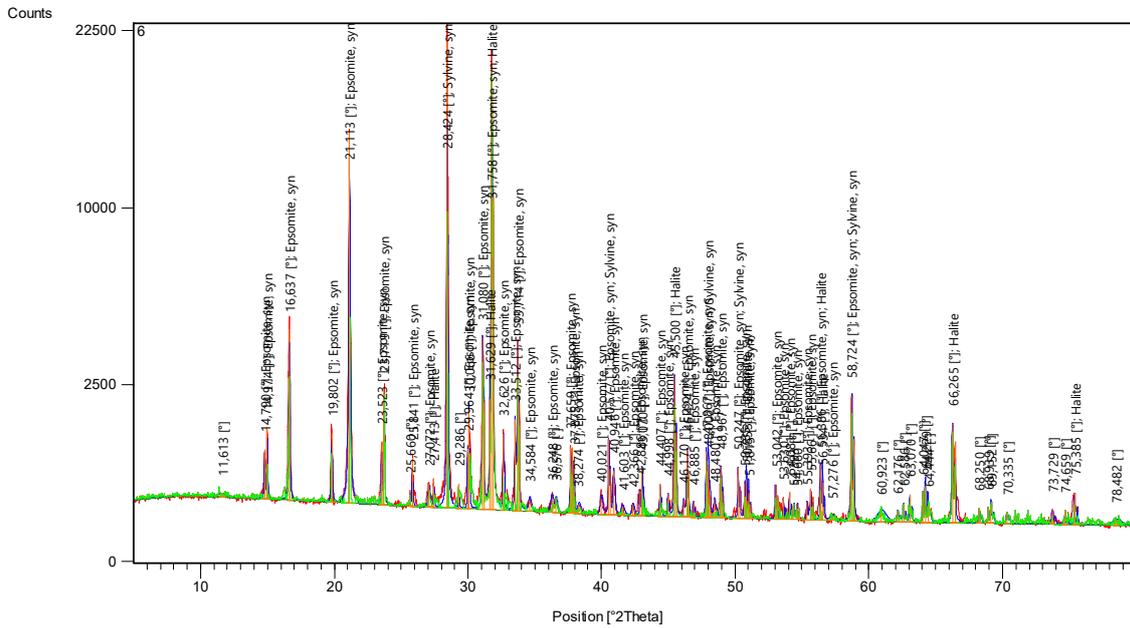


Figure 65 : Diffraction XR du Sel-6: Halite, Epsomite et Sylvite.

## V.1.4- Discussion des résultats

### V.1.4.1- Position de la saumure du chott Baghdad sur le diagramme océanique quinaire

Les coordonnées de Jänecke du point représentant la saumure naturelle du chott Baghdad sur le diagramme océanique quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ // $\text{H}_2\text{O}$  sont calculées en utilisant les formules suivantes [144]:

$$\%Mg = \frac{100.n_{Mg^{2+}}}{D}, \quad \%K_2 = \frac{100.n_{K^+}}{D}, \quad \%SO_4 = \frac{100.n_{SO_4^{2-}}}{D}$$

Où :  $D = n_{Mg^{2+}} + \frac{n_{K^+}}{2} + n_{SO_4^{2-}}$  et  $n_i$  le nombre de moles de l'entité  $i$

L'application de ces formules à la saumure du chott Baghdad (Tableau 11) a donné les coordonnées Jänecke suivants :

% Mg	%K <sub>2</sub>	% SO <sub>4</sub>
29,13	17,18	53,69

La projection de ces coordonnées sur le diagramme de solubilité océanique quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ // $\text{H}_2\text{O}$  (Figure 66) indique que la position de la saumure du chott Baghdad est dans le champ de cristallisation de la Glasérite. Cette position nous permettra de prédire son cheminement théorique.

Position de la Saumure du  
Chott Baghdad

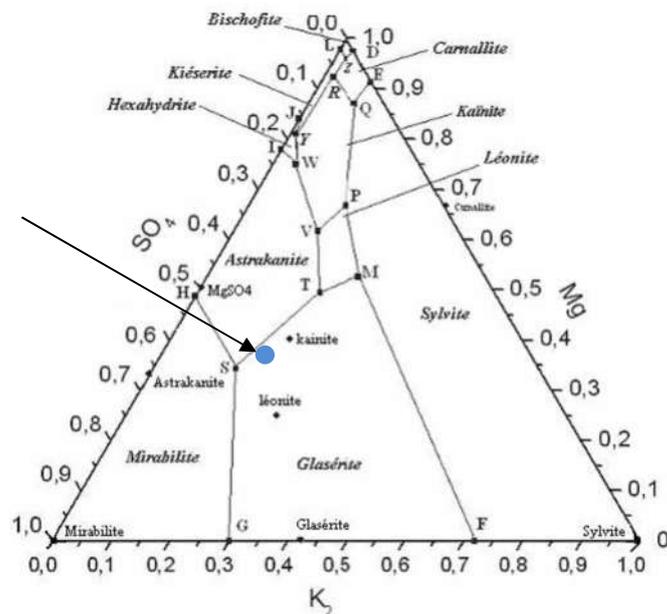


Figure 66 : Position de la saumure du chott Baghdad sur le diagramme de solubilités océanique quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ // $\text{H}_2\text{O}$  à 35°C.

### V.1.4.2- Cheminement théorique

Le cheminement théorique de la saumure du chott Baghdad est représenté sur le diagramme de solubilité océanique quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  (Figure 67). Nos prédictions en tenant compte de la loi de Gibbs :

$$v=c-\Phi$$

- $v$  : variance du système
- $\Phi$  : nombre de phases
- $c$  : nombre des constituants indépendants

Comme déjà indiqué (§V.1.2.5.1), dans le cas du système du diagramme océanique quinaire, toutes les solutions sont en permanence saturées en NaCl. Par conséquent, quand un point se trouve dans un pan donné appelé champ de cristallisation, cela veut dire que  $v=2=5-\Phi$ ; donc  $\Phi=3$ , deux sels et une solution. Avec ce raisonnement, l'évaporation de la saumure du chott Baghdad donnerait les séquences théoriques suivantes :

Tableau 14 : Séquences théoriques de cristallisation de sels

N° Sequence	Cheminement	Sels cristallisés
1	$\alpha \alpha'$ ( $v=3$ )	Halite (NaCl)
2	$\alpha' \beta$ ( $v=2$ )	Halite + Glasérite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ )
3	$\beta \text{ T}$	NaCl + Glaserite + Astrakanite ( $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ )
4	Point T	Décomposition de la Glasérite et apparition de la Léonite ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
5	TV	Halite + Astrakanite + Léonite.
6	Point V	Dissolution de la Leonite et apparition de la Kaïnite ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
7	VW	Halite + Astrakanite + Kaïnite
8		<i>Ce cheminement se poursuivra jusqu'au point Z si la quantité de saumure est suffisante.</i>

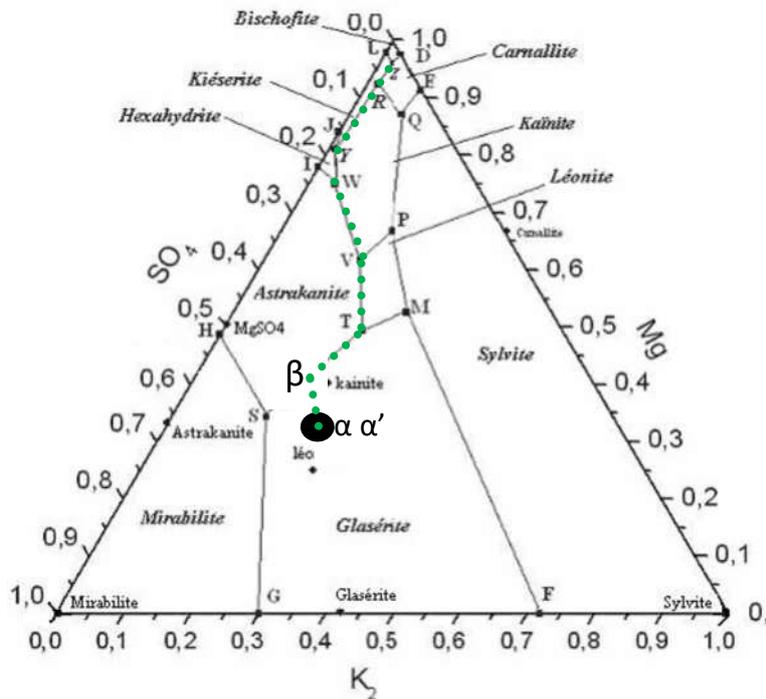


Figure 67: Cheminement théorique de la saumure du chott Baghdad sur le diagramme de solubilités océanique quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  à  $35^\circ\text{C}$ .

Au point Z (point invariant vrai), la solution ne n'évolue pas et se poursuivra jusqu'à l'assèchement total de la saumure. La Figure 67 montre le cheminement théorique décrit au tableau 14. Il est utile de mentionner que ces séquences théoriques de cristallisation sont souvent non respectées en raison des phénomènes de métastabilité des solutions hyper-concentrées [145,146,147].

#### V.1.4.3- Cheminement expérimental et séquences réelles de cristallisation

Avec les mêmes équations du paragraphe (§V.1.4.1), nous avons calculé les positions des solutions obtenues à chaque filtration. Elles sont ensuite projetées sur le diagramme océanique quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  à  $35^\circ\text{C}$ . La figure 68 montre ces positions qui ne sont autre que le cheminement expérimental de la saumure naturelle du chott Baghdad.

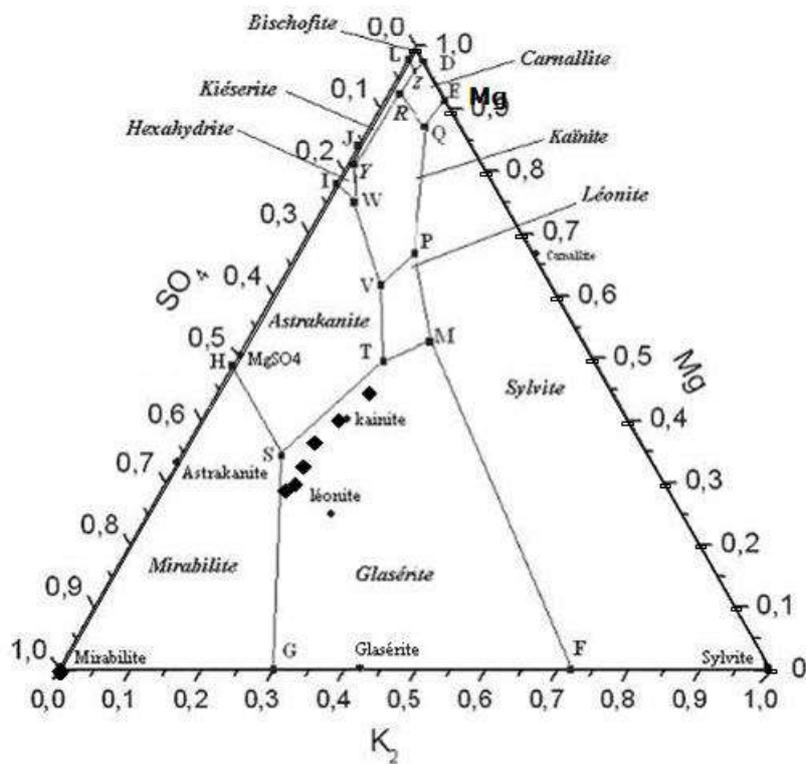


Figure 68 : Cheminement expérimental de la saumure du chott Baghdad sur le diagramme de solubilités océanique quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ // $\text{H}_2\text{O}$  à  $35^\circ\text{C}$ .

Ce cheminement est complètement différent du cheminement théorique (Figure 67).

Les diffractogrammes (figures 62 à 65) nous ont permis de déterminer la composition minéralogique des sels récupérés. Les séquences de cristallisation des sels identifiés sont listées sur le tableau 15. Ces séquences sont complètement différentes de celles prédites (tableau 12).

Tableau 15 : Séquences réelles de cristallisation des sels

Sels	Densité	Sels identifiés par la DRX
Salt-1	1,235	Gypsum + Halite
Salt-2	1,254	Gypsum + Halite
Salt-3	1,275	Halite
Salt-4	1,289	Halite
Salt-5	1,293	Halite + Picromerite ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) + Epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )
Salt-6	1,305	Halite + Sylvite (KCl) + Epsomite

Le tableau 15 montre l'apparition du chlorure de sodium entre les densités de 1,235 à 1,289. Dans la première étape, l'Halite a été accompagnée de Gypse ( $d = 1,235 \div 1,254$ ) avant de cristalliser seule ( $d = 1,254 \div 1,289$ ). L'apparition du gypse s'explique par la présence de quantités mineures de calcium dans la solution initiale comme indiqué dans le tableau 9. Cette solution est concentrée en ion sulfates. Par conséquent, et vu sa très faible solubilité, le gypse s'est précipité. Ces deux séquences sont les seules qui sont conformes à la prédiction (tableau 14, séquence n°1).

Le sel-5, précipité entre  $d = 1,289$  et  $d = 1,293$  est un mélange de chlorure de sodium, de Picromérite appelée aussi Schoenite ( $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ) et d'Epsomite ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Cette séquence est différente de celle prédite. De même, le sel-6 qui a cristallisé entre  $d = 1,293$  et  $d = 1,305$  renfermant l'Halite, la Sylvite (KCl) et l'Epsomite, est différent des dernières séquences prévisibles comme indiqué dans le Tableau 14.

Ainsi, le cheminement expérimental de la saumure est différent du cheminement théorique. Effectivement, les différents points de la saumure naturelle de Chott Bagdad évaporée sont situés à l'intérieur du champ de cristallisation Glasérite ( $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ ) (Figure 66), mais expérimentalement, ce sel, Glasérite, est absent et est remplacé par la Picromérite et l'Epsomite. De plus, le dernier point, qui représente la dernière solution S6, toujours dans le champ de Glasérite alors que le sel final formé renferme la Halite, la Sylvite et l'Epsomite, au lieu de Halite, Astrakanite ( $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ) et Glasérite ( $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ ).

L'examen des sels récupérés montre que seule la première séquence est en accord avec celle prédite. La Glaserite et l'Astrakanite sont absentes. Des observations similaires ont été faites par F. Khalissa et al [145] selon leur travail sur la saumure au sud de la Tunisie Zarzis Sabkhat El Mellah, où l'Epsomite a cristallisé à la place de l'Astrakanite et la Glasérite. De plus, le même phénomène a été observé par A. M'nif et R. Rokbani [146] lorsqu'ils ont étudié les saumures naturelles Sabkhat El Adhibate et Sabkhat El Mellah, où l'Epsomite a aussi remplacé l'Astrakanite.

Les différences établies ci-dessus entre les séquences de cristallisation prédites et expérimentales corroborent parfaitement avec le résultat atteint par Kurnakow et Nikolaew lorsqu'ils ont étudié le diagramme solaire tel qu'il est rapporté par Balarew [147]. En effet, sur le diagramme solaire, les champs de solubilité de l'Astrakanite, de la Kainite et de la Kiesérite sont ratés, c'est pourquoi l'Epsomite remplace l'Astrakanite. La même observation a été faite par Neitzel tel que rapportée par A. M'nif [146]. En effet, selon son travail sur la saumure du Great Salt Lake, il a mentionné que l'Astrakanite et quelques autres sels doubles cristallisent

uniquement lorsque des noyaux respectifs sont présents dans le système. En outre, M'nif et Rokbani [146] ont noté que le mélange récupéré d'Halite et d'Epsomite se transforme complètement en Astrakanite après une longue période. Ainsi, l'astrakanite est un minéral secondaire de néoformation.

La Glasérite n'a pas cristallisé en raison de sa cinétique plus lente comparée à l'Epsomite ou la Sylvite [146]. Il est maintenant établi que lorsque des secondes sont nécessaires pour la cristallisation du KCl et du NaCl, des minutes sont nécessaires pour la Picromérite ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), et des heures, parfois des mois sont nécessaires pour la cristallisation de la Léonite ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et la Glasérite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ) [148].

### V.1.5- Conclusion

Les résultats obtenus confirment que la projection centrale de Jänecke est indiquée pour étudier la saumure fortement concentrée en raison de sa pertinence et simplicité. Les séquences de cristallisation déterminées à la saumure naturelle de Chott Bagh sont : Gypse, Halite, Picromérite, Epsomite et Sylvite. Seulement pour la première séquence, une bonne corrélation est observée entre l'évolution prédite et l'expérimentation. Après cela, un écart clair est observé. Cet écart est causé principalement par des considérations cinétiques comme expliqué précédemment. Il est bien connu que les solutions fortement concentrées en magnésium forment un complexe  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [142] qui dirige et contrôle le cheminement futur de cristallisation des sels. Dans ce cas, les sels qui n'ont pas la forme cristalline octaédrique comme le complexe déjà mentionné, deviennent tellement flexibles et pénètrent le champ de cristallisation du sel juxtaposé pour le précipiter avant de cristalliser son propre sel. C'est le cas de Glasérite. L'astrakanite et d'autres sels doubles ne cristallisent que lorsque des noyaux respectifs sont présents dans le système, ce sont des minéraux secondaires [146]. Du point de vue économique et si les quantités des deux derniers sels précipités (tableau 15) sont appréciables, alors l'exploitation du  $\text{K}_2\text{SO}_4$  est à envisager après la quantification de ces séquences. D'autant que le procédé de production de ce sel est déjà réalisé [149].

## V.2- Comportement du Lithium en cours de l'évaporation isotherme – évaluation du potentiel minier en lithium

### V.2.1- Introduction

Pour extraire le lithium des saumures, une étude de son comportement est nécessaire. L'évaporation isotherme est la première approche pour suivre l'évolution des teneurs en lithium avec l'évaporation qui est le procédé principal d'exploitation du lithium dans les saumures [150]. L'évaporation isotherme à 35°C des saumures des deux meilleurs chotts a été étudiée. Celle de la saumure du chott Baghdad est réelle alors que celle de Hamraya est simulée avec le logiciel Phreeqc. L'évaluation du potentiel minier sera le résultat de ces évaporations isothermes.

### V.2.2- Comportement du lithium en cours de l'évaporation isotherme à 35°C des saumures des chotts Baghdad et Hamraya

#### V.2.2.1- Evaporation isotherme de la saumure du chott Baghdad

Quatre (4) litres de la saumure du chott Baghdad ont été évaporés selon la méthodologie et avec le matériel similaire décrits en chapitre III, paragraphe (§III.2.3). Sa composition ionique et ses paramètres physico-chimiques sont présentés sur le tableau 16.

Tableau 16 : Composition ionique de la saumure du chott Baghdad.

Densité	Ca <sup>2+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g.l <sup>-1</sup> )	Li <sup>+</sup> (g.l <sup>-1</sup> )
1.235	2.354	18.23	87.73	7.167	191.6	30.17	0,029

Au fur et à mesure de l'évaporation de cette saumure, des prélèvements des phases liquides et solides ont été effectués avant d'être analysés. Les résultats obtenus pour les liquides sont présentés sur le tableau 17.

La projection des coordonnées de la saumure sur le diagramme de solubilités océanique quinaire Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>//H<sub>2</sub>O (Figure 66) indique que la position de la saumure du chott Baghdad est dans le champ de cristallisation de la Glasérite. Cette position nous permettra de prédire le cheminement théorique de la saumure au cours de l'évaporation isotherme à 35°C.

Tableau 17 : Composition ioniques (g.L<sup>-1</sup>) des filtrats obtenus après chaque filtration à 35°C.

Solution	Densité	Ca <sup>2+</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	Li <sup>+</sup> (ppm)
SM	1,223	0,40	8,14	89,00	9,60	155,43	15,00	29
S1	1,235	0,12	14,45	72,00	13,60	152,70	23,00	31
S2	1,254	0,00	21,68	58,00	18,07	150,00	31,82	36
S3	1,275	0,00	28,00	52,00	23,43	147,13	37,93	38
S4	1,289	0,00	37,98	34,00	33,79	145,78	47,27	40
S5	1,293	0,00	42,90	20,00	36,34	159,45	39,45	52
S6	1,305	0,00	45,00	18,00	33,45	165,89	33,67	60

Ce cheminement théorique et le cheminement réel sont déjà décrits au paragraphe V.1. La séquence réelle de cristallisation est : Gypse→Halite→ Picromerite→Epsomite →Sylvite.

Les teneurs en lithium sont passées de 29 ppm 60 ppm (figure 70) de la densité 1,223 à 1,309. La quantité d'eau est insuffisante pour atteindre les stades ultimes de l'évaporation. Par comparaison à la saumure de Sabkhat El Adhibate où les teneurs en lithium sont passés de 20 ppm à 230 ppm entre les densités 1,22 à 1,35, alors que dans celle de la mer morte sont passés de 60 ppm à 160 ppm entre les densités 1,24 à 1,35. L'étude menée par M'nif et al. [151] a montré que la position de la saumure sur le diagramme ternaire conditionne l'évolution future des teneurs en lithium avec l'évaporation car le lithium est piégé préférentiellement par les différents sels présents dans le système. En effet, la figure 70 qui représente l'évolution des teneurs en lithium montre deux vitesses d'augmentation, la première de la densité 1.22 à 1.29, la deuxième de 1.29 à 1.32. La première (en pointillés) est lente en raison de la cristallisation du NaCl qui piège beaucoup de lithium relativement aux sels ultérieurs. La deuxième (ligne continue), après la densité 1.29, plus rapide où cristallisent d'autres sels autres que l'Halite qui retiennent beaucoup moins de lithium. Ceci corrobore parfaitement aux résultats de de M'nif et al. [151].

Dans le cas de notre saumure, l'allure des teneurs en lithium est croissante mais son allure future n'est pas prédite. Il faudra réaliser une évaporation d'un grand volume de saumure au laboratoire et mener une évaporation solaire sur site jusqu'à des valeurs avancées de la densité.

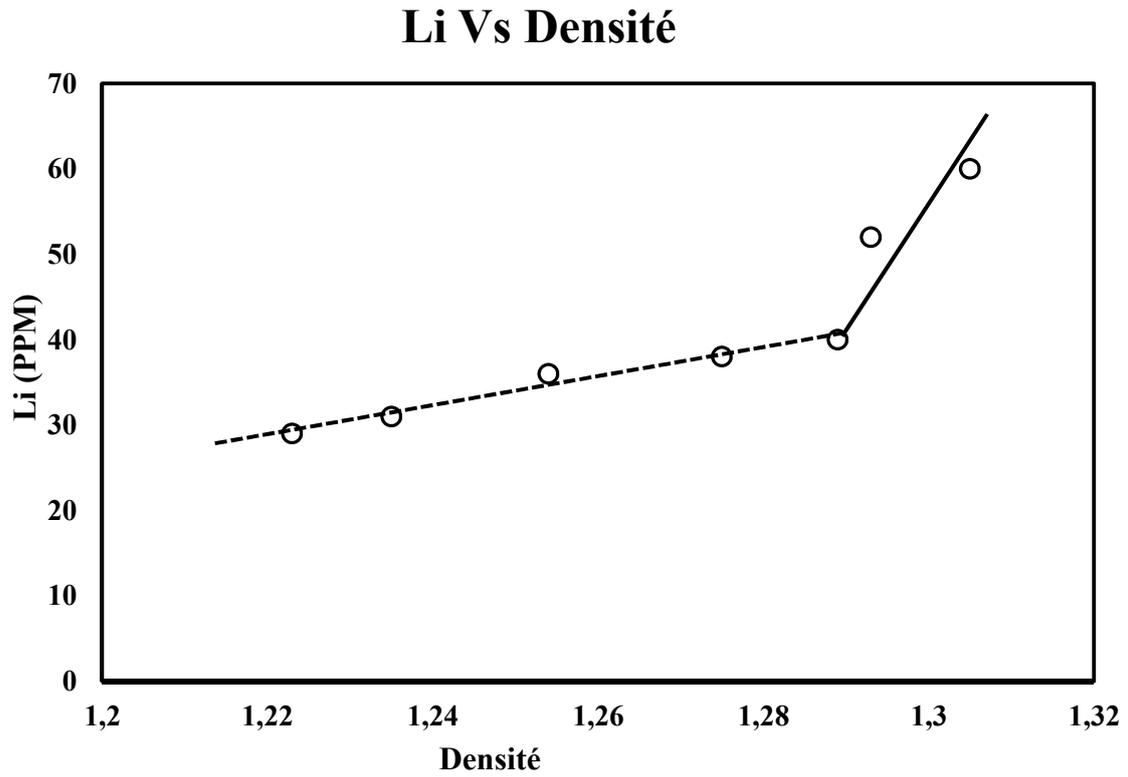


Figure 69 : Evolution des teneurs en lithium avec l'évaporation de la saumure du chott Baghdad

### V.2.2.2- Simulation de l'évaporation isotherme de la saumure de Hamraya

Beaucoup de travaux de simulation de l'évaporation isotherme à l'aide du logiciel Phreeqc, ont été réalisés avec succès [132, 131] d'une part, d'autre part, la simulation de l'évaporation de la saumure du chott Baghdad a abouti aux mêmes résultats que l'évaporation réelle. C'est pour cette raison que la saumure du site le plus intéressant en teneurs de lithium, à savoir le site Hamraya, a été étudiée à l'aide du logiciel Phreeqc.

La composition ionique de la saumure de Hamraya est présentée sur le tableau 18.

Tableau 18 : composition ionique et densité de la saumure du chott Hamraya.

Densité	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup>
1.23	10,80	36,00	72,00	11,60	190,00	19,20	0,37	66

Cette saumure ne peut pas être étudiée avec le diagramme de solubilités océanique quinaire Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>//H<sub>2</sub>O, car le calcium ne peut pas être négligé en raison de forte teneur (10,8 g.L<sup>-1</sup>). Les bicarbonates aussi sont présents.

Une simulation de l'évaporation isotherme de 10 Kg de cette saumure a été faite par le logiciel Phreeqc (version 3.3.7). Le modèle thermodynamique utilisé pour le calcul des spéciations est celui de Pitzer. Ce modèle a déjà donné des résultats acceptables [132].

La simulation de l'évaporation de 1 Kg de saumure à 35°C a été faite par déduction du système de 55 moles de H<sub>2</sub>O en 10 étapes. Ses résultats sont présentés sur le tableau 17.

Tableau 19 : Composition ionique des solutions après chaque déduction de 5 moles de H<sub>2</sub>O de la saumure de Hamraya.

Densité	Ca 2+	Mg 2+	Na+	K+	Cl	SO4 2-	HCO3 -	Li <sup>+</sup> (ppm)
1,23	10,8	36	72	11,6	190	19,2	0,37	66
1,25	14,49	42,96	74	11,8	192	19,48	0,365	74
1,27	17,62	47,52	68	13,2	194	19,89	0,324	83
1,28	18,68	48,96	62	13,4	196	20,806	0,297	95
1,29	18,66	48	62	13,4	198	25,806	0,329	110
1,30	23,21	56,88	60	13,8	200	26,37	0,38	132
1,32	28,79	67,2	62	20,2	202	26,432	0,41	164
1,33	30,48	68,64	60	20,6	204	29,798	0,365	217
1,35	31,62	70,08	56	21	206	33,66	0,378	320
1,36	32,81	72,72	56	21,4	208	36,22	0,398	610

La séquence de cristallisation des sels est : Gpse (CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O) → Halite (NaCl) → Glauberite (Na<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) → Kieserite (MgSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O) → Bloedite (Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O) → Thenardite

( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) → Kainite ( $\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) → Sylvite ( $\text{KCl}$ ) → Carnallite ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) → Bischofite ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Cette séquence montre la précipitation des beaucoup sels magnésiens. Ce qui explique la diminution de ses teneurs avec le lithium observé au chapitre IV, paragraphe IV.6. En effet, les sels calci-magnésiens sulfatés ont débuté la séquence alors que les sels chloruré-magnésiens la clôturent selon la tradition des évaporations des saumures naturelles [76].

### Li Vs Densité

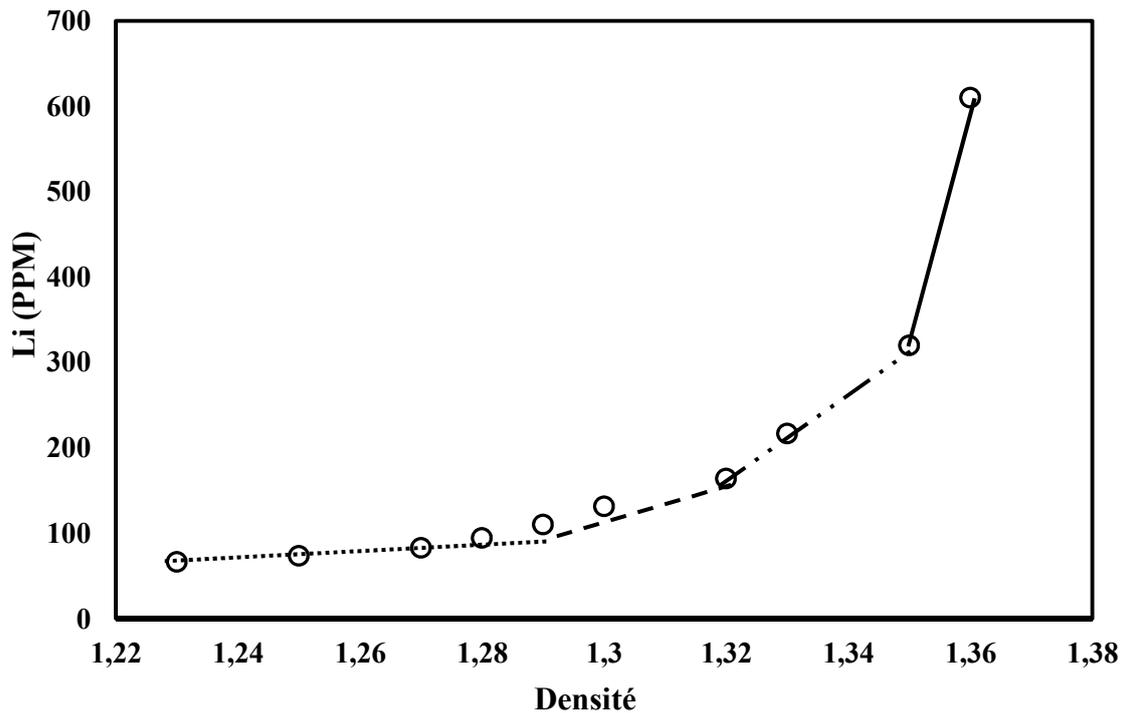


Figure 70 : Evolution des teneurs en lithium avec l'évaporation isotherme simulée de la saumure du site Hamraya

Les teneurs en lithium sont passées de 66 ppm à 610 ppm (figure 71) de la densité 1,22 à 1,36, soit une augmentation de 10 fois. Ce facteur est pratiquement le même que celui trouvé à la sabkhat El Adhibate qui est passé de 20 ppm à 230. Cette teneur est très intéressante est suffisante pour son exploitation. Toutefois, une évaporation réelle au laboratoire est nécessaire, concomitamment à d'autres évaporations sur site dans les bassins d'évaporation des exploitants des chotts. L'évolution des teneurs en lithium, montre encore une fois leur étroite relation avec les sels qui cristallisent. Le gypse et l'Halite le retiennent le plus alors que les sels qui cristallisent à partir de la Glaubérite le piègent faiblement.

### **V.2.3- Evaluation préliminaire du potentiel minier en lithium des chotts étudiés**

Les surfaces des saumures des chotts étudiés ont été calculées par le logiciel surfer et en moyennant les teneurs dans les deux pôles identifiés, les volumes des saumures peuvent être calculés en première estimation.

- La surface du pôle Baghdad est de 400 Km<sup>2</sup>
- La surface du pôle Hamraya est de 1608 Km<sup>2</sup>

En revanche, les profils de TDS ne sont pas faits dans les chotts étudiés. Ils n'ont pas aussi l'objet de cette étude. Toutefois, les profils réalisés dans le Bamendil, Ouargla par certains auteurs révèlent de hauteurs utiles de saumures d'une moyenne de 1m à 1,5m [135]. Les rapports internes non édités de l'ENASEL sont dans le même ordre de grandeur. Certains exploitants des chotts de la région de Melghir ont mesuré des hauteurs utiles de 1 m à 1,5 m. Très rarement par endroits, elle arrive à 8m. Mais les rapports ne sont pas publiés et ne sont pas encadrés par les spécialistes.

En tenant compte de ces informations, nous ne pouvons pas quantifier les réserves potentielles en lithium des chotts étudiés. Pour arriver à cette fin, une étude d'une grande envergure pilotée par de gros moyens est recommandée.

Ce qui est certain, c'est que le potentiel en lithium des chotts Melghir et Merouane est intéressant car les concentrations atteignent les 40 à 60 ppm. Avec l'évaporation isotherme, elle a atteint 610 ppm pour la saumure de Hamraya. Celle de Baghdad est passée de 29 à 60 ppm.

### V.2.4- Conclusion

Avec l'évaporation isotherme à 35°C de la saumure de Baghdad, premier prospect, les teneurs en lithium sont passées de 29 ppm à 60 ppm de la densité 1,223 à 1,309. La quantité d'eau semble insuffisante pour atteindre les stades ultimes de l'évaporation. En effet, le cheminement expérimental des points représentatifs de la saumure sur le diagramme océanique quinaire à 35°C, est limité au champ de cristallisation de la glasérite. Par rapport à la saumure de Sabkhat El Adhibate, les teneurs en lithium sont passés de 20 ppm à 230 ppm, mais entre les densités 1,22 à 1,35. La saumure de la mer morte voit les teneurs en lithium progresser de 60 ppm à 160 ppm entre les densités 1,24 à 1,35. L'étude menée par M'nif et al. [151] a montré que la position de la saumure sur le diagramme quinaire conditionne l'évolution future des teneurs en lithium avec l'évaporation. Car le lithium est piégé préférentiellement par les différents sels présents dans le système [151].

L'évaporation simulée de la saumure de Hamraya, a relevé des résultats extraordinaires. Les teneurs en lithium sont passées de 66 ppm à 610 ppm de la densité 1,22 à 1,36, soit une augmentation de 10 fois. Cette évolution est analogue à celle de sabkhat El Adhibate où le lithium est passé de 20 ppm à 230. Cette teneur est très intéressante et suffisante pour son exploitation hydro-métallurgique. Toutefois, deux évaporations parallèles réelles au laboratoire et dans les bassins d'évaporation des exploitants des chotts sur site, sont indispensables pour confirmer les résultats de cette simulation. Le cheminement de la saumure n'a pas été réalisé en raison de non applicabilité de la projection plane de Jänecke, car le système est sénaire. Les teneurs de calcium sont de l'ordre de 10 grammes et ne peuvent pas être négligées.

Le potentiel minier en lithium existe dans les chotts sud algériens étudiés. Les teneurs moyennes de 20 ppm et des pôles de 66 et 29 ppm, permettent son exploitation. Par ailleurs, l'immensité des chotts Melghir et Merouane nécessite de gros moyens pour une étude économique concluante. Les chotts de la cuvette de Ouargla, sont à la fois réduits et proches de effets néfastes de l'action anthropique. Ce qui rendrait faible la réussite de leur exploitation.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Les chotts choisis pour l'étude de la géochimie et du potentiel minier en lithium sont les plus vastes chotts de l'Algérie, donc ceux qui renferment les volumes les plus intéressants en vue d'une exploitation hydro-métallurgique. Leur étude a été abordée avec un choix optimal des positions géographiques des stations de prélèvement est d'observation relativement aux contraintes d'accessibilité, surtout au centre des chotts. Les périodes de prélèvement ont été préalablement étudiées montrant ainsi que les périodes de dilution des saumures sont les meilleures pour suivre aisément leur évolution avec la concentration. La méthode de dosage du lithium a été judicieusement choisie. Elle s'agit de celle basée sur l'élimination au préalable des ions gênants avant de passer à la spectrométrie de flamme qui est la plus indiquée. En effet, les solutions très concentrées des saumures sont riches en ions majeurs, à l'origine des interférences qui réduisent considérablement les limites de fiabilité des méthodes de dosage directes. Le dosage des ions majeurs aussi, a été fait par les méthodes gravimétriques, potentiométriques et complexométriques qui sont impérativement indiquées pour les saumures. Les études de comparatives faites avec les méthodes directes de spectrométrie, ont relevé que l'erreur de celles-ci est au voisinage de 12%, alors que les méthodes auxquelles nous avons opté, leur erreur ne dépasse pas le centième (0,01). Les outils géochimiques puissants tels que les diagrammes de concentrations et les diagrammes d'équilibre des saumures vis-à-vis des minéraux évaporitiques principaux ont été utilisés pour la caractérisation hydrochimique et l'identification des processus à l'origine du chimisme et de la minéralogie des saumures. Le diagramme de solubilité océanique quinaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ // $\text{H}_2\text{O}$  à  $35^\circ\text{C}$  a été utilisé pour l'étude des évaporations isothermes des saumures les plus intéressantes. Le lithium, objet de cette étude, a été utilisé comme traceur d'évolution en raison de sa concentration continue dans les saumures naturelles. L'évolution spatiale de ses teneurs a été appréhendée par les cartes en iso-valeurs et un profil Sud Nord de concentrations. Grace à ces outils scientifiques utilisés, nous avons abouti aux conclusions suivantes.

Les facies des saumures des chotts est chloruré sodique et potassique ou sulfaté sodique devenant localement chloruré et sulfaté calcique et magnésien, avec une grande variabilité pour celles de la cuvette de Ouargla. Le processus géochimique qui contrôle l'évolution de ces saumures à l'intérieur des chotts et de leurs périphéries est l'évaporation. Le processus des échanges avec la matrice rocheuse est aussi exprimé par le comportement du potassium et du lithium. Les diagrammes d'équilibre montrent que les saumures des périphéries des chotts sont

sursaturées vis-à-vis de la calcite, du gypse et de l'anhydrite et sous saturées vis-à-vis de l'halite. Par contre les saumures des chotts sont saturées et parfois sursaturées vis-à-vis de l'anhydrite, du gypse, de l'halite, et de la bloedite mais insaturées vis-à-vis de la sylvite pour les chotts Melghir et Merouane. Celles de la cuvette de Ouargla et la station de Ménia ne sont saturées que vis-à-vis de l'anhydrite et du gypse. Ces résultats traduisent la concentration progressive des saumures en allant dans la direction des centres des chotts. Le lithium se concentre progressivement et de façon continue dans toutes les saumures. Sa molalité augmente plus vite dans les faibles concentrations, d'une part ; d'autre part, dans les saumures sursaturées, elle montre une accélération dans certaines saumures et une continuation monotone dans d'autres. Ce phénomène est expliqué par la différence dans la composition chimique initiale des saumures. Spatialement, les teneurs en lithium dans les chotts étudiés ont mis en évidence l'existence de deux pôles de concentrations élevées. Le premier pôle, de 29 ppm, au chott Baghdad, le deuxième pôle, plus intéressant, de 66 ppm, autour du site Hamraya du chott Merouane. Ces pôles sont tous les deux caractérisés par leurs plus basses altitudes et leur éloignement extrême des embouchures des chotts. L'étude des relations multilatérales avec la matrice de corrélation montre une bonne corrélation de tous les ions majeurs et du lithium avec la densité et la TDS traduisant la prédominance du processus de l'évaporation. Le pH est corrélé négativement avec Ca, Na, Cl et Lithium. Ses relations avec les autres ions ne sont pas dépendantes mais elles sont toujours inversement proportionnelles. Ceci corrobore parfaitement avec l'évolution des lacs salés. L'étude des relations bilatérales avec le lithium comme traceur et objet d'intérêt, révèlent la consommation de la majorité des ions majeurs avec la concentration des saumures exprimée par les teneurs croissantes du lithium. L'halite consomme  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$ , le gypse consomme  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .  $\text{K}^+$  ne semble pas précipité car gardant son trend constant même vers les stades ultimes de concentration, il est indépendant de la concentration des saumures, il semble être fixé par les argiles du sol. Le magnésium est aussi consommé, probablement par de l'attapulgite. Ces résultats montrent que le lithium est l'un des meilleurs traceurs pour suivre l'évolution des saumures. Il nous a permis de suivre même le traceur traditionnellement utilisé qu'est le chlore.

Avec l'évaporation isotherme à 35°C de la saumure de Baghdad, premier prospect, les teneurs en lithium sont passées de 29 ppm à 60 ppm de la densité 1,223 à 1,309. La quantité d'eau semble insuffisante pour atteindre les stades avancés de l'évaporation. En effet, le cheminement expérimental des points représentatifs de la saumure sur le diagramme océanique quinaire à 35°C, est limité au champ de cristallisation de la glasérite. Par rapport à la saumure de Sabkhat

El Adhibate, les teneurs en lithium sont passés de 20 ppm à 230 ppm, mais entre les densités 1,22 à 1,35, la saumure de la mer morte voit les teneurs en lithium progresser de 60 ppm à 160 ppm entre les densités 1,24 à 1,35. Ces différentes évolutions sont dues à la position de la saumure initiale sur le diagramme quinaire. Par ailleurs, les séquences de cristallisation pour le chott Baghdad, au cours de l'évaporation isotherme sont : Gypse→Halite→Picromérite→Epsomite →Sylvite.

L'évaporation simulée de la saumure de Hamraya, a relevé des résultats très prometteurs. Les teneurs en lithium sont passées de 66 ppm à 610 ppm de la densité 1,22 à 1,36, soit une augmentation de 10 fois. Cette évolution est identique celle de sabkhat El Adhibate où Li est passé de 20 ppm à 230 ppm. Cette teneur est très intéressante et suffisante pour son exploitation hydro-métallurgique. Toutefois, deux évaporations parallèles réelles au laboratoire et dans les bassins d'évaporation des exploitants des chotts sur site, sont indispensables pour confirmer les résultats de cette simulation. Le cheminement de la saumure n'a pas été réalisé en raison de non applicabilité de la projection plane de Jänecke, car le système est ternaire. Les teneurs de calcium sont de l'ordre de 10 grammes et ne peuvent pas être négligées. La séquence de cristallisation pour le site Hamraya, au cours de l'évaporation isotherme simulée est : Gypse→Halite→Glauberite→Kieserite→Bloedite→Thenardite→Kainite→Sylvite→Carnallite→Bischofite.

Enfin, le potentiel minier en lithium existe dans les chotts sud algériens étudiés. Les teneurs moyennes de 20 ppm et des pôles de 66 et 29 ppm, permettent son exploitation. Ces teneurs sont faibles par rapport aux grands gisements mondiaux tels que les grands lacs salés du triangle du lithium du Chili, la Bolivie et l'Argentine, où les concentrations de lithium dépassent largement le seuil de 100 ppm, d'une moyenne de 300 ppm et atteignent les 2060 ppm, soit 2,06 grammes (salar de Uyuni de Bolivie) et 4,7 grammes dans deux localités de Coipasa (Bolivie). Ces grandes provinces de lithium sont toutes situées dans un contexte tectonique actuellement actif comme la Cordillère des Andes, la faille de San Francisco et l'Himalaya. Ces zones sont les plus grandes sources de lithium en solutions en relation avec le volcanisme et l'hydrothermalisme. Les teneurs des chotts Merouane sont comparables à celles des lacs fermés d'Australie situés dans les cratons continentaux des aires stables, où toutes les conditions de grandes provinces de lithium sont réunies (bassin fermé, climat aride, subsidence tectonique active, suffisamment de temps pour concentrer le lithium dans la saumure) mais pas la source appropriée de lithium en relation avec le volcanisme et l'hydrothermalisme. Ce qui explique la pauvreté relative des chotts nord africains (Algérien et Tunisien).

Les réserves en lithium n'ont pas été estimées en raison de l'hétérogénéité des saumures de point de vue teneurs en lithium, d'un côté. De l'autre côté, des profils de salinité verticaux non encore réalisés même dans les sites d'exploitation des sels. Ce qui rend inconnue la hauteur utile des saumures. Par ailleurs, l'immensité des chotts Melghir et Merouane nécessite de gros moyens pour une étude économique concluante. Les chotts de la cuvette de Ouargla, sont à la fois réduits et proches de effets néfastes de l'action anthropique. La probabilité de réussite de leur exploitation est faible.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Weil, M., Ziemann, S. and Schebek, L., 2009. Lithium, a strategic metal for emerging technologies - scarce or abundant? Karlsruhe Research Centre, Institute for Technology, Assessment and Systems Analysis, Department of Technology-Induced Material Flow.
- [2]: Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J., 2011. Global lithium availability: a constraint for electric vehicles? *J. Ind. Ecol.* 15, 760-775.
- [3]: Hamzaoui, A.H., 1999. Contribution à la détermination de la teneur du lithium et à son extraction dans les saumures. Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences de Tunis. Tunisie. 142p.
- [4]: Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., Wallington, T.J., 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*. doi: 10.1016/j.oregeorev.2012.05.006.
- [5]: Hacini, M., Kherici, N., Oelkers, E.H., 2008. Mineral precipitation rates during the complete evaporation of Merouane Chott ephemera lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72 : 1583-1597.
- [6]: Hacini, M., 2006. Géochemie et comportement des éléments en trace durant l'évaporation complète du lac éphémère du chott Merouane : Sud est Algérie. Thèse De Doctorat. Université d'Annaba. Algérie. 290p.
- [7]: Guendouz, A., Moulla, A.S., Edmunds, W.M. Shand, P., Zouari, K. et Mamou, A., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evolution of water in the Continental Intercalaire aquifer of southern Algeria and Tunisia: trace element and isotopic indicators. *Applied Geochemistry* 18(6): 805-822.
- [8]: Arfwedson. *Afhandlingar i Fysik.*, 1818. *Kemi an Mineralogi.* 6-145; *Ann. Chim. Phys.* (2)-10-82.
- [9]: Vauquelin., 1817. *Ann. Chem. Phys.* (2) - 7- 284.
- [10]: Dieulafait., 1879. *Ann. Chem. Phys.* (5)-17-377; *J. Pharm. Chim.* (4)-30-45.
- [11]: Garrett, D., 2004. *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride: Their Deposits, Processing, Uses and Properties.* Elsevier Academic Press. 651p.
- [12]: Obradovic, J., Djurdjevic-Colson, J., Vasic, N., 1997. Phytogenic lacustrine sedimentation oil shales in Neogene from Serbia, Yugoslavia. *J. Paleolimnol.* 18 : 351-364.
- [13]: Stanley, C., 2007. Jadarite,  $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ , a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia. *Eur. J. Mineral.* 19 : 575-580.

- [14]: Dufresne, M., 2009. Technical report on the lithium potential of the Fox Creek property, Swan Hills area, west-central Alberta. <http://www.channelresources.ca/i/pdf/CHU2009FoxCreekTechReport.pdf> — accessed Jan 18, 2012.
- [15]: Collins, A.G., 1976. Lithium abundance in oilfield waters: lithium resources and requirements by the year 2000. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1005: 116-123.
- [16]: Ebensperger, A., Maxwell, P., Moscoso, C., 2005. The lithium industry: its recent evolution and future prospects. Resources. Policy 30 : 218-231.
- [17]: Naumov, A.V., Naumova, M.A., 2010. Modern state of the world lithium market. Russ. J. Non-Ferrous Met. 51: 324-330.
- [18]: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000. Lithium and lithium compounds. <http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/home/> accessed 7 January 2010.
- [19]: Sullivan, J.L., Gaines, L., 2012. Status of life cycle inventories for batteries. Energy Convers. Manage. 58: 134-148.
- [20]: Ragone, D.V., 1968. Review of battery systems for electrically powered vehicles. Society of Automotive Engineers Technical Paper 680453.
- [21]: Etacheri, Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D., 2011. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. Energy Environ. Sci. 4, 3243-3262. A verifier.
- [22]: Mellor J.W., 1927. A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol.11 Longman, New York, 442 pp.
- [23]: Yaksic, A. et Tilton, J., 2009. Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: The case of lithium. Resources Policy 34(4): 185-194.
- [24]: McNulty, J.P. Khaykin, A. Lithium: Extracting the Details on the Lithium Market; Credit Suisse: Zurich, Switzerland, 2009. Available online: <http://www.scribd.com/doc/20604464/Lithium>.
- [25]: Angerer, G., Marcheider-Weidemann, F., Wendl, M., Wietschel, M., 2009. Lithium für Zukunftstechnologien—Nachfrage und Angebot unter Besonderer Berücksichtigung der Elektromobilität; Fraunhofer Fraunhofer ISI: Karlsruhe, Germany.
- [26]: Carles, L., 2010. Modelling Long-Term Global Lithium Stocks and Flows. Master Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne: Lausanne, Switzerland.
- [27]: Kahlenberg, L. et Krauskopf, F.C., 1958. A new method of separating Lithium chloride from the chlorides of the other alkalis and the chloride of barium. J. Am. Chem. Soc., 30: 1104-1120.

- [28]: Caley, E.R. et Axilrod, H.D., 1942. Separation of Lithium from potassium and sodium. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (3): 242-244.
- [29]: Hano, T., Matsumoto, M., Ohtake, T., Egashira, N. et Hori, F., 1992. Solvent extraction and ion exchange, 10 (2), 195-206.
- [30]: Onodera Yoshio, Iwasaki Takashi, Hiromichi Hayashi and Kazuo Torii., 1988. A new inorganic material with high selective adsorbability for Lithium ions. (Cov. Ind. Res. Inst., Sendai, Japon) *Chem. Ind. London*, (24), 786.
- [31] : Hering, H. (1952). Séparation quantitative de trace de lithium contenues le calcium. *Anal. chim. Acta.*, 6: 340-350.
- [32]: Flint, G., 1971. *Great Salt Lake Minerals and Chemicals Corporation*, 2nd Edition, p.438-467.
- [33]: Bosholm, I., 1966. Herstellung reister alkalihalogenide durch ionenaustausch. *J. Chromatogr.* 21: 286-295.
- [34]: Gros, N. et Gorenc, B., 1994. Ion chromatographic determination of alkali and alkaline earth metals in mineral waters. *Chromatographia*, Vol. 39 : N°7/8.
- [35]: Ben-Zwi, N., 1972. The determination of lithium in dead sea water by atomic absorption spectrophotometry. *Israël Journal of Chemistry*, Vol. 10 : 967-969.
- [36]: Montiel, A. et Welte, B., 1986. La méthode des ajouts dosés. Limites d'automatisation et d'utilisation en spectrométrie d'absorption atomique. *Analisis*, 14 (4) : 167-172.
- [37]: Ecrement, F. et Burelli, F.P., 1975. Détermination du lithium dans les eaux par spectrométrie d'absorption atomique et d'émission de flamme. *Analisis*, 3 (3) : 146-156.
- [38]: Hamzaoui, A.H., M'nif A., Rokbani, R., 2003, Mineral salts removal and lithium traces determination in highly concentrated solutions and natural brines, *Talanta* 70 (2006) 847-851.
- [39]: Hamzaoui, A.H., M'Nif A., Rokbani, R. 1999. Détermination de l'élément lithium dans les saumures naturelles : étude de interférences. *Journal de la Société chimique de Tunisie - Volume IV. N 5.*
- [40]: Hamzaoui, A.H., M'Nif A., Rokbani, R. 1999. Détermination de l'élément lithium dans les saumures naturelles : élimination des ions gênants. *Journal de la Société chimique de Tunisie - Volume IV. N 5.*
- [41]: Hamzaoui, A.H., Hammi, H., M'nif, A., 2007. Operating Conditions for Lithium Recovery from Natural Brines, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 52 (12):1859-1863.

- [42]: Hamzaoui, H. A., M'nif, A., Rokbani, R., 2000. Lithium retention by sodium chloride crystals in Tunisia. Eight World Salt Symposium, 1, 517-521.
- [43]: Hamzaoui, A.H., M'nif, A., Hammi, H., Rokhani, R., 2003. Contribution to the lithium recovery from brine. Desalination 158: 221-224.
- [44]: Tomascak, P.B., Magna, T., Dohmen, R., 2016. Advances in Lithium Isotope Geochemistry, Jochen Hoefs, Göttingen, Germany, 195p.
- [45]: Ryan, J. G. and Langmuir, C. H., 1987. The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta 51: 1727-1741.
- [46]: Teng, F. Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., Dalpe, C., Tomascak, P. B., Chappell, B.W. Gao, S., 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta 68: 4167-4178.
- [47]: Chan, L.H. and Edmond, J. M., 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report. Geochimica et Cosmochimica Acta 52: 1711-1717.
- [48]: Chan, L. H., Edmond, J. M., Thompson, G., Gillis, K., 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. Earth and Planetary Science Letters 108 : 151-160.
- [49]: Cedric, H., 2008. Géochimie isotopique du lithium dans les basaltes - Géochimie des MORBs du Pacifique Sud. Géochimie. Université de Bretagne occidentale - Brest.
- [50]: Allègre, C. J., 1981. Chemical geodynamics. Tectonophysics 81:109-132.
- [51]: Bryant, C. J., McCulloch, M. T. and Bennett, V. C., 2003. Impact of matrix effects on the accurate measurement of Li isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS, under cold plasma conditions. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 18 : 734-737.
- [52]: Vine, J.D., 1980. "Where on Earth is All of the Lithium." U.S. Geol. Survey, Open-File Rept. 80-1234, 107 pp.
- [53]: Vine, J. D., et al., 1979, "Lithium in Sedimentary and Volcanic Rocks." U.S. Geol. Survey Prof. Paper 1150, 15-17.
- [54]: Deberitz, J., 1993, "Lithium", 70 pp. Verlag Moderne Industrie AG & Co., Landsberg/Lech., Germany.
- [55]: Anstett, T.F., Krauss, U.H., Ober, J.A., and Schmidt, H.W., 1990. "Lithium." Int. Strat. Min. Invest. Summ. Rept., U.S. Geol. Survey Circular 930-I, 28 pp.

- [56]: Dibble, W.E., and Dickson, F.W., 1976. "The Behavior of Lithium in Experimental Rock-Water Interaction Studies." *Lithium Resources and Requirements by the Year 2000*, pp. 142-147.
- [57]: Zhang, L.B., Chan, L.H., Gieskes, J.M., 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from ocean drilling program Sites 918 and 919, Irminger Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 2437-2450.
- [58]: Chan, L.H., Alt, J.C., Teagle, D.A., 2002. "Lithium and Lithium Isotope Profiles Through the Upper Oceanic Crust." *Earth Planet. Sci. Lett.* 201(1) : 187-201.
- [59]: Delaney, M.L., Boyle, E.A., 1986. Lithium in foraminiferal shells implications for high-temperature hydrothermal circulation fluxes and oceanic crustal generation rates. *Earth and Planetary Science Letters* 80 : 91-105.
- [60]: Stouffyn-Egli, P., Machenzie, F.T., 1984. Mass balance of dissolved lithium in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 : 859-872.
- [61]: Edmond, J.M., Measures, C., McDuff, R.E., Chan, L.H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L.I., Corliss, J.B., 1979. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters* 46 : 1-18.
- [62]: Chan LH, Edmond J.M., 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: a preliminary report. *Geochim Cosmochim Acta* 52 : 1711-1717.
- [63]: Xuejun Jianga, B., Xuehui Linb, De Yaoc, Shikui Zhaia, Weidong Guo., 2007, Geochemistry of lithium in marine ferromanganese oxide deposits, *Deep-Sea Res arch I* 54 : 85-98.
- [64]: Huh, Y., Chan, L.H., Edmond, J. M., 2001. Lithium Isotopes as a Probe of Weathering; Orinoco River, *Earth Planet. Sci. Lett.* 194(1-2) : 189-199.
- [65]: Pistiner J, Henderson G.M., 2003. Lithium isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet Sci Lett* 214 : 327-339.
- [66]: Henderson, E.W., 1976. A Comparison of Three Major Lithium Pegmatites, *Lithium Resources and Requirements by the Year 2000*, pp. 50-54.
- [67]: Parker, R.L., James, H.L., Fleischer, M., 1967. *Data of Geochemistry*. US Government Printing Office.
- [68]: Mackenzie, F., 2005. Volume editor's introduction. *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks: Treatise on Geochemistry*, vol. 7.

- [69]: Hanor, J., McIntosh, J., 2007. Diverse origins and timing of formation of basinal brines in the Gulf of Mexico sedimentary basin. *Geofluids* 7 (2) : 227-237.
- [70]: Teng, F.Z., McDonough, W.F., Rudnick, R.L., Dalpe, C., Tomascak, P.B., Chappell, B.W. Gao, S., 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 : 4167-4178.
- [71]: Fouillac, C. et Michard, G., 1981. Sodium/Lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs, *Geothermics*, Vol. 10 (1) : 55-70. Printed in Great Britain.
- [72]: Tang, Y.J., Zhang, H.F., Ying J.F., 2003. Review of the Lithium Isotope System as a Geochemical Tracer, *International Geology Review*, Vol. 49, 2007, p. 374-388.
- [73]: Amdouni, R., 2009. Behaviour of trace elements during the natural evaporation of sea water: case of solar salt works of Sfax saline (S.E Of Tunisia), *Global NEST Journal*, Vol 11 (1) : 96-105.
- [74]: U.S.G.S., 2011, Mineral commodity summaries 2011: Lithium. Vine, J.D., 1980, Where in the world is all the lithium? U.S. Geological Survey Open-File Report 80-1234, 107 p.
- [75]: Warren, J.K., 2010. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and non-marine deposits: *Earth-Science Reviews* Vol 98: 217-268.
- [76]: Eugster, H.P., 1980. Geochemistry of evaporitic lacustrine deposits: *Annual Reviews in Earth and Planetary Science*, Vol 8 : 35-63.
- [77]: Munk, L.A., Hynek S.A., Bradley D.C., Boutt, D., Labay K., Jochens H., 2016. Lithium Brines: A Global Perspective, *Reviews in Economic Geology*, Vol 18 : 339-365.
- [78]: Risacher, F. and Fritz, B.G., 2009. Origin of salts and brine evolution of Bolivian and Chilean salars: *Aquatic Geochemistry*, Vol 15 : 123-157.
- [79]: Moraga, A., Chong, G., Fortt, M.A., Henriquez, H., 1974. Estudio geologico del salar de Atacama, Provincia de Antofagasta: Santiago, Chile, *Boletin Instituto de Investigaciones Geológicas*, Vol 29 : 1-56.
- [80]: Rettig, S.L., Jones, B.F., Risacher, F., 1980. Geochemical evolution of brines in the Salar of Uyuni, Bolivia: *Chemical Geology*, Vol 30 :57-79.
- [81]: Risacher, F. and Fritz, B.G., 1991. Geochemistry of Bolivian Salars, Lipez, southern Altiplano origin of solutes and brine evolution: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 55 : 687-705.

- [82]: Risacher, F., Alonso, H., Salazar, C., 1999. Geoquímica de aguas en cuencas cerradas, I, II, III Regiones, Chile: Santiago, Chile, Series de Informes Tecnicos Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas, Technical Report.
- [83]: Risacher, F., Alonso, H., Salazar, C., 2003. The origin of brines and salts in Chilean salars: A hydrochemical review: *Earth-Science Reviews*, Vol 63 : 249-293.
- [84]: Bradley, D., Munk, L., Jochens, H., Hynek, S., Labay, K., 2013. A preliminary deposit model for lithium brines: U.S. Geological Survey Open-File Report: 2013-1006, 6 p.
- [85]: Alpers, C.N., and Whittmore, D.O., 1990. Hydrogeochemistry and stable isotopes of ground and surface waters from 2 adjacent closed basins, Atacama Desert, northern Chile: *Applied Geochemistry*, Vol 5 : 719-734.
- [86]: Zampirro, D., 2004. Hydrogeology of Clayton Valley brine deposits, Esmeralda County, Nevada: Forum on the Geology of Industrial Minerals, 39th, Reno, Nevada, Proceedings.
- [87]: Benison, K.C. and Bowen, B.B., 2006. Acid saline lake systems give clues about past environments and the search for life on Mars: *Icarus*, Vol 183 : 225-229.
- [88]: Joly, F., 2006. Les eaux sauvages des régions arides. Notions de base sur l'hydrologie des déserts. *Géomorphologie : relief, processus, environnement*, 4 : 285-298.
- [89]: Coque, R., Tricat, J., Cailleux, A., 1972. Le modèle des régions sèches, traité de géomorphologie. *Annale de Géographie*, 81 : 734-740.
- [90]: Stone, O.R., 1967. A desert glossary. *Earth- Science Reviews*, 3 : 211-268.
- [91]: Dubost D., 2002. Ecologie, aménagement et développement agricole des oasis algériennes. Biskra : C.R.S.T.R.A. édition.
- [92]: Nesson, C., 1978. L'évolution des ressources hydrauliques dans les oasis du Bas Sahara Algérien. In : *Recherche sur l'Algérie*, (ed. CNRS), pp 7-100, Paris.
- [93] : Takhris, D., 1991. Structure crustale, subsidence mésozoïque et flux de chaleur dans les bassins nord-sahariens (Algérie) : apport de la gravimétrie et des données de puits. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 235p.
- [94]: Addoum, B. 1995. L'Atlas Saharien sud-oriental. Cinématique des plis-chevauchements et reconstitution du bassin du sud-est constantinois (confins algéro-tunisiens). Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (Orsay), 158 p (Inédite).
- [95]: Boudjema, A. 1987. Evolution structurale du bassin pétrolier « triasique » du Sahara Nord Oriental (Algérie). Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud (Orsay), 290 p.

- [96]: Busson, G. 1970. Le Mésozoïque saharien. 2<sup>ème</sup> partie : Essai de synthèse des données des sondages algéro-tunisiens. Edit., Paris, « Centre Rech. Zones Arides », Géol., 11, 811p. Ed. C.N.R.S.
- [97]: Fabre, L. 1976. - Introduction à la géologie du Sahara. S.N.E.D Alger, 422 p.
- [98]: Swezey, C.S. 2009. Cenozoic stratigraphy of the Sahara, Northern Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 53 : 89-121.
- [99]: OSS (Observatoire du Sahara et du Sahel), 2003. Système Aquifère du Sahara Septentrional. Observatoire du Sahara et du Sahel. Volume 2 : Hydrogéologie. Projet SASS. Coupes. Planches. Annexes. Tunis, Tunisie. 275p.
- [100]: Ouali, S., Khellaf, A., Baddari, K., 2007. Etude des ressources géothermiques du sud algérien. *Revue des Energies Renouvelables*, Vol. 10 N°3 : 407-414.
- [101]: Bel, F. et Demargne, F., 1961. Etude géologique du Continental terminal. Dossier de la Direction de l'énergie et des Carburants (Ministère de l'Industrie et de l'Energie). Alger 22p.
- [102]: Unesco. 1972. Projet ERESS. Etude des ressources en eau du Sahara septentrional. Rapport sur les résultats du projet, UNESCO, Paris. 100 p.
- [103]: Hamdi-Aïssa, B., 2001. Le fonctionnement actuel et passé de sols du Nord-Sahara, Cuvette de Ouargla. Approches micromorphologique, géochimique, minéralogique et organisation spatiale. Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique, Paris-Grignon, 283p.
- [104]: Conrad, G., 1969. L'évolution continentale post-hercynienne du Sahara algérien. *Cent. Rech. Zones Arides. Sér. Géol.*, 10, CNRS Ed., Paris, 527p.
- [105]: Aumassip, G., 1986. Le Bas Sahara dans la préhistoire. CNRS, Paris, 612p.
- [106]: Gilbert, E., 1989. Géochimie et paléohydrologie des bassins lacustres du Nord-ouest saharien. Programme Palhydraf, site 2. Thèse de Doctorat. Univ. Paris XI, Orsay, 210p.
- [107]: Pachur, H.J., Kröpelin, S., Hoelzmann, P., Goschin, M., Altmann, N., 1990. Late Quaternary fluvio-lacustrine environments of Western Nubia. *Berl. Geowiss. Abh., Reihe A* 120 (1) : 203-260.
- [108]: AbdelWahed, M.S.M., Mohamed E.A., El-Sayed, M.I., M'nif, A., Sillanpää, M., 2014. Geochemical modeling of evaporation process in Lake Qarun, Egypt, *J. Afr. Earth Sci.* 97 : 322-330.
- [109]: Schlumberger et Sonatrach, 2007. Well evaluation conference. Algeria.
- [110]: Swezey, C.S., 1996. Structural controls on Quaternary depocentres within the Chotts Trough region of southern Tunisia, *Journal of African Earth Sciences*. Vol 22(0) : 335-447.

- [111]: Edmunds, W.M., Shand, P., Guendouz, A., Moulla, A.S., Mamou, A. Zouari, K., 1997. Recharge characteristics and groundwater quality of the Grand Era Oriental basin. Final Report. EC (Avicenne) Contract CT93AVI0015. BGS Technical Report WD/97/46R, Hydrogeology series. BGS, Wallingford, UK.
- [112]: A.N.R.H. Rapport technique interne.
- [113]: Ballais, J.L., 2010. Des oueds mythiques aux rivières artificielles : L'hydrographie du Bas-Sahara algérien. *Physio-Géo*, Vol 4 : 107-127.
- [114]: Hacini, M. Oelkers, E.H. Kherici, N., 2008. Mineral precipitation rates during the complete evaporation of the Merouane Chott ephemeral lake. *Geochim Cosmochim Acta* 72 : 1583-1597.1
- [115]: Bonard et Gardel., 2004. Etude d'assainissement des eaux résiduaires, pluviales et d'irrigation. Mesures complémentaires de lutte contre la remontée de la nappe phréatique. Rapport de la mission II A. Essai de pompage. Bonard & Gardel, Lausanne, 110p.
- [116]: Mebarki, A., 2010. Apport des cours d'eau et cartographie du bilan hydrologique : cas des bassins de l'Algérie orientale. *Sécheresse*, 21 (4) : 301-308.
- [117]: Boumaraf, B., Bensaid, R., Marre, A., 2014. Paysages et sols dans la vallée d'Oued Righ, Sahara Nord Oriental, Algérie. *Courrier du Savoir*, Vol 18 : 103-110.
- [118]: Lamini, A., 2012. Etude géochimique et minéralogique des chotts de la région d'el Hadjira. Mémoire de Magistère. Université de Ouargla, 122p.
- [119]: A.N.R.H., 2004. Données sur les Logs stratigraphiques des forages de la Wilaya de Ouargla. Algérie. Agence Nationale des Ressources Hydrauliques. Direction régionale Sud, Ouargla.
- [120]: Nezli, I.E. 2004. Mécanismes d'acquisition de la salinité et de la fluoruration des eaux de la nappe phréatique de la basse vallée de l'oued M'ya Ouargla, Mémoire université d'Annaba, 152p.
- [121]: Nezli, I.E. 2009. Approche hydrogéochimique à l'étude des aquifères de la basse vallée de l'oued M'ya (Ouargla). Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 144p.
- [122]: Zatout M. 2012. Etude géochimique des chotts Ain Beida et Oum Raneb. Mémoire Magistère. Université de Ouargla, 133p.
- [123]: Slimani1, R., Guendouz, A., Trolard, F., Moulla, A.S. Hamdi-Aïssa, B., Bourrié, G., 2015. Geochemical inverse modeling of chemical and isotopic data from groundwaters in Sahara (Ouargla basin, Algeria). doi:10.5194/hess-2015-385, 2016.

- [124]: Zatout, M., Hacini, M., Hamzaoui, A.H., M'nif, A., 2017. Sequence crystallization during isotherm evaporation of southern Algeria Chott Baghdad natural brine. *J. Fundam. Appl. Sci.*, 9(2) : 959-970.
- [125]: Said, H., 2013. Caractérisation et étude de l'évaporation d'une saumure naturelle provenant de chott el Jerid. Mémoire de Master, Faculté des Sciences de Tunis, 106p.
- [126] : Rodier, J., 1996. L'analyse de l'eau, Ed. 8, Dunod.
- [127] : Arthur, I., Vogel R., 1972. Quantitative Analysis.
- [128] : Charlot, G., 1966. Les méthodes de chimie analytiques, Analyse quantitative minérale, 5ème Ed. : 384,780.
- [129] : Durand, G., 2010. Potentiométrie : Définitions et principes généraux, Ed.T.I.
- [130]: M'nif, A., 2001. Valorisation des saumures de sud tunisien, Habilitation, Faculté des sciences de Sfax, Tunisie.
- [131]: Parkhurst, D. and Appelo, C., 2013. Description of Input and Examples for Phreeqc (Version 3) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Tech. Rep. 6, US Department of the Interior, US Geological Survey, <http://wwwbrr.cr.usgs.gov/> (last access:15 November 2016).
- [132]: AbdelWahed, M.S.M., Mohamed E.A., El-Sayed, M.I., M'nif, A., Sillanpää, M., 2015. Crystallization sequence during evaporation of a high concentrated brine involving the system Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. *Desalination*, 355 : 11-21.
- [133]: AbdelWahed, M.S.M., Mohamed E.A., El-Sayed, M.I., M'nif, A., Sillanpää, M., 2015. Assessment of water quality in surface waters of the Fayoum watershed, Egypt. *Environ Earth Sci*, 355 : 11-21.
- [134]: Valles, V., Rezagui, M., Auque, L., Semadi, A., Roger, L., et Zougari, H., 1997. Geochemistry of saline soils in two arid zones of the mediterranean basin. I. Geochemistry of the Chott Melghir-Mehrouane watershed in Algeria. *Arid Soil Research and Rehabilitation* 11: 71-84.
- [135]: Hamdi-Aissa B., Valles, V., Aventurier, A., Ribolzi, O., 2004. Soils and Brine Geochemistry and Mineralogy of Hyperarid Desert Playa, Ouargla Basin, Algerian Sahara, *Arid Land Research and Management*, 18:2, 103-126.
- [136]: Gueddari, M. 1984. Géochimie et thermodynamique des évaporites continentales. Etude du lac natron en Tanzanie et du Chott El-Jerid en Tunisie. *Mémoire des Sciences Géologiques* 76:1-143

- [137]: Hamzaoui, H. A., M'nif, A., et Rokbani, R., 2000. Lithium Retention by Sodium Chloride Crystals in Tunisia. Eighth World Salt Symposium 1: 517-521.
- [138]: Babel M., Schreiber BC., 2014. Geochemistry of Evaporites and Evolution of Seawater. Treatise on Geochemistry 2nd Edition. 484-548.
- [139]: Ministry of Energy and Mineral resources, 1986. Guideline for establishment of solar salt facilities from sea water, underground brines and salted lakes. Amman.
- [140]: J. d'Ans, Die Losungsgleichgewichte der systemder salze ozeanisher, 1933.
- [141]: Zayani L., 1999. Etude d'une saumure du Sud Tunisien : Séquence de cristallisation et Modélisation, thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 264p.
- [142]: Prigogine I., Dfay .R., 1950. Thermodynamique Chimique. Edition Desoer, 475p.
- [143]: Floridia, S., et Perthuisot, J.P., 1970. Une série saline flandrienne : la Sebkh el Kbira de Zarzis, comptes rendus de l'Académie des sciences (CRAS), Paris. 270 : 1668-1671.
- [144]: M'nif, A., 2001. Valorisation des saumures de sud tunisien, Habilitation, Faculté des sciences de Sfax, Tunisie.176p.
- [145]: Khalissa, F., M'nif, A., et Rokbani, R., 2004. Application du modèle de Pitzer à l'étude de l'évaporation solaire isotherme des saumures naturelles, J. Phys. IV France. 122: 253-256.
- [146]: M'nif, A., et Rokbani, R., 2004. Minerals successions crystallization related to Tunisian natural brines, *cryst. Res. Technol.* 39: 40-49.
- [147]: Balarew, C., 1993. Solubilities in seawater-type systems: some technical and environmental friendly applications. *Pure Appl. Chem.* 65: 213-218.
- [148]: Autenrieth, H. Kali und Steinsalz . 1953. 11, 317.
- [149]: Khalissa, F., M'nif, A., et Rokbani, R., 2004. Application of the conductimetry to the study of the transformation of KCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> into K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> between 5 and 30 °C. *Chemical Engineering and Processing*, 43: 929–934.
- [150]: An, J.W., Kang, D.J., Tran, K.T., Kim, M.J., Lim, T., Tran, T., 2012. Recovery of lithium from Uyuni salar brine. *Hydrometallurgy* 117-118: 64-70.
- [151]: M'nif, A., Hamzaoui, A.H., et Rokbani, R., 2001. Study of Lithium retention by Salts crystallized in Natural brines. *Asian Journal of Chemistry*. 13: 27-34.
- [152]: Rojas J., Giot, D., Nindre, Y.M. Criaud, A., Fouillac, C., Brach, M., Menjoz, A., Martin, J.C., Lambert, M., Date non disponible. Caractérisation et modélisation du réservoir géothermique du Dogger - Bassin Parisien, France. Commission des communautés européennes - DG XII.