

UN EXEMPLE DE COMPORTEMENT DE LA SILICE EN MILIEU CONFINÉ CARBONATÉ SODIQUE : LES "NATRONIÈRES" DU TCHAD

Gilbert MAGLIONE

Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer, 24 rue Bayard, Paris (8^e)

RÉSUMÉ. — L'analyse des saumures carbonatées sodiques des dépressions interdunaires du Kanem (Tchad) montre des teneurs en silice soluble allant jusqu'à 3 700 mg/l. Ces valeurs élevées résultent d'une concentration progressive par évaporation capillaire à partir d'une nappe peu profonde, accompagnée d'une élévation du pH par suite de la précipitation de minéraux bicarbonatés sodiques. La saturation vis-à-vis de la silice amorphe et du quartz est toujours largement atteinte; cependant la richesse des solutions est telle qu'il y a néoformation de silicates sodiques (magadiïte, kanémite) ou d'aluminosilicates de type zéolitique (mordénite), dans les milieux où les ions aluminium sont disponibles.

Les teneurs en silice soluble de la plupart des eaux naturelles excèdent rarement 100 mg/l (LIVINGSTONE, 1963; DAVIS, 1964). La teneur de la silice en solution est en grande partie contrôlée par les solubilités du quartz et de la silice amorphe dont les valeurs les plus récentes de la littérature à 25 °C et 1 atm sont respectivement de 10^{-4} (MACKENZIE et GEES, 1971) et de $10^{-2,7}$ mole/1 000 g H₂O (MOREY *et al.*, 1964).

Cependant, des études récentes (JONES *et al.*, 1967; FETH *et al.*, 1961) ont montré que les saumures des lacs alcalins de l'Ouest américain et du Kenya étaient favorables à l'accumulation de hautes concentrations en silice soluble (une valeur extrême de 2 700 ppm a été signalée).

Par ailleurs, des données thermodynamiques sont maintenant disponibles (BRICKER, 1969; MARINER et SURDAM, 1970) qui, venant s'ajouter aux évidences des observations de terrain, attestent la précipitation directe, à partir des ions en solution, de chert ou de divers silicates de sodium hydratés dans des milieux confinés carbonatés sodiques (EUGSTER, 1967 et 1969; MAGLIONE, 1970).

Dans le cadre d'une étude plus générale des évaporites du bassin Tchadien (MAGLIONE, 1969 et 1970) quelque 300 échantillons d'eaux de la nappe du Kanem (Tchad) et de Bilma (Niger) ont été analysés, notamment pour la silice et l'aluminium.

26 JAN. 1973

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

Collection de Référence

n° B5895 geol.

Les résultats présentés ici se rapportent plus particulièrement à ces deux éléments qui seront replacés dans le contexte des néoformations silicatées récemment mises en évidence dans les dépressions interdunaires du littoral septentrional du lac Tchad (MAGLIONE, 1970, 1971 et à paraître).

La silice a été dosée par photolorimétrie du complexe silicomolybdate jaune à 420 m μ ; l'aluminium par photolorimétrie à 550 m μ du complexe rouge violacé que donne Al³⁺ en milieu tampon pH = 6 avec l'ériochrome cyanine; les alcalins par photométrie de flamme, alcalino-terreux par complexométrie, bicarbonate et carbonate par potentiométrie, sulfate par complexométrie et chlorure par potentiométrie.

I — SITUATION GÉOLOGIQUE

La région du Kanem (fig. 1) forme la bordure septentrionale du lac Tchad; elle correspond à une erg actuellement fixé, constitué de puissants cordons dunaires, orientés du Nord-Ouest au Sud-Est. Les dépressions interdunaires ont été le siège, au cours d'une transgression lacustre holocène, d'une sédimentation argilo-diatomique (SERVANT, 1970). Le spectre minéralogique argileux est représenté par l'association montmorillonite (70 %), kaolinite (30 %) et des traces d'illite altérée.

Le climat subdésertique, avec des valeurs élevées de l'évaporation, est à l'origine de l'installation d'un régime évaporatoire de la nappe peu profonde (< 2 m) de type capillaire qui concentre latéralement et verticalement les solutions, et conduit à la précipitation de sels essentiellement carbonatés sodiques (calcite, gaylussite, nahcolite, trona, halite, natron).

Dans la majorité des dépressions, basses et mal drainées, le milieu est réducteur; dans certaines, aux dénivelées moins importantes, la drainance est meilleure et maintient un

TABLEAU 1

*Analyses chimiques de quelques eaux représentatives du Kanem et de Bilma (Niger)
Résultats en me/l, excepté pour le silice et l'aluminium (mg/l)*

Localité	T°, °C	pH	SiO ₂	Al ³⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Lac Tchad à Karé-Katia	26,0	8,5	95	< 2	15,05	4,39	18,40	3,60	0,23	0,59
Lac interdunaire de Bodou	38,8	9,7	935	2,7	3 828,00	349,35	175,00	3 200,00	131,23	318,77
Nappe dunaire, Liwa	32,4	8,7	60	< 2	13,05	3,82	13,70	1,60	0,96	1,16
Nappe dunaire, Djou	27,9	7,5	126	< 2	8,70	1,02	10,70	0,00	0,50	0,65
Nappe saline de Liwa	31,0	9,8	1 750	< 2	5 785,00	285,60	25,00	4 800,00	218,71	1 015,00
Nappe saline de Bedarra	32,0	10,6	3 700	< 2	6 177,00	191,25	0,00	5 300,00	93,73	919,65
Nappe saline d'Andjia	28,7	10,7	2 330	< 2	6 003,00	247,35	300,00	5 000,00	47,91	1 230,00
Nappe saline de Kaya	30,2	9,6	1 130	< 2	4 785,00	112,20	325,00	4 300,00	51,03	395,00
Eau interstitielle de Bodou	-	8,4	665	< 1	40,89	2,91	28,00	9,00	0,37	5,13
Nappe de Ngarangou	29,0	8,0	145	< 2	878,70	104,55	25,90	3,50	937,35	19,75
Nappe de Napal	30,0	9,3	60	< 2	4 120,00	290,00	137,00	291,00	960,00	3 000,00
Saumure de Bilma 1	-	9,3	216	< 2	1 914,00	147,90	20,00	64,00	755,08	885,80
Saumure de Bilma 2	-	9,6	900	< 2	6 438,00	255,00	150,00	680,00	1 432,00	4 654,65
Saumure de Bilma 3	-	10,0	910	< 2	1 827,00	77,50	35,00	360,00	1 093,60	166,44

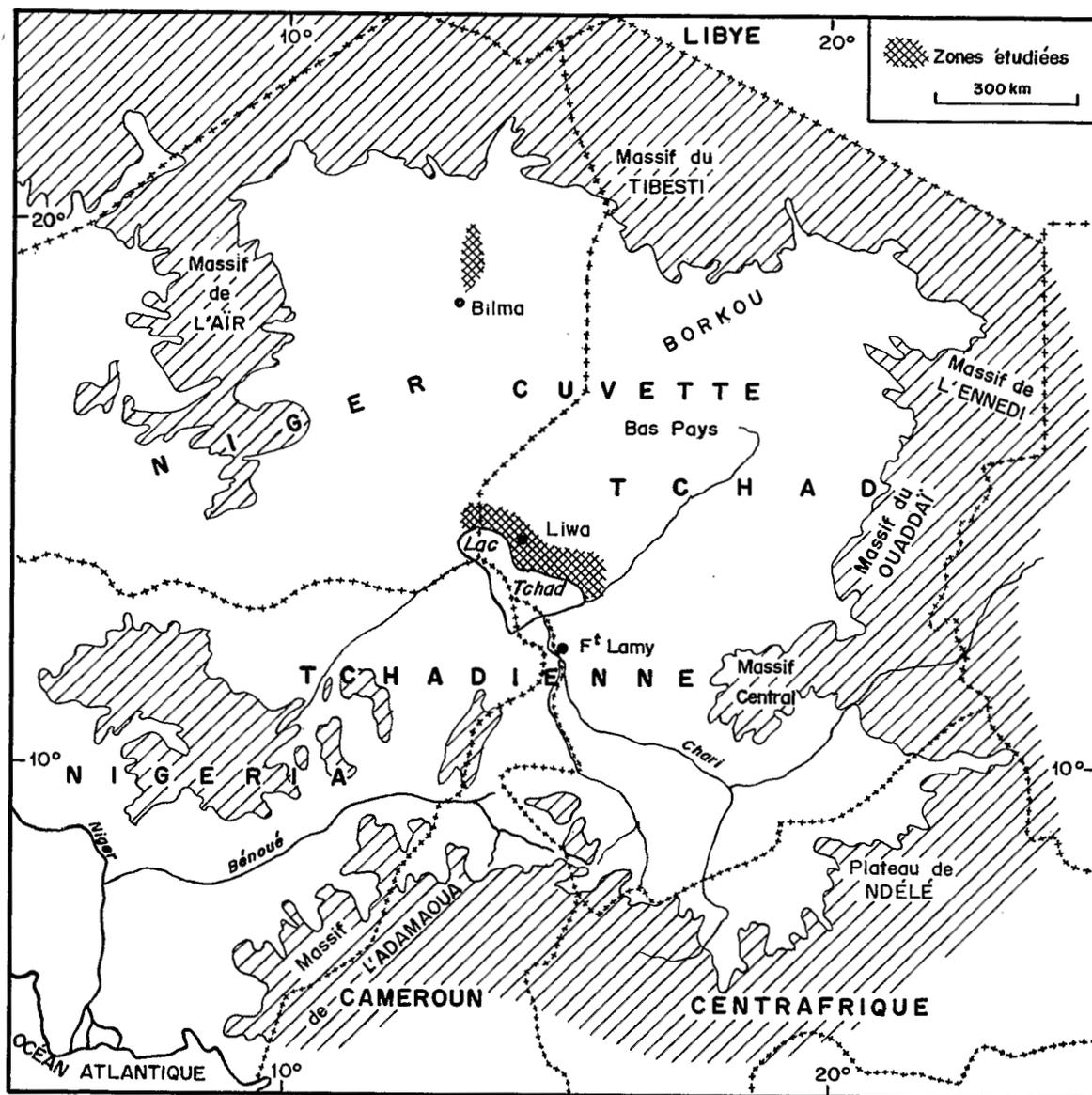


FIG. 1. — Carte de situation

milieu oxydant. Les sulfates (mirabilite, thénardite) forment alors, associés à l'halite, l'essentiel de la paragenèse (ouaddis de Napal et de Ngarangou).

En addition aux eaux carbonatées sodiques du Kanem, plusieurs échantillons de la région de Bilma (Niger), chlorosulfatés sodiques ont été analysés. FAURE (1966) a fait une étude géologique et géochimique détaillée de cette région.

Les analyses chimiques représentatives sont reportées dans le tableau 1.

II — CONCENTRATION DE LA SILICE PAR ÉVAPORATION

Le Chari, principal vecteur alimentant le lac Tchad, présente des teneurs en silice de l'ordre de 25 mg/l. Le lac lui-même présente un gradient de salure de ces eaux, du Sud vers le Nord, sous l'effet d'une intense évaporation. Sur son front septentrional d'infiltration, les eaux ont des teneurs en silice qui s'échelonnent entre 60 et 100 mg/l. Des études d'hydrologie isotopique (FONTES *et al.*, 1969) ont montré que les rapports du lac Tchad avec la nappe phréatique du Kanem étaient plus complexes que ne le laissait supposer un simple examen de la piézométrie. Cependant les infiltrations existent et ROCHE (1970) a pu évaluer ces pertes marginales en estimant une valeur moyenne des salures sur l'ensemble du front côtier et en la comparant à celle des apports liquides ($40 \cdot 10^9$ m³ en année moyenne). Ces infiltrations seraient voisines de 7,7 % ($3,08 \cdot 10^9$ m³) si elles ne se réalisent que sur les côtes orientales du lac Tchad, entre Nguigmi et le delta du Chari, précisément là où les dépressions interdunaires sont actuellement le siège d'une intense salinisation. Nous pensons qu'une valeur de 100 mg/l de silice peut-être retenue comme représentative de la quantité de silice fournie à la nappe du Kanem par le lac Tchad. Par ailleurs, ces mêmes études isotopiques (FONTES *et al.*, 1969) ont montré l'importance de l'eau météorique dans la recharge de la nappe du Kanem, surtout dans les aquifères sableux des dunes.

C'est justement ce type de matériau qui est à même de livrer des solutions où la silice est dominante comme l'ont récemment montré MILLOT et FAUCK (1971).

Pratiquement insensible à l'évaporation lorsqu'elle est protégée par l'écran dunaire, la nappe phréatique se concentre fortement dans les dépressions interdunaires, où la nature sédimentologique de l'aquifère permet l'installation d'un régime évaporatoire capillaire (MAGLIONE, 1969).

La silice se concentre par évaporation, au même titre que les autres ions de la nappe. Cette concentration est reflétée par les corrélations qui existent entre les teneurs en silice et celles en ions sodium d'une part et carbonates + bicarbonates d'autre part.

Il est possible de définir une droite de régression pour les nuages de points obtenus en reportant sur deux axes de coordonnées la teneur en silice en ordonnée (y) et la teneur en ions sodium d'une part et la somme carbonates + bicarbonates d'autre part en abscisse (x).

Pour 157 couples de résultats (x, y), les équations des droites de régression obtenues par la méthode des moindres carrés sont :

$$\text{SiO}_2^0 = 0,0026 \text{ Na} + 559,00$$

$$\text{SiO}_2^0 = 0,0017 (\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-) + 930,99$$

Les coefficients de corrélation sont hautement significatifs et respectivement de 0,75 et 0,77; ces équations sont valables pour des teneurs en sodium comprises dans l'intervalle 2-140 g/l et des teneurs en carbonate + bicarbonate comprises entre 2 et 180 g/l.

III — DEVENIR DE LA SILICE EN MILIEU CARBONATÉ SODIQUE EXEMPT D'ALUMINIUM

1. Généralités

A la figure 2, nous avons reporté les teneurs en silice en fonction du pH mesuré sur le terrain (pH mètre à piles Tacussel P 50).

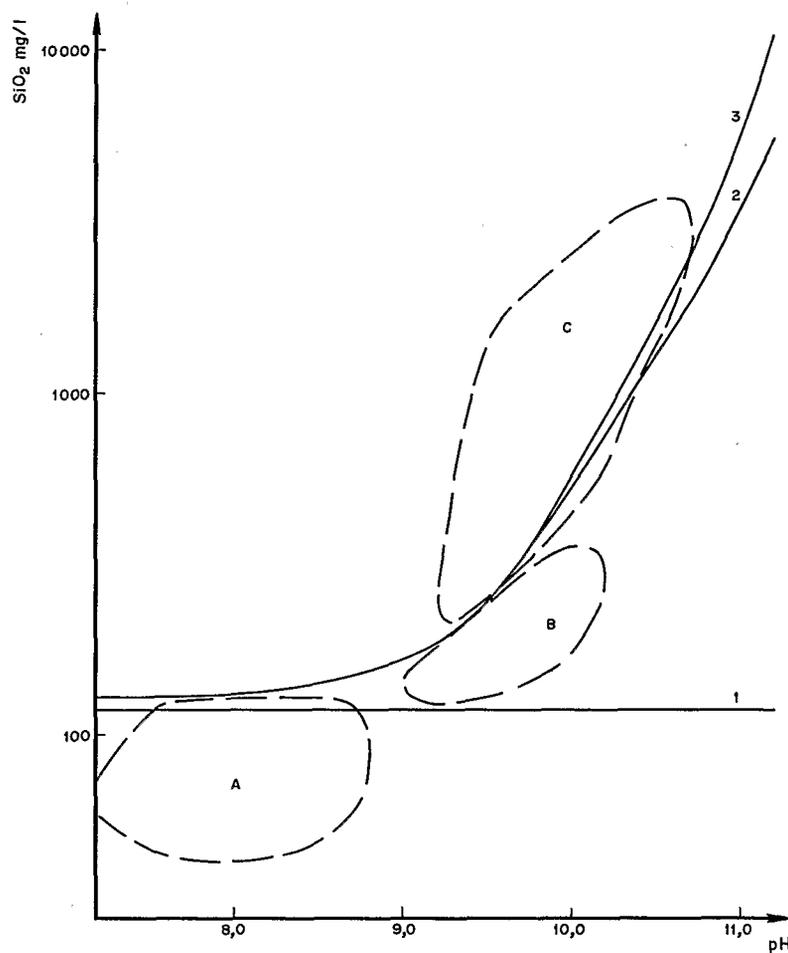


FIG. 2. — Corrélation SiO_2 -pH. Les 3 courbes (1 à 3) correspondent aux solubilités de H_4SiO_4 , H_3SiO_4 et H_2SiO_4

A. Lac Tchad et nappe dunaire
B. Nappe des bords des salines
C. Nappe du centre des salines

Les courbes 1 à 3 correspondent aux solubilités respectives de H_4SiO_4 , $H_3SiO_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$ calculées à 25 °C d'après les constantes d'équilibres des espèces silicatées dissoutes (LAGERSTRÖM, 1959; INGRI, 1959; JONES *et al.*, 1967).

Nos résultats se groupent en 3 familles : (A) correspond aux eaux du lac Tchad sur son rivage nord-est et à la nappe des dunes; (B) regroupe les eaux de la nappe des bords des salines, à leur débouché des dunes; (C) représente la nappe du centre des salines, là où sa minéralisation est la plus élevée.

Les familles (A) et (B) sont sous-saturées vis-à-vis de la silice amorphe, tandis que les eaux de la famille (C) sont proches de la saturation ou supersaturées.

Le groupe (A) comprend des eaux n'ayant pas subi d'évaporation notable depuis leur infiltration. Certaines mêmes accusent une dilution météorique lors de la recharge des nappes dunaires en saison des pluies. La perméabilité de l'aquifère et le gradient piézométrique font que ces eaux circulent et n'ont pas le temps d'atteindre la saturation vis-à-vis de la silice amorphe.

La famille (B) correspond aux eaux des nappes des bords des « natronières ». Ces eaux subissent dès leur débouché des dunes, en quelques mètres, une évaporation notable, comme en attestent les rapports 18 O/16 O très largement positifs (FONTES *et al.*, 1969). Les pH sont élevés, à cause de la diminution de la teneur en bicarbonates lors de la précipitation de la gaylussite ($CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$) et de la nahcolite ($NaHCO_3$). Le pH augmente plus rapidement que la concentration par évaporation de la silice.

Les eaux qui forment le nuage (C) correspondent aux saumures du centre des salines. Elles sont saturées vis-à-vis du trona ($NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$) qui précipite et largement saturées par rapport à la silice amorphe.

Une partie de ces mêmes eaux a été reportée sur un diagramme aH_4SiO_4 — pH (fig. 3). Les courbes de solubilité de la silice amorphe et du quartz ont été calculées d'après les données de MOREY *et al.* (1964), celles de la magadiite ($NaSi_7O_{13}(OH)_3 \cdot 3H_2O$) pour diverses aNa^+ d'après BRICKER (1969).

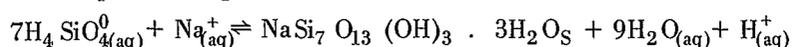
Les saumures carbonatées sodiques sont saturées vis-à-vis de la silice amorphe et très largement supersaturées vis-à-vis de la magadiite. Cependant, la richesse des solutions en cations est telle que ces derniers s'intègrent dans les néoformations de silicates sodiques comme la magadiite ou la kanémitte ($NaH(Si_2O_4(OH)_2)2H_2O$) (JOHAN et MAGLIONE, à paraître), plutôt que dans des édifices cristallins où seule la silice serait représentée.

Les trop faibles teneurs en ions aluminium de la nappe et les pH trop élevés sont vraisemblablement les facteurs bloquant l'édification de minéraux argileux (SIFPERT, 1962; WOLLAST *et al.*, 1968).

Un mécanisme a été proposé pour ces néoformations silicatées sodiques.

2. Précipitation de la magadiite

a) Pour la magadiite du Kenya, EUGSTER (1969) a montré que la précipitation de ce silicate pouvait être représentée par la réaction suivante :



avec la constante d'équilibre thermodynamique K_m

$$(K_m)_{p,T} = \frac{a_{H_2O}^{\circ} \cdot a_{H^+}}{a_{Na^+} \cdot a_{H_4SiO_4^0}}$$

BRICKER a déterminé K_m en solution diluée ($a_{H_2O} \approx 1$) à 25 °C et une pression totale de 1 atm; il a trouvé une valeur de $10^{14,3}$.

Les courbes de solubilité de la magadiite pour diverses a_{Na^+} de la solution présentent une valeur minimum pour des pH entre 8, 5 et 9 (fig. 3). Ces faits permettent de proposer un mécanisme faisant intervenir seulement l'activité des ions hydrogène (pH) dans la précipitation de la magadiite. Durant la saison sèche, les saumures carbonatées sodiques main-

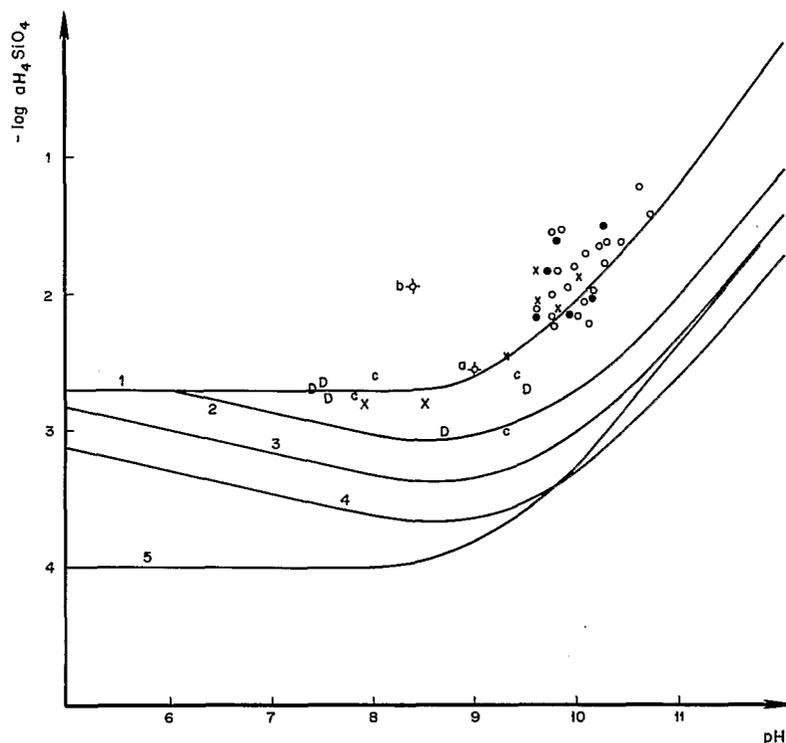


FIG. 3. — Courbes de solubilité de la silice amorphe (1), de la magadiite avec $a_{Na^+} = 0,1$ (2), $a_{Na^+} = 10$ (3), $a_{Na^+} = 1000$ (4) et du quartz (5) en fonction du pH et de $a_{H_4SiO_4}$ à 25 °C et 1 atmosphère

- X Lac Tchad (rivage nord-est)
- Lacs interdunaires
- D Nappe dunaire
- o Saumures carbonatées sodiques (nappe)
- † Saumures interstitielles du lac de Bodou
- C Saumures chloro-sulfatées sodiques
- x Saumures chlorurées sodiques (Niger)

tiennent en solution de fortes teneurs en silice (concentrée par évaporation) du fait des pH élevés; durant la saison des pluies, l'apport d'eau diluée provoque un brutal abaissement du pH qui peut amener la saturation vis-à-vis de la magadiïte à l'interface eau douce-saumure et sa précipitation. JONES *et al.* (1967) ont montré qu'un abaissement de pH de 10,3 à 9,8 pouvait causer la précipitation de 500 ppm de silice qui correspondrait à une couche d'au moins 0,5 mm de magadiïte (EUGSTER, 1969) pour un mètre de saumure.

b) *Dans le cas de la magadiïte du Tchad*, les phénomènes se compliquent du fait qu'à une précipitation chimique à partir des saumures lors des fluctuations de niveau (Holocène) des lacs interdunaires viennent se surimposer des précipitations actuelles par simple remontée capillaire des solutions à partir de la nappe phréatique peu profonde (MAGLIONE, 1970). Dans ce dernier cas, qui correspond à la magadiïte sous son *faciès concrétionné*, l'abaissement du pH responsable de la précipitation prend vraisemblablement place durant le cœur de la saison des pluies, lorsque les eaux météoriques diluées s'infiltrent dans les profils, à la faveur des profondes fentes de dessiccation qui se forment durant l'intense saison sèche (9 mois).

Dans le cas des natronières du Kanem, elles prennent encore place de nos jours, comme les observations de terrain nous en ont récemment apporté la preuve. L'assèchement du lac interdunaire de Bodou en 1970 a laissé un mélange intime de trona, halite associé dans ses parties centrales à de fins et délicats agrégats de magadiïte; apparemment, le silicate, comme les carbonates, s'est formé par précipitation directe à partir des saumures résiduelles.

Sur les bords de ce même lac, nous avons observé de fines concrétions de magadiïte tapissant les gaines racinaires de petits arbustes; la disposition n'est pas sans rappeler celle des concrétions calcaires autour de racines jouant le rôle de mèches évaporantes, en climat aride.

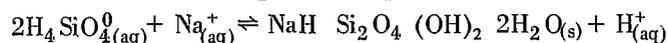
De l'eau interstitielle du sédiment au niveau de la nappe phréatique et des racines a pu être extraite par pressage hydraulique; elle présente une nette supersaturation vis-à-vis de la magadiïte que montre le report des valeurs sur la figure 3 (saumures interstitielles de Bodou a et b).

3. Précipitation de la kanémite

Dans la saline d'Andjia, nous avons mis en évidence un nouveau silicate de sodium hydraté, la *kanémite*, $\text{NaH Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui se forme encore de nos jours et dont les données cristallographiques et minéralogiques ont fait l'objet d'une publication (JOHAN et MAGLIONE, à paraître).

Ce minéral se présente sous forme de sphérulites blanches de 1 à 2 mm de diamètre, à structure rayonnante; ces boules, isolées ou en agrégats, tapissent les cavités des concrétions de trona qui se forment en l'espace de quelques années entre la nappe phréatique et la surface du sol.

La précipitation de la kanémite représentée par la réaction :



est gouvernée par la constante d'équilibre Kk

$$(\text{K}_k)_{\text{P,T}} = \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}^2}$$

Cette constante d'équilibre est en cours de détermination, ainsi que l'enthalpie de formation. Un mécanisme détaillé de cette néoformation actuelle pourra être valablement proposé une fois ce travail achevé.

Cependant, par les observations de terrain, nous pensons que ce mécanisme est de même nature que celui proposé pour la magadiite en concrétions. Lors de leur cristallisation, les nodules de trona emprisonnent des solutions interstitielles dont le pH s'élève par suite de la diminution des teneurs en ions bicarbonates. En continuant à s'évaporer, ces solutions s'enrichissent en silice qui peut se maintenir à l'état soluble du fait justement de l'alcalinité élevée du milieu. Durant la saison des pluies, des solutions météoriques diluées gagnent le cœur des profils à la faveur des fentes de dessiccation. Lorsqu'elles atteignent les cavités des nodules de trona, leur mélange avec les saumures interstitielles provoque un brutal abaissement du pH, la sursaturation et la nucléation de cristaux de kanémité.

C'est bien en fait ce que nous avons pu observer au cours d'une mission en saison de pluies : de minuscules cristaux de kanémité, déliquescents, en voie de formation, ont grossi et se sont indurés une fois le nodule de trona exposé à l'air.

4. Influence des solutions chloro-sulfatées

Les saumures chlorurées de Bilma sont sursaturées vis-à-vis de la magadiite et devraient constituer un environnement favorable à la néoformation de ce minéral ou de silicates analogues; une étude en ce sens serait intéressante.

Les saumures chloro-sulfatées des ouaddis de Ngarangou et de Napal sont nettement moins supersaturées vis-à-vis de la magadiite, à concentrations totales égales. Nous n'y avons pas mis en évidence de silicates néoformés. Peut-être faut-il y voir le rôle « inhibiteur » des ions sulfates, déjà signalé par les pédologues pour la néoformation de l'analcime dans les sols sodiques du Burundi (FRANKART et HERBILLON, 1970).

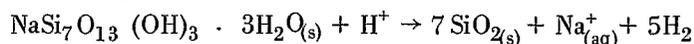
5. Devenir de ces silicates dans le temps

La plupart des dépressions interdunaires du Kanem ont dû connaître, à un moment donné de leur histoire holocène, des conditions hydrologiques et géochimiques analogues à celles qui affectent de nos jours les salines de la bordure du lac Tchad.

Jusqu'à présent, SERVANT (1970) n'a pas trouvé de magadiite litée ou concrétionnée dans les sédiments holocènes des dépressions interdunaires non affectées par les remontées capillaires d'une nappe trop profonde. Seules ont été mises en évidence de fines alternances de lits siliceux amorphes (localement indurés en silex) et de lits argilo-silteux à Diatomées.

EUGSTER (1969) a pu saisir, par ses minutieuses observations de terrain, les étapes de la transformation de la magadiite en chert par l'intermédiaire de la kenyaite ($\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20,5}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Les données sur les énergies libres standard de formation de ces minéraux obtenues par BRICKER (1969) ont permis à EUGSTER de calculer les énergies libres de la transformation de la magadiite en kenyaite et en chert :



Cette réaction a comme constante d'équilibre

$$K = \frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^5}{a_{\text{H}^+}}$$

qui vaut $10^{4,5}$ pour la silice amorphe et $10^{11,8}$ pour le quartz; l'énergie libre de cette réaction à 1 atm. et 25°C , ΔG° , est de $-6,3\text{Kcal/g}$ pour la silice amorphe et de $-16,1\text{Kcal/g}$ pour le quartz.

Avec ces données, on peut voir aisément que la conversion de la magadiïte en chert s'accomplit pour un abaissement du pH ou de a_{Na^+} . C'est justement l'effet qu'introduit dans le milieu une dilution d'origine météorique ou bien une remontée du niveau de la nappe phréatique, en réponse à une élévation du niveau du lac Tchad.

Nous pensons que les alternances signalées par SERVANT (1970) correspondent à d'anciens dépôts silicatés sodiques de type « magadiïte » ayant évolué vers une forme minéralogique plus inerte et plus stable (chert), par lessivage du sodium par les pluies et le battement d'une nappe phréatique peu minéralisée au cours de l'Holocène.

Cette idée est encore renforcée depuis que nous avons pu mettre en évidence des fantômes de magadiïte et de kenyaïte dans des nodules de chert du bassin de Bilma (Niger), récoltés par SERVANT (données non encore publiées). Dans cette région, la pluviosité actuelle est quasi nulle. Il est vraisemblable que la conversion magadiïte-kenyaïte-chert a pris place à la faveur d'une pulsation hydrologique holocène, en réponse à un changement dans les conditions climatiques.

Dans le cas des salines actuelles du Kanem, la remarquable stabilité de ces néoformations silicatées s'explique par la faiblesse des précipitations et surtout par la présence d'un milieu sursaturé carbonaté sodique, constamment entretenu par les remontées capillaires.

IV — DEVENIR DE LA SILICE EN PRÉSENCE D'ALUMINIUM

Dans la dépression interdunaire de Liwa, la mordénite $[(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}) (\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}) (7\text{H}_2\text{O})]$, zéolite fibreuse et sodique a été mise en évidence (MAGLIONE et TARDY, 1971). Ce minéral est néoformé dans les fractions fines des sédiments situés dans la partie centrale de la saline, mais le mécanisme de la néoformation lui-même demandait à être précisé. Des faits nouveaux surgissent à la lumière des résultats d'analyses chimiques de la silice et de l'aluminium de la nappe et des données thermodynamiques concernant ces deux éléments.

MARINER et SURDAM (1970) ont récemment mesuré les solubilités apparentes de la silice et de l'aluminium à divers pH, à partir de verre rhyolitique. Leurs expériences ont montré une diminution du rapport Si/Al des solutions avec un accroissement de l'alcalinité du milieu. Ces observations sont en accord avec les courbes $\text{Si}(\text{OH})_4/\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en fonction du pH, calculées à partir de données disponibles par ailleurs (LAGERSTROM, 1959; REESMAN *et al.*, 1969); ce rapport diminue rapidement pour atteindre une valeur proche de l'unité à des pH de 10,5.

Dans le cas de la mordénite de Liwa, l'hypothèse d'une précipitation directe à partir des ions en solution dans la nappe est à écarter. Dans ses parties les plus minéralisées, la nappe contient jusqu'à $6 \cdot 10^{-2}$ mole de $\text{Si}(\text{OH})_4$, alors que les teneurs en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont comprises entre $7 \cdot 10^{-5}$ et $2 \cdot 10^{-4}$ mole, le rapport $\text{Si}(\text{OH})_4/\text{Al}(\text{OH})_4^-$ s'inscrivant dans l'intervalle 10^2

et 10³. Dans les mordénites cristallisées naturelles, le rapport molaire Si/Al est compris entre 4,5 et 5,0.

L'aluminium n'est pas fourni par la nappe; nous sommes donc amenés à penser à une hydrolyse partielle des argiles par contact avec les solutions interstitielles fortement alcalines (FRANKART et HERBILLON, 1970). Les ions aluminium et silicium ainsi libérés peuvent alors se combiner à la silice issue de la nappe elle-même et, passant ou non par l'intermédiaire de gels alumino-siliciques (EUGSTER et JONES, 1968; MARINER et SURDAM, 1970), conduire à la formation de la mordénite. La double source de silice (nappe et hydrolyse des argiles) amènerait des rapports Si/Al élevés en regard des pH. Ainsi pourrait s'expliquer la présence de mordénite dans une gamme de pH correspondant au domaine de stabilité d'espèces moins siliceuses comme l'analcime (AMES, 1963; APPS, 1970; MARINER et SURDAM, 1970).

CONCLUSIONS

L'origine de la silice nécessaire aux néoformations silicatées en milieu confiné carbonaté sodique est à rechercher pour sa plus grande part dans la nappe elle-même. Trop riches en cations, mais désaturées en ions aluminium, les solutions en se concentrant par évaporation, laissent précipiter des silicates sodiques (magadiite, kanémite) dont la structure et le comportement les apparentent aux minéraux argileux. Dans certains milieux, l'hydrolyse partielle des argiles fournit l'aluminium nécessaire à la synthèse de zéolite comme la mordénite.

Une fois encore, le clair schéma présenté par MILLOT (1964) trouve sa justification.

REMERCIEMENTS

Ce travail doit beaucoup aux idées qu'a su développer le Professeur H. P. EUGSTER dans son laboratoire de la Johns Hopkins University. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'y avoir accueilli dans le cadre d'une bourse de recherches de l'O.T.A.N. (1971-1972) comme *research associate*.

Le manuscrit dans sa forme définitive a bénéficié des judicieuses critiques du Professeur H. FAURE, de J. Ch. FONTES, Laboratoire de Géologie Dynamique, Paris et Y. TARDY, Centre de Géochimie de la Surface, Strasbourg.

Nous remercions M. PINTA, SSC/ORSTOM, BONDY, dans le Laboratoire duquel silice et aluminium ont été analysés à l'aide d'un Technicon; le reste des analyses a été réalisé dans le laboratoire de Chimie du Centre ORSTOM de Fort-Lamy (Tchad), sous la direction de Cl. BLANCH.

Abstract

Analysis of sodium carbonate brines from interdunary depressions of Kanem (Chad) reveals silica contents of up 3700 mg/l. These high values result from a progressive concentration by capillary evaporation of shallow ground-water, accompanied by a rise in pH because of the sodium bicarbonate minerals precipitation.

Saturation with respect to amorphous silica and quartz is generally the rule; however, the wealth of solutions in cations brings about neof ormation of sodium silicates (magadiite, kenyaite) or aluminosilicates of zeolitic type (mordenite), in the environments where aluminum is available.

Zusammenfassung

Bei der Analyse der natriumkarbonathaltigen Solen, die man in den Niederungen zwischen den Dünen bei Kanem (Tschad) findet, wurden bis zu 3 700 mg/l lösliche Kieselsäure festgestellt. Diese hohen Werte werden auf eine fortschreitende Konzentration einer nicht sehr tief liegenden Grundwasserschicht durch Kapillarverdunstung zurückgeführt. Dabei erhöhen sich die pH-Werte durch Ausfällung von natriumkarbonathaltigen Mineralien.

Die Sättigung gegenüber amorpher Kieselsäure und Quartz ist immer weitgehend erreicht. In den Lösungen ist die Anreicherung an Kationen jedoch so hoch, dass es zur Neubildung von Natriumsilikat (Magadiit, Kanemit) kommt. Wenn Aluminiumionen im Milieu verfügbar sind, bildet sich Aluminiumsilikat vom Zeolittyp (Mordenit).

Резюме

Анализ карбонат-натриевых рассолов междюнных западин Канема (Чад) указывает на повышенное содержание растворимого кремнезема, достигающего иногда 3 700 мг/л. Такие высокие содержания являются результатом прогрессивной концентрации путем капиллярного испарения неглубоко залегающей подземной воды, сопровождающейся повышением pH вследствие осаждения бикарбонат-натриевых минералов.

Насыщение аморфным кремнеземом и кварцем всегда широко достигается, однако богатство раствора катионами такое, что происходит новообразование натриевых силикатов (магадит, канелит) или алюминио-силикатов цеолитового типа (мordenит) в той среде, где ионы алюминия оказываются свободными.

BIBLIOGRAPHIE

- AMES L. L. (1963). — Synthesis of a clinoptilolite-like zeolite. *Amer. Min.*, 48, p. 1374-1381.
- APPS J. A. (1970). — The stability field of analcime. Ph.D. dissertation, Harvard University, unpublished, 347 p.
- BRICKER O. P. (1969). — Stability constants and gibbs free energies of formation of magadiite and kenyaite. *Amer. Min.*, 54, p. 1026-1033.
- DAVIS S. M. (1964). — Silica in streams and ground water. *Amer. J. Science*, 262, p. 870-891.
- EUGSTER H. P. (1967). — Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya : Precursors of Bedded Cherts. *Science*, 157, p. 1177-1180.
- EUGSTER H. P. (1969). — Inorganic Bedded Cherts from the Magadi Area, Kenya. *Contr. Miner. Petrol.*, 22, p. 1-31.

- EUGSTER H. P. et JONES B. F. (1968). — Gels composed of sodium-aluminium silicate, Lake Magadi, Kenya. *Science*, 161, p. 160-163.
- FAURE H. (1966). — Reconnaissance géologique des formations sédimentaires post-paléozoïques du Niger oriental. Mém. B.R.G.M., 47, 630 p.
- FETH J. H., ROGERS S. M. et ROBERSON C. E. (1961). — Aqua de Ney, California, a spring of unique chemical character. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22, p. 75-86.
- FONTES J. Ch., MAGLIONE G. et ROCHE M. A. (1969). — Données isotopiques préliminaires sur les rapports du lac Tchad avec les nappes de la bordure nord-est. *Cah. O.R.S.T.O.M.*, Sér. Hydrol., 6, p. 17-34.
- FRANKART R. et HERBILLON A. J. (1970). — Présence et genèse d'analcime dans les sols sodiques de la Basse Ruzizi (Burundi). *Bull. Gr. Fr. Argiles*, 22, 1, p. 79-89.
- HELGESON H. C., GARRELS R. M. et MACKENZIE F. T. (1969). — Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, p. 455-481.
- INGRI N. (1959). — Equilibrium studies of polyanions. IV. Silicate ions in NaCl medium. *Acta Chem. Scand.*, 13, p. 758-775.
- JOHAN Z. et MAGLIONE G. (1971). — La kanémité, nouveau silicate de sodium hydraté de néoformation, associé aux évaporites des dépressions interdunaires des bords du lac Tchad. *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, à paraître.
- JONES B. F., RETTIG S. L. et EUGSTER H. P. (1967). — Silica in alkaline brines. *Science*, 158, p. 1310-1314.
- LAGERSTROM G. (1959). — Equilibrium studies of polyanions III. Silicates ions in NaClO₄ medium. *Acta Chem. Scand.*, 13, p. 722-752.
- LIVINGSTONE D. A. (1963). — Chemical composition of rivers and lakes. Data of Geochemistry. *U. S. Geol. Surv.*, Prof. Paper 440 G, 64 p.
- MACKENZIE F. T. et GEES R. (1971). — Quartz synthesis at earth-surface conditions. *Science*, 173, p. 533-534.
- MAGLIONE G. (1969). — Nouvelles données sur le régime hydrogéochimique des lacs permanents du Kanem. *Cah. O.R.S.T.O.M.*, Sér. Hydrobiol., 3, p. 121-141.
- MAGLIONE G. (1970). — La magadiite, silicate sodique de néoformation des faciès évaporitiques du Kanem (littoral nord-est du lac Tchad). *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 23, 3-4, p. 177-189.
- MAGLIONE G. et TARDY Y. (1971). — Néoformation pédogénétique d'une zéolite, la mordénite, associée aux carbonates de sodium dans une dépression interdunaire des bords du lac Tchad. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 272, p. 772-774.
- MARINER R. H. et SURDAM R. C. (1970). — Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science*, 170, p. 977-980.
- MILLOT G. (1964). — Géologie des Argiles. Masson et Cie, Paris, 499 p.
- MILLOT G. et FAUCK R. (1971). — Sur l'origine de la silice des silicifications climatiques et des diatomites quaternaires du Sahara. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 272, p. 4-7.
- MOREY G. W., FOURNIER R. O. et ROWE J. J. (1964). — The solubility of silica at 25 °C. *J. Geophys. Res.*, 69, p. 1995-2002.
- ROCHE M. A. (1970). — Evaluation des pertes du lac Tchad par abandon superficiel et infiltrations marginales. *Cah. O.R.S.T.O.M.*, Sér. Géol., 2, p. 67-80.

- REESMAN A. L., PICKETT E. E. et KELLER W. D. (1969). — Aluminium ions in aqueous solutions. *Am. J. Science*, 267, p. 99-113.
- SERVANT M. et SERVANT S. (1970). — Les formations lacustres et les diatomées du Quaternaire récent du fond de la cuvette tchadienne. *Rev. Geogr. Phys. Geol. Dyn.*, 12, p. 63-75.
- SHEPPARD R. A., GUDE A. J., III et HAY R. L. (1970). — Makatite, a new hydrous sodium silicate mineral from Lake Magadi, Kenya. *Amer. Min.*, 55, p. 358-366.
- SIFFERT B. (1962). — Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles. *Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 21, 86 p.
- WOLLAST R., MACKENZIE F. T. et BRICKER O. P. (1968). — Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *Amer. Min.*, 35, p. 1645-1662.