

## La kanemite, nouveau silicate de sodium hydraté de néoformation

par ZDENĚK JOHAN (\*),

Service géologique national, B. R. G. M., Orléans.

et GILBERT F. MAGLIONE (\*\*),

O. R. S. T. O. M.. Section géologie, Paris.

**Résumé.** — La kanemite,  $\text{NaH}[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a été trouvée dans la saline d'Andjia, Kanem, au Tchad, associée au trona et à la gaylussite. Orthorhombique,  $D_{2h}^2\text{-Pnmb}$ ,  $a_0 = 7,282$ ,  $b_0 = 20,507$ ,  $c_0 = 4,956$  Å ;  $V = 740$  Å<sup>3</sup> ;  $Z = 4$  ;  $d_x^1 = 1,933$ . Les raies les plus intenses du diagramme de poudre sont : 10,3 (10), 4,014 (10), 3,435 (9), 3,162 (7), 3,093 (7), 2,480 (8) Å. Biaxe (—),  $2V = 46^\circ$ ,  $n_g = 1,478$  (c),  $n_m = 1,470$  (a),  $n_p = 1,451$  (b) ; dispersion  $r > v$ . En sphérolites blancs et en cristaux aplatis suivant (010) ; clivage (010) parfait, (100) bon ; dureté  $\sim 4$  ;  $d_{\text{mes.}} = 1,926$ . Composition chimique :  $\text{SiO}_2 = 56,68$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,40$ ,  $\text{CaO} = 0,20$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 13,25$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0,10$ ,  $\text{H}_2\text{O} (> 280^\circ) = 4,25$ ,  $\text{H}_2\text{O} (170^\circ\text{-}280^\circ) = 8,45$ ,  $\text{H}_2\text{O} (170^\circ) = 16,30$ , total = 99,63. L'ATD montre des maximums endothermiques à 160°, 220°, 600° C et un maximum exothermique à 655° C. Le spectre d'absorption infrarouge donne les bandes suivantes : 3570, 3445, 1667, 1475, 1170, 1046, 900, 850, 774, 681, 609, 569 et 456  $\text{cm}^{-1}$ . Le minéral est nommé d'après la région de Kanem où est situé le gisement type.

*Kanemite, a new hydrated sodium silicate.*

**Abstract.** — Kanemite,  $\text{NaH}[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , was found, associated with trona and gaylussite in the interduary depression of Andjia, on the northeastern edge of Chad Lake. Orthorhombic,  $D_{2h}^2\text{-Pnmb}$ ,  $a_0 = 7,282$ ,  $b_0 = 20,507$ ,  $c_0 = 4,956$  Å ;  $V = 740$  Å<sup>3</sup> ;  $Z = 4$  ;  $\rho_{\text{calc.}} = 1,933$ . Strongest lines of the X-ray powder pattern are : 10.3 (10), 4.014 (10), 3.435 (9) ; 3.162 (7), 3.093 (7), 2.480 (8) Å. Biaxial (—),  $2V = 46^\circ$ ,  $n_g = 1,478$  (c),  $n_m = 1,470$  (a),  $n_p = 1,451$  (b) ; dispersion  $r > v$ . White spherulites and platy crystals with (010) ; cleavage (010) perfect, (100) good ; hardness  $\sim 4$  ;  $\rho_{\text{meas.}} = 1,926$ . Chemical composition :  $\text{SiO}_2 = 56,68$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,40$ ,  $\text{CaO} = 0,20$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 13,25$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0,10$ ,  $\text{H}_2\text{O} (> 280^\circ) = 4,25$ ,  $\text{H}_2\text{O} (170^\circ\text{-}280^\circ) = 8,45$ ,  $\text{H}_2\text{O} (170^\circ) = 16,30$ , total = 99,63. Differential thermal analysis shows sharp endothermic peaks at 160°, 220°, 600° C and a broad exothermic peak at 655° C. The products of dehydration have been studied. IR spectrum shows absorption bands at 3570, 3445, 1667, 1475, 1170, 1046, 900, 850, 774, 681, 609, 569 and 456  $\text{cm}^{-1}$ . The name is taken from Kanem, the region where the salina is located.

### INTRODUCTION.

Le minéral décrit dans cet article a été reconnu pour la première fois par l'un de nous

(\*) B. P. 6009, 45-Orléans 02.

(\*\*) 24, rue Bayard, Paris 8<sup>e</sup> ; adresse actuelle : Department of Earth and Planetary Sciences, The Johns Hopkins University, Baltimore, Md. 21218, U. S. A.

(G. M.) lors de l'étude des évaporites du Kanem (Tchad) ; de petites sphérolites blanches, enchâssées entre des aiguilles de trona (fig. 1), donnèrent un diagramme de rayons X net mais inconnu, tandis qu'une rapide analyse chimique qualitative montre qu'il s'agissait d'un silicate de sodium hydraté.

C'est le quatrième silicate de sodium hydraté

connu dans la nature. Les trois autres ont été signalés et décrits pour la première fois au lac Magadi, Kenya : magadiite,  $\text{NaSi}_3\text{O}_8(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , et kenyaite,  $\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20,5}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , par Eugster (1967) ; makatite,  $\text{NaSi}_2\text{O}_3(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , par Sheppard *et al.* (1970).

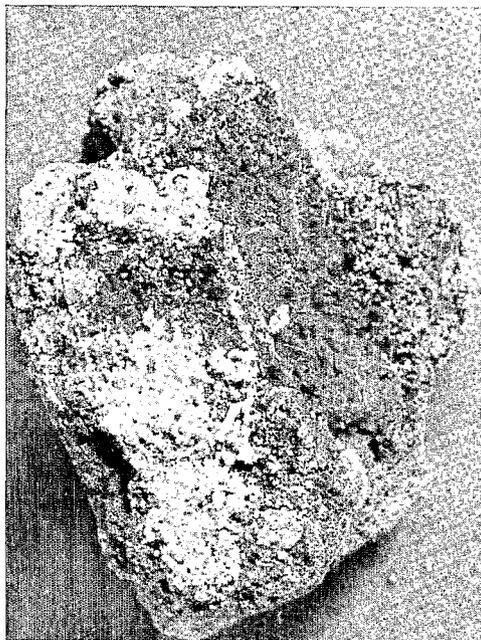


FIG. 1. — Agrégats de kanemite (blanche) englobés dans la masse de trona ; 2 ×.

On propose pour la nouvelle espèce minérale découverte au Tchad le nom de kanemite, d'après la région géographique de Kanem qui borde le littoral septentrional du lac Tchad, où le gisement type de la saline d'Andjia est situé.

La description et le nouveau nom ont été acceptés par la Commission française de nomenclature puis soumis à la Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux de l'I. M. A. qui les a, à son tour, approuvés par 18 voix contre 0 (vote du 26 janvier 1972).

#### CARACTÈRES MACROSCOPIQUES ET PHYSIQUES.

Le nouveau minéral se présente en agrégats sphériques (fig. 2) de couleur blanche, dont le diamètre moyen varie de 1,5 à 2 mm. Dans la plupart des cas, les sphères sont isolées, moins souvent agglomérées en agrégats englobés dans la masse du trona avec des cristaux de gaylussite. La texture interne de ces sphères est radiée,

avec des individus toujours orientés de façon que (001) soit perpendiculaire au rayon de la sphère (tangent à la surface sphérique). La

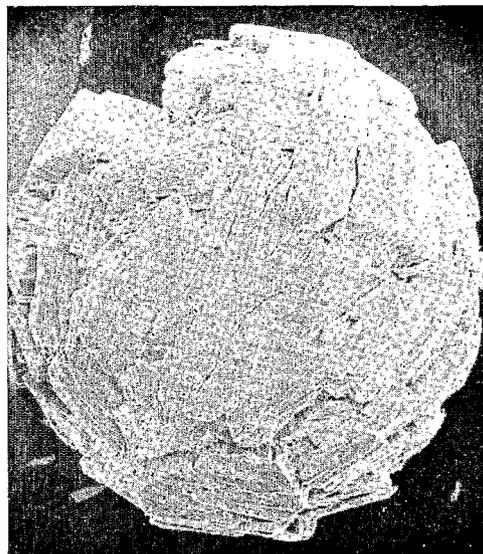


FIG. 2. — Agrégat sphérique de kanemite constitué de cristaux tabulaires à clivage parfait (010) nettement visible ; MEB, 50 ×.

majorité des sphérolites ne montrent qu'une légère translucidité, visible en particulier sur des faces de clivage, les agrégats semi-transparents étant très rares. L'éclat du minéral est soyeux, la dureté de Mohs appréciée sur les plans de clivage est égale à 4 environ. Les cristaux de kanemite présentent un clivage parfait suivant (010) et un bon clivage suivant (100). Les mesures de densité, effectuées par pesées dans le tétrachlorure de carbone sur 0,3 g environ du minéral, ont donné la valeur  $d_{\text{mes.}} = 1,926 \pm 0,004$ .

#### PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

En frottis, la kanemite est incolore, formant le plus souvent des lamelles de clivage suivant (010) avec des traces de clivage (100) nettement visibles. Les indices de réfraction ( $\lambda\text{Na}$ ) sont les suivants :

$$\begin{aligned} n_g &= 1,478 \pm 0,002 \\ n_m &= 1,470 \pm 0,002 \\ n_p &= 1,451 \pm 0,002 \end{aligned}$$

Orientation optique :  $n_g = c$ ,  $n_m = a$ ,  $n_p = b$ . Le minéral est biaxe négatif, avec un angle

d'axes  $2V = 46^\circ \pm 2^\circ$  (mesuré à la platine universelle). La dispersion est nette,  $r > v$ . On n'a pas observé de macles. Les cristaux sont purs, sans inclusions d'autres minéraux ou de matière organique.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

La kanemite pure, obtenue par lavage des échantillons à l'eau distillée et séchée ensuite à la température ambiante, a été soumise à l'analyse chimique effectuée par la voie classique. La teneur en eau a été déterminée par thermogravimétrie. Le résultat de l'analyse est donné dans le tableau I. En tenant compte des conclusions tirées de l'étude thermique, la formule cristalochimique du minéral peut être écrite de la façon suivante :

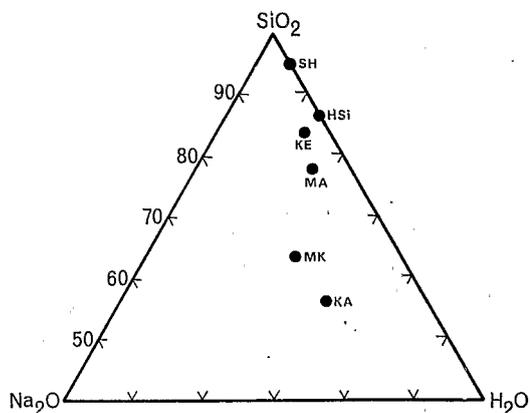
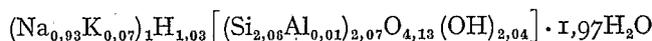
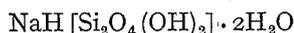


FIG. 3. — Partie du diagramme  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (en pourcent de poids); KE : kenyaite, MA : magadiite, MK : makatite, KA : kanemite, SH :  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , HSI :  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ .



ce qui donne en simplifiant :



distingue surtout par sa teneur en eau faiblement liée. La comparaison du chimisme des quatre silicates de sodium connus dans la nature

TABLEAU I.

Analyse chimique de la kanemite.

	1	2	3	4	5
$\text{SiO}_2$ .....	56,68	0,945	0,945	} 2,07	56,08
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	0,40	0,004	0,008		
$\text{CaO}$ .....	0,20				
$\text{Na}_2\text{O}$ .....	13,25	0,214	0,428	} 1	14,49
$\text{K}_2\text{O}$ .....	0,10	0,016	0,032		
$\text{H}_2\text{O}$ (> 280°).....	4,25	0,236	0,472	1,03	4,20
$\text{H}_2\text{O}$ (170-280°).....	8,45	0,470	0,940	2,04	8,41
$\text{H}_2\text{O}$ (170°).....	16,30	0,906		1,97	16,82
Total.....	99,63				100,00

1. Résultat d'analyse (G. Krempp, analyste).
2. Rapports moléculaires.
3. Rapports atomiques.
4. Nombre d'atomes dans une unité formulaire.
5. Composition théorique pour  $\text{NaH} [\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Signalons tout de suite que la kanemite est, par sa composition chimique, très proche de la makatite (Sheppard *et al.*, 1970), dont elle se

est donnée sur la figure 3 représentant une partie du système ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . On voit nettement que la kanemite diffère de la maka-

tite uniquement par le rapport  $H_2O/SiO_2$ , tandis que la teneur en  $Na_2O$  est quasi identique dans les deux espèces.

L'attaque de la kanemite par l'acide chlorhydrique dilué (0,1N) conduit à l'extraction de la totalité du sodium et donne naissance à une silice hydratée de formule  $H_2Si_2O_5$ , identique à celle préparée par Wey *et al.* (1967), qui effectuèrent également l'étude de sa structure (Kalt *et al.*, 1968 ; Le Bihan *et al.*, 1971). Le diagramme de poudre de cette silice est dépeint dans le tableau II. Le traitement de  $H_2Si_2O_5$  par NaOH, ou par un sel de sodium dans un milieu basique, conduit à la reconstitution de la kanemite. Kalt *et al.*, 1968 synthétisèrent les premiers un composé identique au nouveau minéral, en lui attribuant la formule  $NaHSi_2O_5 \cdot H_2O$ .

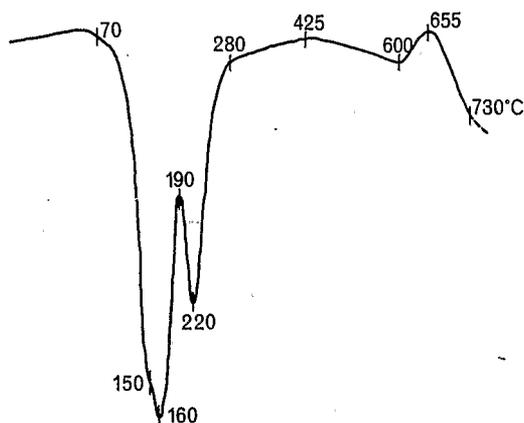


FIG. 4. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la kanemite.

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de  $H_2Si_2O_5$ .

(Kanemite attaquée par l'acide chlorhydrique dilué.)  
Cu/Ni, chambre de 114,59 mm, intensités relatives de 1 à 10.

I	$d_{mes.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	<i>h k l</i>	I	$d_{mes.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	<i>h k l</i>
9	6,00	5,957	0 2 0	3	2,051	2,050	2 0 2
3	4,666	4,658	1 2 0	1	2,022	2,021	2 1 2
5	4,101	4,101	1 0 1	3	1,906	1,911	3 4 0
10	3,770	3,787	0 2 1	3	1,869	1,868	4 0 0
6	3,388	3,378	1 2 1	2	1,837	1,835	1 4 2
7	3,170	3,165	2 2 0	3	1,783	1,782	4 2 0
5	2,858	2,853	1 3 1	3	1,672	1,675	4 2 1
4	2,770	2,767	1 4 0	5	1,577	1,577	0 2 3
5	2,662	2,659	2 2 1	1	1,541	1,543	0 6 2
1	2,549	2,546	0 4 1	3	1,509	1,507	3 4 2
7	2,454	2,452	0 0 2	3	1,483	1,482	1 3 3
4	2,287	2,287	1 1 2	3	1,452	1,453	2 2 3
2	2,171	2,170	1 2 2	4	1,432	1,433	0 4 3
5	2,082	2,081	3 2 1	4	1,392	1,392	4 3 2
				5	1,338	1,338	2 4 3

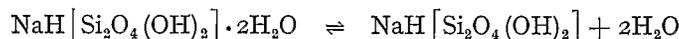
ÉTUDE THERMIQUE.

L'analyse thermique différentielle de la kanemite fournit une courbe dont la forme est assez proche de celle de la makatite (Sheppard *et al.*, 1970), avec des maximums endothermiques situés à 160, 220 et 600° C suivis d'un crochet exothermique à 655° C et une réaction endothermique dont le maximum se trouve au-delà de 730° C. Le premier maximum endothermique présente une asymétrie à 150° C (fig. 4).

L'analyse thermopondérale a été effectuée respectivement sur un échantillon broyé depuis quatre jours et sur une poudre fraîchement préparée à partir des agrégats du minéral. Les deux résultats étaient parfaitement concordants, dans les limites d'erreurs de la méthode, et prouvent ainsi que la teneur en eau de la kanemite reste constante à la température ambiante, même si le minéral est finement broyé.

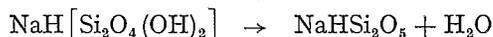
La courbe thermopondérale présente une perte de poids continue, mais avec plusieurs

inflexions correspondant aux réactions enregistrées par l'ATD. Le premier maximum endothermique est accompagné d'une perte de poids de 16,30 % due au départ de deux molécules de H<sub>2</sub>O faiblement liée entre les feuillets de la structure. La déshydratation suit la réaction :



La nouvelle phase ainsi formée est très instable ; elle se réhydrate immédiatement en reconstituant la composition originelle du minéral.

Le second crochet endothermique correspond à la perte d'une molécule de H<sub>2</sub>O (perte de poids de 8,45 %) qui s'effectue en deux étapes ; une demi-molécule de H<sub>2</sub>O part de 160 à 220° C, l'autre demi-molécule entre 220 et 280° C. On a attribué cette perte à la déshydratation due au départ progressif de deux OH suivant la réaction :



L'hydrogénéosilicate de sodium devient aussitôt instable, en particulier à des températures supérieures à 280° C, et subit une déshydratation en se transformant en un produit amorphe. La perte de poids (4,25 %) enregistrée par la thermobalance au-dessus de 280° C correspond très bien à cette déshydratation. La perte totale de poids du minéral est égale à 29,00 %.

Le crochet exothermique à 655° C peut être interprété comme une recristallisation de la phase amorphe. Plusieurs phases prennent ainsi naissance, parmi lesquelles on a pu déterminer βNa<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et des formes de SiO<sub>2</sub> (tridymite prépondérante, quartz en traces et dans certains cas cristobalite comme une phase métastable). Les diagrammes de poudres montrent également de nombreuses raies qui n'ont pas pu être rattachées aux phases citées ; une ou plusieurs phases indéterminées sont donc présentes dans le produit de la recristallisation. A 900° C environ, seule la tridymite devient stable, les autres phases (silicates de Na) fondent en un verre amorphe.

Les diagrammes de poudres des produits de déshydratation et de calcination de la kanemite sont donnés dans le tableau III et leurs relations cristallographiques avec le minéral originel sont exposées dans le chapitre suivant.

#### PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

La morphologie des cristaux de kanemite a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. On a constaté que la surface des

agrégats sphériques, observée au grossissement de 2 000 à 7 000, est tapissée de cristaux bien développés du nouveau minéral. Ces cristaux, de symétrie holoédrique, ont un faciès tabulaire, aplati suivant (010) (fig. 5 et 6). Les faces du prisme {110} sont en général larges, avec des traces de clivage suivant (010). La zone [100] est le plus souvent formée du seul prisme {011}, mais on observe également des cristaux montrant deux prismes {0kl} et même le pinacoïde basal {001}.

Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg (radiation CuKα), effectués sur des lamelles de clivage de kanemite, confirment la symétrie orthorhombique du minéral. Les paramètres de la maille affinés à partir du diagramme de poudre sont les suivants (1) :

$$a_0 = 7,282 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 20,507 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 4,956 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,3551 : 1 : 0,2417 ;$$

$$V = 740,1 \pm 0,2 \text{ \AA}^3 ; Z = 4 ; d_w = 1,933$$

La maille est du type P car toutes les taches des plans *hkl* sont présentes. Par contre, les extinctions suivantes ont été observées :

$$\begin{array}{ll} h k 0 : k = 2n + 1 & h 0 0 : \text{---} \\ 0 k l : k + l = 2n + 1 & 0 \bar{k} 0 : k = 2n + 1 \\ h 0 l : \text{---} & 0 0 l : l = 2n + 1 \end{array}$$

Compte tenu de la forme holoédrique des cristaux de kanemite, ces critères sont compatibles avec le groupe spatial  $D_{2h}^7 - Pnmb$ .

Le diagramme de poudre de la kanemite, donné dans le tableau IV, permet de la distinguer sans ambiguïté des autres silicates de sodium connus.

(1) L'affinement des paramètres a été effectué à l'ordinateur par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme élaboré par C. W. Burnham (1962), sur la calculatrice IBM 7094 du Johns Hopkins Computing Center.

TABLEAU III.

## Diagrammes de poudres des produits de déshydratation et de calcination de la kanemite.

NaH [Si <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ], produit de déshydratation de la kanemite à 150° C, Cu/Ni (1)				NaHSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , kanemite chauffée à 280° C, Cu/Ni (2)				kanemite calcinée à 700° C, Cu/Ni (3)		kanemite calcinée à 1000° C, Cu/Ni (4)			
I	<i>d</i> <sub>mes.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> <sub>mes.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> <sub>mes.</sub> (Å)	phase (5)	I	<i>d</i> <sub>mes.</sub> (Å)	
9	7,73	7,69	0 2 0	2	2,214	2,220	1 2 2	7	6,35	6,38	0 2 0	3	6,86
4	5,270	5,264	1 2 0	3	2,159	2,160	3 0 1	10	4,02	4,051	1 0 1	6	6,02
9	4,671	4,667	0 1 1	1	2,113	2,112	2 5 1	4	3,610	3,604	2 0 0	5	4,901
3	3,917	3,920	1 1 1	4	2,067	2,066	0 4 2	5	3,422	3,420	1 2 1	1	4,671
2	3,830	3,844	0 4 0	5	2,027	2,027	2 0 2	3	3,195	3,190	0 4 0	2	4,484
10	3,611	3,611	2 0 0	3	2,006	2,004	0 7 1	4	2,672	2,673	0 4 1	5	4,311
10	3,531	3,541	0 3 1	5	1,985	1,986	1 4 2	4	2,453	2,449	0 0 2	6	4,191
2	3,408	3,393	1 4 0	4	1,922	1,922	2 6 1	10	4,058	CR + TR		10	4,08
6	3,267	3,268	2 2 0	4	1,881	1,883	3 4 1	10	3,951	NS			
4	3,168	3,179	1 3 1	3	1,852	1,852	1 5 2	9	3,769	NS + TR		7	3,82
2	2,908	2,906	2 0 1	1	1,800	1,793	2 4 2	4	3,619	NS			
3	2,858	2,856	2 1 1	7	1,753	1,752	2 7 1	5	3,440				
4	2,784	2,789	1 4 1	2	1,734	1,737	1 8 1	3	3,345	Q		1	3,35
5	2,714	2,719	2 2 1	4	1,690	1,694	4 0 1	4	3,148	NS + CR			
1	2,624	2,632	2 4 0	3	1,650	1,652	3 6 1	3	3,084	NS			
3	2,525	2,528	2 3 1	1	1,623	1,624	0 1 3	7	3,013	NS			
5	2,451	2,449	0 0 2	2	1,605	1,603	2 8 1	1	2,959	NS + TR		3	2,98
1	2,411	2,407	3 0 0	2	1,590	1,590	2 6 2	5	2,903				
4	2,332	2,334	0 2 2	6	1,555	1,550	4 4 1	7	2,835	NS + CR			
1	2,298	2,293	1 1 2					4	2,718				
								1	2,652	NS			
								3	2,560				
								8	2,490	CR + TR		6	2,498
								9	2,420	NS			
								8	2,092				

(1) Chambre de 114,59 mm.

(2) Chambre de 240 mm.

(3) Chambre de 114,59 mm.

(4) Chambre de 240 mm.

(5) NS = βNa<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; CR = cristobalite; TR = tridymite; Q = quartz.

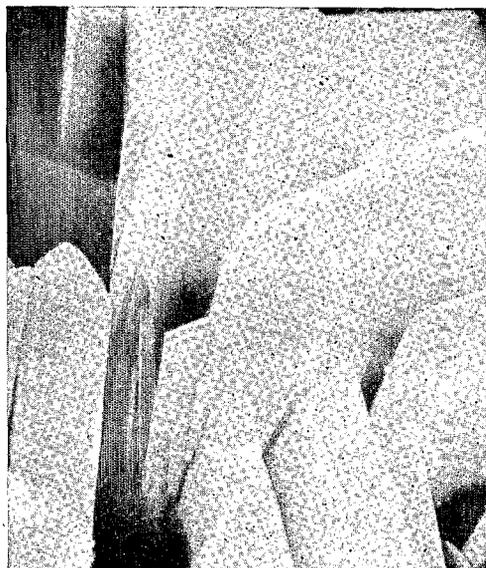
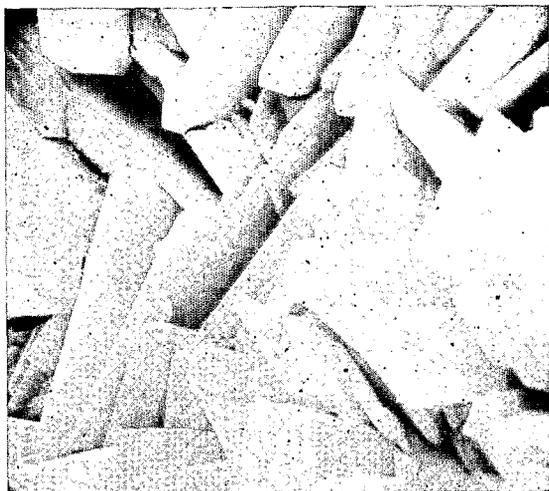


FIG. 5 et 6. — Cristaux tabulaires de kanemite ;  
MEB, grossissements : fig. 5, 2 000  $\times$  ; fig. 6, 7 000  $\times$ .

La densité calculée ( $d_c = 1,933$ ) concorde avec la densité mesurée ( $d_{mes.} = 1,926 \pm 0,004$ ).

Les paramètres de la kanemite, comparables à ceux de  $H_2Si_2O_5$ , ainsi que la possibilité de reconstituer le minéral en traitant cette silice hydratée par NaOH font supposer l'existence de relations structurales entre ces deux phases. La structure de  $H_2Si_2O_5$  a été étudiée par Kalt *et al.* (1968) qui démontrèrent une homéotypie de  $H_2Si_2O_5$  et  $KHSi_2O_5$ . Ce dernier possède une structure en feuillets avec empilement de

couches parallèles à (010) et deux feuillets par maille. Bien que les cristaux de la kanemite ne se soient pas prêtés à l'étude de la structure, on a pu obtenir de précieux renseignements sur cette dernière en étudiant le changement des paramètres lors de la déshydratation du minéral. Le résultat est résumé dans le tableau V où l'on reporte, à titre de comparaison, les paramètres de  $KHSi_2O_5$  (Kalt *et al.*, 1968) et de  $H_2Si_2O_5$ .

En examinant ce tableau, on constate que la structure en feuillets de la kanemite s'impose du fait de la constance relative des paramètres délimitant le motif structural au sein des feuillets ( $a_0$  et  $c_0$ ), tandis que le paramètre résultant de leur empilement ( $b_0$ ) varie en fonction du départ de  $H_2O$ . Ce paramètre décroît de 20,507 à 15,370 Å avec le premier degré de déshydratation. Puisqu'on sait que l'épaisseur d'une couche de molécules de  $H_2O$  est égale à  $\sim 2,55$  Å, la diminution du paramètre  $b_0$  de 5,137 Å correspond à l'épaisseur d'une double couche de  $H_2O$ , faiblement liée, située entre les feuillets. Comme il a d'ailleurs été démontré par l'étude thermique, la restitution de cette double couche se fait rapidement à température et à pression ordinaires.

La déshydratation suivante conduit à une décroissance du paramètre  $b_0$  de 2,61 Å. Cette valeur correspond également à l'épaisseur d'une couche de  $H_2O$ , cette fois-ci plus fortement liée, car sa restitution par hydratation n'est plus possible à pression et température ordinaires. Le paramètre  $b_0$  après ce deuxième stade de déshydratation est du même ordre que celui de  $KHSi_2O_5$ .

En ce qui concerne les groupes spatiaux des produits de déshydratation, on n'a pas pu les déterminer avec certitude puisque l'étude de ces phases aux rayons X n'était possible que sur les poudres. Cependant, par comparaison avec la kanemite, il semble que même après le départ de la double couche de  $H_2O$ , le groupe spatial soit  $Pnmb$ . En effet, la présence des raies 201 et 401 interdit le plan de glissement  $n$  suivant (010). Par contre, parmi les plans  $okl$ , uniquement ceux à  $k + l = 2n$  sont présents. On remarque également la présence de  $hk0$  pour  $k = 2n$  seulement. Quant à  $NaHSi_2O_5$ , il est très difficile de préciser son groupe spatial par suite de la mauvaise qualité des diagrammes de poudres due à l'instabilité de cette phase à température élevée. Néanmoins, la raie 041 exclut les plans de glissement  $n$  et  $c$  suivant (100) et la raie 101, intense, apparaît sur le diagramme de poudre. Ceci permet de supposer que le groupe spatial de

TABLEAU IV.

## Diagramme de poudre de la kanemite.

KANEMITE, LAC TCHAD Cu/Ni (1)		COMPOSÉ SYNTHÉTIQUE KALT <i>et al.</i> (1968)		$a = 7,282 \text{ \AA}$ $b = 20,507 \text{ \AA}$ $c = 4,956 \text{ \AA}$	
I	$d_{mes.}$ ( $\text{Å}$ )	I	$d_{mes.}$ ( $\text{Å}$ )	$d_{calc.}$	$h \ k \ l$
10	10,33	FF	10,2	10,25	0 2 0
I	5,92	ff	5,92	5,937	I 2 0
5	5,133	mF	5,14	5,127	0 4 0
		ff	4,80	4,816	0 I I
I	4,182	ff	4,23	4,192	I 4 0
10	4,014	FF	4,02	4,018	I I I
2	3,804	f	3,79	3,805	I 2 I
5 ~	3,636	F	3,64	3,641	2 0 0
9	3,435	F	3,43	3,431	2 2 0
		ff	3,32		
7	3,162	mF	3,18	3,160	0 5 I
7	3,093	mF	3,08	3,094	I 6 0
		ff	3,00		
3	2,901	mf	2,905	2,905	2 I I
I	2,818	f	2,816	2,821	2 2 I
2	2,694	mf	2,700	2,696	2 3 I
3	2,628	mf	2,623	2,625	I 6 I
		ff	2,544	2,546	2 4 I
8	2,480	FF	2,479	2,478	0 0 2
6	2,386	mF	2,378	2,383	I 7 I
		ff	2,288	2,287	I 2 2
3 ~	2,181	mf	2,184	2,180	3 0 I
		ff	2,125	2,132	3 2 I
4	2,073	mf	2,079	2,073	2 7 I
I	2,050	f	2,045	2,051	0 10 0
5 ~	1,995	m	2,006	2,006	0 6 2
		f	1,988	1,991	I 9 I
4	1,929	m	1,932	1,930	2 8 I
I	1,902	f	1,901	1,902	2 4 2
3 ~	1,823	m	1,822	1,821	4 0 0
2	1,799	mf	1,796	1,800	2 9 I
3	1,760	f	1,752	1,763	3 8 0
3	1,709	mf	1,716	1,709	0 12 0
3	1,660			1,661	3 8 I
I	1,634			1,634	I 9 2
3	1,601			1,600	2 8 2
3	1,576			1,575	3 9 I
2 ~	1,535			1,537	I 4 3
2	1,502			1,503	0 13 I
4	1,464			1,465	0 14 0
I	1,435			1,434	4 3 2
2	1,413			1,412	2 5 3
I	1,394			1,394	5 I I
I	1,382			1,381	4 5 2
3	1,359			1,359	2 14 0
2	1,338			1,337	0 9 3
2 ~	1,316			1,315	I 9 3
I	1,295			1,296	3 5 3
3	1,260			1,260	4 11 I
2	1,237			1,236	0 11 3
2	1,218			1,217	3 12 2
I	1,202			1,202	I 3 4
4	1,191			1,191	5 9 I
3	1,173			1,173	2 0 4
3	1,159			1,159	4 13 I

(1) Chambre de 240 mm de circonférence, intensités relatives de 1 à 10 ~ = raie diffuse.

$\text{NaHSi}_2\text{O}_5$  est différent de celui de la kanemite et du composé métastable  $\text{NaH}[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ . Par analogie avec  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , il est possible que ce groupe spatial soit *Pmnb*.

d'absorption (tableau VI) sont en général très larges et à intensités faibles (fig. 7). Outre les bandes dues à des vibrations O-H et H-O-H ( $3570$ ,  $3445$  et  $1667 \text{ cm}^{-1}$ ) et celles correspon-

TABLEAU V.

Paramètres cristallins de la kanemite, des produits de sa décomposition thermique, de  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$  et de  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

	$\text{KHSi}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	KANEMITE	$\text{NaHSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5$
$a_0$	8,15	$7,471 \pm 0,004$	$7,282 \pm 0,002$	$7,222 \pm 0,005$	$7,207 \pm 0,028$
$b_0$	12,54	$11,915 \pm 0,011$	$20,507 \pm 0,005$	$15,370 \pm 0,012$	$12,760 \pm 0,033$
$c_0$	4,76	$4,906 \pm 0,002$	$4,956 \pm 0,001$	$4,898 \pm 0,003$	$4,898 \pm 0,012$
Z	4	4	4	4	4
Gr. spatial	<i>Pmnb</i>	<i>Pmnb</i>	<i>Pmnb</i>	<i>Pmnb</i> ?	<i>Pmnb</i> ?
Réf.	Kalt <i>et al.</i> (1968)			ce travail	

## SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE.

Le spectre infrarouge de la kanemite est rigoureusement identique à celui obtenu par Kalt *et al.* (1968) pour le composé artificiel correspondant au nouveau minéral. Les bandes

dant aux vibrations Si-O, caractéristiques de tous les silicates ( $1170$ ,  $1046$  et  $456 \text{ cm}^{-1}$ ), on observe toute une série de bandes faibles situées entre  $900$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$ , dont certaines sont également décelables dans le spectre infrarouge de  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , mais absentes dans celui de la silice amorphe.

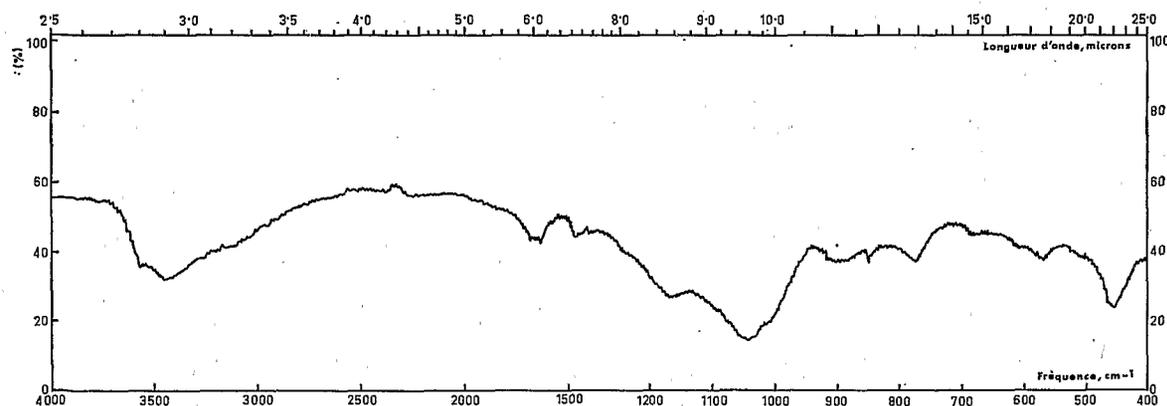


FIG. 7. — Spectre d'absorption infrarouge de la kanemite.

TABLEAU VI.  
Bandes d'absorption infrarouge  
de la kanemite.

INTEN- SITÉ	FRÉQUENCE (cm <sup>-1</sup> )	INTEN- SITÉ	FRÉQUENCE (cm <sup>-1</sup> )
m	3 570	ff	900
m	3 445	ff	850
f	1 667	f	774
ff	1 475	ff	681
m	1 170	ff	609
F	1 046	f	569
		m	456

#### CONDITIONS DE GISEMENT.

La région du Kanem correspond à un erg quaternaire fixé, orienté NNW-SSE ; au cours de l'Holocène, les dépressions interdunaires ont été le siège d'une sédimentation fine, argilo-diatomitique.

Le climat actuel subdésertique, joint à la présence d'une nappe phréatique peu profonde (carbonatée sodique) et de sédiments fins argileux, favorise et entretient un régime évaporatoire de type capillaire.

Les solutions se concentrent latéralement et verticalement, amenant une zonation dans le dépôt des sels (calcite, gaylussite, nahcolite, trona, halite, natron, thermonatrite). Ces sels, essentiellement carbonatés sodiques, sont associés à des silicates comme la magadiite (Maglione, 1970) et la mordénite (Maglione *et al.*, 1971).

La kanemite a été trouvée dans la saline d'Andjia (LN : 13° 42' ; LE : 14° 18'), dans les nodules de trona que les sauniers africains extraient annuellement. Ces nodules, dont la grosseur varie entre celle d'un poing et celle d'une tête, sont constitués de très fines aiguilles bourgeonnantes de trona ; ces dernières emprisonnent au cours de leur cristallisation des cristaux de gaylussite et des agrégats d'argile noire (d'où le nom de « natron noir » donné localement à ce type de dépôt). Ces nodules se rencontrent, disséminés dans l'argile diatomitique, entre la nappe phréatique et la surface du sol (0 à 2 m), dans les parties centrales de la saline.

A la différence des cristaux de gaylussite que l'on retrouve isolés et disséminés dans la matrice

argileuse, les cristaux de kanemite ne sont trouvés que dans les concrétions de trona, isolés ou en agrégats (fig. 1). Le matériau carbonaté est trop récent pour être soumis à une datation radiométrique (<sup>14</sup>C). Cependant, nous savons par l'observation que les concrétions de trona sont extraites annuellement et se reforment en l'espace de quelques années ; il est évident que la kanemite est justiciable de la même rapidité de mise en place.

Nous serions donc en présence, comme pour la magadiite du Kanem sous son faciès concrétionné (Maglione, 1970), d'une néoformation silicatée actuelle ; les implications géochimiques sont importantes pour la compréhension du comportement de la silice soluble en milieu confiné carbonaté sodique (Jones *et al.*, 1967 ; Maglione, 1971).

Bien que les nodules de trona soient présents dans toutes les salines du Kanem, seuls ceux de la saline d'Andjia ont livrés à ce jour de la kanemite ; cependant les conditions géochimiques de leur mise en place (chimie des nappes, sédimentologie) semblent identiques dans les diverses salines étudiées.

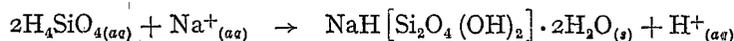
De même, la kanemite est absente dans les dalles de trona qui cristallisent en surface par affleurement de la nappe, dans les bassins évaporatoires creusés par les sauniers dans les diverses « natronières » exploitées.

#### MÉCANISME GÉNÉTIQUE.

La précipitation des minéraux silicatés dans les « natronières » est sous la dépendance directe de la solubilité de la silice dans les saumures carbonatées sodiques. Jones *et al.* (1967) ont trouvé jusqu'à 2 700 p. p. m. de silice soluble dans les saumures d'Alkali lake playa ; dans la gamme de pH des eaux des salines du Kanem (9,0 à 11,3), la nappe montre des concentrations allant jusqu'à 3 700 mg.l<sup>-1</sup> de silice (Maglione, 1971).

Dans la majorité des salines, la supersaturation vis-à-vis de la silice amorphe est de règle ; la silice connaît le même devenir que les autres ions : elle se concentre par évaporation. A ce titre, un mécanisme aussi simple qu'une précipitation directe à partir des ions en solution peut être invoqué, tout comme pour la néoformation actuelle des carbonates sodiques.

La précipitation de la kanemite, représentée par la réaction :



est gouvernée par la constante d'équilibre  $K$  (1) :

$$K_{(P,X)} = \frac{a_{H^+}}{a_{Na^+} \cdot a_{H_4SiO_4}^2}$$

Jones *et al.* (1967) ont montré qu'un abaissement du  $pH$  de 10,3 à 9,8 pouvait causer la précipitation de 500 p. p. m. de silice amorphe. Pour la magadiite, les études de laboratoire de Bricker (1969) ont montré qu'une augmentation du  $pH$  de solutions ayant des  $pH$  inférieurs à 9, ou une diminution du  $pH$  pour des solutions à  $pH$  supérieurs à 9, dans lesquelles la concentration en ions  $Na^+$  est fixée, abaissent la solubilité de ce silicate.

Un tel mécanisme peut être invoqué pour expliquer la précipitation de la kanemite. Lors de la cristallisation des nodules de trona, ces derniers emprisonnent des solutions interstitielles dont le  $pH$  s'élève par suite de la diminution de la teneur en ions bicarbonates ; par évaporation, ces solutions s'enrichissent en silice qui se maintient à l'état soluble du fait justement des hautes valeurs du  $pH$ . Durant la saison des pluies, des solutions diluées s'infiltrant, pénètrent dans les profils à la faveur des fentes de dessiccation ; lorsqu'elles atteignent les cavités des nodules de trona, leur mélange avec les saumures interstitielles abaisse le  $pH$ , provoque la sursaturation et la nucléation de cristaux de kanemite. C'est bien en fait ce que nous avons pu observer (G. M.) en saison des pluies ; de minuscules cristaux de kanemite, déliquescents, ont grossi et se sont indurés une fois le nodule de trona exposé à l'air.

Avec la reprise de la saison sèche, les solutions se concentrent à nouveau, les  $pH$  s'élèvent et la silice peut nourrir les microcristaux de kanemite précédemment formés.

(1) En cours de détermination entre 0 et 60° C et 1 atm. de pression totale.

Un point reste à éclaircir ; pourquoi la kanemite ne se forme-t-elle pas dans les dalles de trona qui cristallisent en surface où les teneurs en silice sont encore plus élevées du fait de l'évaporation directe ? Absence de milieu réducteur, effet de température, raisons cinétiques ?... Ces apparentes anomalies demanderont à être précisées.

#### CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS TYPES.

Les échantillons ayant servi à cette étude ont été déposés dans des collections de l'École nationale supérieure des Mines de Paris. On dispose actuellement de quelques dizaines d'échantillons de la kanemite associée au trona ainsi que de quelques grammes de kanemite pure.

#### REMERCIEMENTS.

Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés à définir les propriétés de la kanemite : MM. C. Jacob, R. Pierrot et F. Pillard du B. R. G. M. à Orléans, M<sup>lle</sup> S. Jaulmes de l'École polytechnique de Paris, M. G. Krempp de l'Institut de géologie de Strasbourg et M. W. Gunther de la Johns Hopkins University, Baltimore, U. S. A.

Ce travail a été complété grâce à une bourse de recherches O. T. A. N. dans le Department of Earth and Planetary Sciences de la Johns Hopkins University, Baltimore ; nous remercions le Pr H. P. Eugster pour son accueil dans ce laboratoire.

Le manuscrit dans sa forme définitive a bénéficié de judicieuses critiques de J. D. H. Donnay, Université de Montréal.

Manuscrit reçu le 17 nov. 1971.  
Accepté pour publication le 16 février 1972.

#### BIBLIOGRAPHIE

- BAKER, C. L., JUE, L. R. et WILLS, J. H. (1950). — *J. Amer. chem. Soc.*, 72, 5369.  
BRICKER, O. P. (1969). — *Amer. Mineralogist.*, 54, 1026.  
BRINDLEY, G. W. (1969). — *Amer. Mineralogist.*, 54, 1583.  
BURNHAM, C. W. (1962). — *Carnegie Instn. Washington, Yb.*, 1961, 132.  
EUGSTER, H. P. (1967). — *Science, U. S. A.*, 157, 1177.  
— (1969). — *Contrib. Mineral. Petrol.*, 22, 1. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 1972.  
FRANKART, R. et HERBILLON, A. J. (1970). — *Bull. Gr. fr. Argiles*, 22, 79.  
JAMIESON, P. B. (1967). — *Nature, G. B.*, 214, 794.  
JONES, B. F., RETTIG, S. L. et EUGSTER, H. P. (1967). — *Science, U. S. A.*, 158, 1310.  
HAY, R. L. (1968). — *Contrib. Mineral. Petrol.*, 17, 255.  
KALT, A. (1968). — Thèse Fac. Sci. Strasbourg, 1968, 104 p.  
KALT, A. et WEY, R. (1968). — *Bull. Gr. fr. Argiles*, 20, 205.

- LE BIHAN, M.-T., KALT, A. et WEY, R. (1971). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallog.*, 94, 15.
- Mc ATTEE, J. L., HOUSE, R. et EUGSTER, H. P. (1968). — *Amer. Mineralogist.*, 53, 2061.
- MAGLIONE, G. (1970). — *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 23, 177.
- MAGLIONE, G. et TARDY, Y. (1971). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 272, 772.
- MAGLIONE, G. (1971). — *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 24, 4.
- McCULLOCH, L. (1952). — *J. amer. chem. Soc.*, 74, 2453.
- ROONEY, T. P., JONES, B. F. et NEAL, J. T. (1969). — *Amer. Mineralogist.*, 54, 1034.
- ROWE, J. J., FOURNIER, A. O. et MOREY, G. W. (1967). — *Inorg. Chem., U. S. A.*, 6, 1183.
- SHEPPARD, R. A., GUDE, A. J. III et HAY, R. L. (1970). — *Amer. Mineralogist.*, 55, 358.
- STRUNZ, H. et TENNYSON, Ch. (1969). — *Mineralogische Tabellen*, Leipzig.
- WEY, R. et KALT, A. (1967). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 265, 1437.
-

4

**EXTRAIT** 30 NOV. 1972

du Bulletin de la Société française de Minéralogie  
et de Cristallographie, 95, 1972.

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

**Collection de Référence**

n°

B5 783<sup>901</sup>