

ETUDE DES RESIDUS D'EVAPORATION DE SOLUTIONS  
D'HYDROGENOCARBONATES DE CALCIUM ET DE MAGNESIUM  
1<sup>re</sup> partie

C. VANDAEL, J.M. LEVERT et M. VANTHOURNHOUT

*Laboratoire de Chimie Appliquée, Analytique et Industrielle, Faculté Polytechnique  
de Mons, Belgique*

(Reçu le 2 mars 1972)

Residues from the evaporation of pure or mixed solutions of  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  and  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  were subjected to investigation by DTA ( $\text{N}_2$  or  $\text{CO}_2$  atmosphere), TG, EGA, X-ray and classical chemical analysis. The Ca/Mg atomic ratio exerted a great effect on EGA and DTA peaks between 400 and 500°. Peak temperatures were the lowest when  $1.2 < \text{Ca/Mg} < 1.33$ . When  $\text{Ca/Mg} < 1.25$ ,  $\text{CaCO}_3$  exists only as aragonite. When  $\text{Ca/Mg} > 1.25$ , calcite progressively replaces aragonite, but never entirely. Investigations are continuing.

### I. Définition du travail

La nature des constituants des dépôts d'évaporation totale ou partielle des eaux naturelles est très complexe et souvent mal connue, qu'il s'agisse, soit de dépôts dans des appareils producteurs de vapeur ou à circulation d'eau (incrustations et boues), soit de dépôts formés dans la nature et désignés en sciences minérales sous le nom d' "évaporites" (notamment dans les "lagoons" d'Australie).

Ce défaut d'information est à mettre en relation, non seulement avec la composition même des eaux qui contiennent entre autres corps dissous, des hydrogénéocarbonates, des sulfates et des chlorures divers, mais encore avec le grand nombre de variables qui influencent la solubilité des sels: pH, température, pression partielle du dioxyde de carbone, vitesse et taux d'évaporation, concentration totale de la solution . . . (voir notamment les auteurs cités en [1] pour l'intervention d'autres facteurs).

Les résidus provenant des solutions d'hydrogénéocarbonates de calcium et de magnésium sont déjà de nature très complexe; aussi, dans ce travail, nous nous limitons à l'étude de ceux-ci exempts donc de chlorures, de sulfates et d'autres composés.

Un exposé assez succinct de la question a été publié récemment par l'un des auteurs, Vanthournhout [2].

Les techniques d'analyse utilisées dans cet exposé et sa suite sont:

- l'analyse thermique différentielle (ATD)
- la thermogravimétrie (TG)
- la thermogravimétrie dérivée
- l'analyse des gaz effluents (AGE)
- l'analyse chimique usuelle.

L'examen aux rayons X des résidus et composés étudiés s'est avéré d'une complémentarité qualitative indispensable.

## II. Composés carbonatés du calcium et du magnésium

Ces composés constituent un ensemble assez impressionnant.

Certains ne sont stables qu'en atmosphère de CO<sub>2</sub>: la *landsfordite*, MgCO<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O, au-dessous de 13°, la *nesquehonite*, MgCO<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, entre 13 et 50°, et le *carbonate de magnésium monohydraté*, MgCO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, obtenu par dessiccation du trihydrate au moyen d'anhydride phosphorique [3].

A l'air, ces carbonates hydratés évoluent vers un carbonate basique de magnésium, dont la formule brute peut s'écrire 5 MgO · 4 CO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O, où x est généralement admis avec la valeur 5 ou 6 [4].

Dell et Weller [5] précisent qu'il existe plusieurs carbonates basiques de formules différentes, dont les plus couramment citées sont 5 MgO · 4 CO<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O et 4 MgO · 3 CO<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O. Toutefois, ces deux composés désignés indistinctement sous le nom d'hydromagnésite sont pris l'un pour l'autre. Ils présentent le même diagramme de diffraction de rayons X; il n'est donc pas possible de les différencier par ce moyen. En réalité, on a toutes raisons de croire qu'il s'agit d'un seul et même composé 5 MgO · 4 CO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O (x recevant généralement les valeurs 5 ou 6): voir 2<sup>e</sup> partie du travail consacrée principalement à l'étude des carbonates magnésiens [6].

La *giobertite* de formule MgCO<sub>3</sub>, encore dénommée *magnésite*, existe dans la nature. L'*artinite* 2 MgO · CO<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, carbonate naturel basique n'a jamais été obtenu en laboratoire [7].

Les composés carbonatés du calcium, outre CaCO<sub>3</sub> sous ses trois variétés cristallines anhydres, *calcite*, *aragonite*, *vatérite* et une variété amorphe, comprennent aussi des variétés hydratées: l'*hydrocalcite* CaCO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, qui peut se former notamment à partir d'eau de distribution plus ou moins définie dans sa composition,\* sur les surfaces d'évaporation dans les conditionneurs d'air, à la température de 10 à 14° [8], la *trihydrocalcite* CaCO<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, la *pentahydrocalcite* CaCO<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O d'existence douteuse, et l'*hexahydrocalcite* CaCO<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O [7].

Quelques composés carbonatés peuvent aussi contenir à la fois du calcium et du magnésium.

Le plus couramment cité est la *dolomite* CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mais qui n'est pas le mieux connu pour la cause.

En fait, il existerait deux dolomites, l'une dont le réseau serait ordonné et l'autre dont le réseau serait désordonné, et appelée par certains *protodolomite* [9].

\* Composition chimique (en mg/l) de deux types d'eaux ayant donné naissance à de l'hydrocalcite:

	Ca	Mg	Na	Fe	SO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>
Eau 1	203	38	55	<0.01	207	0.15
Eau 2	99	152	50	<0.01	147	0.05

En ce qui concerne leur composition réelle et celle des autres carbonates qui les accompagnent, les géologues discutent aussi de "dolomite primaire" et de "dolomite secondaire" (allusion à leur paragenèse) [10].

La *huntite* CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, autre carbonate naturel calco-magnésien,\* montre en ATD deux pics endothermiques, à 644°C et 900°C [11]; jusqu'à présent, ce composé n'a pu être préparé en laboratoire, à partir de solutions contenant du calcium et du magnésium.

De temps à autre, des carbonates mixtes hydratés de Ca et Mg ont été décrits, mais il ne semble pas prudent de s'y attarder tant que leur existence réelle n'ait pas été mieux prouvée. Toutefois, cette existence n'est pas exclue pour la cause.

Ces quelques considérations montrent que les composés carbonatés de calcium et de magnésium ne sont pas aussi nettement définis qu'on serait tenté de le croire.

Une bonne synthèse des caractères présentés par les carbonates en ATD a été donnée par Mackenzie [12].

### III. Dispositif expérimental

La figure 1 fournit une vue d'ensemble du dispositif expérimental.

La figure 2 représente la modification apportée à l'appareil d'analyse thermique différentielle d'origine, de manière à établir un circuit gazeux de référence en parallèle avec le circuit gazeux principal.

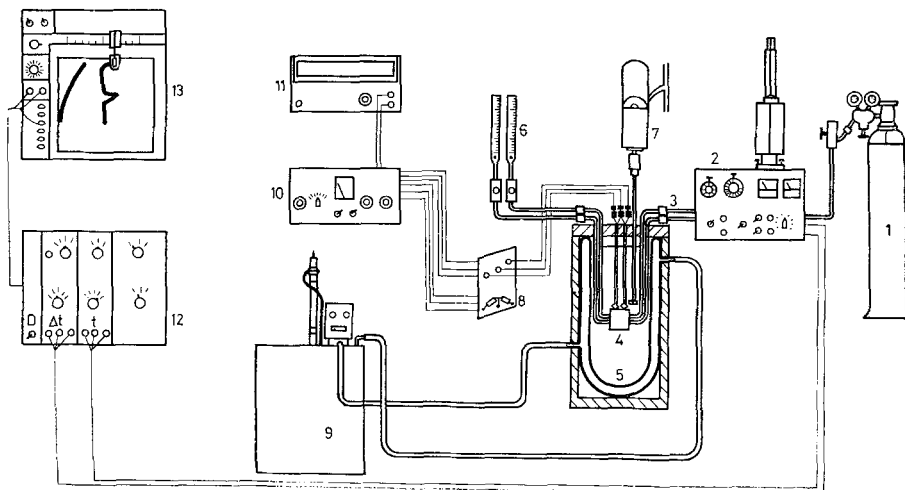


Fig. 1. Dispositif expérimental: 1. Bonbonne de gaz vecteur; 2. Micro-analyseur thermique différentiel Bureau de Liaison (B.D.L.), série M2, modifié par nous (voir fig. 2); 3. Circuit des gaz effluents à la sortie de l'ATD; 4. Cellule de conductibilité Gow-Mac G. B. T., montage 9225AA; 5. Vase de Dewar contenant de l'huile de paraffine; 6. Rotamètres de contrôle des débits gazeux; 7. Agitateur; 8. Pont de mesure; 9. Thermostat Haake KT41; 10. Source de courant de la cellule de conductibilité thermique Gow-Mac, modèle 40-05-D; 11. Enregistreur des courbes d'AGE, graphispot Sefram, type GRVAC; 12. Sélecteur de canaux Kipp et Zonen, modèle BA2; 13. Enregistreur des courbes d'ATD et de la température, Kipp et Zonen Micrograph BD-1

\* Ce nouveau minéral a été découvert en 1953 par Faust [11].

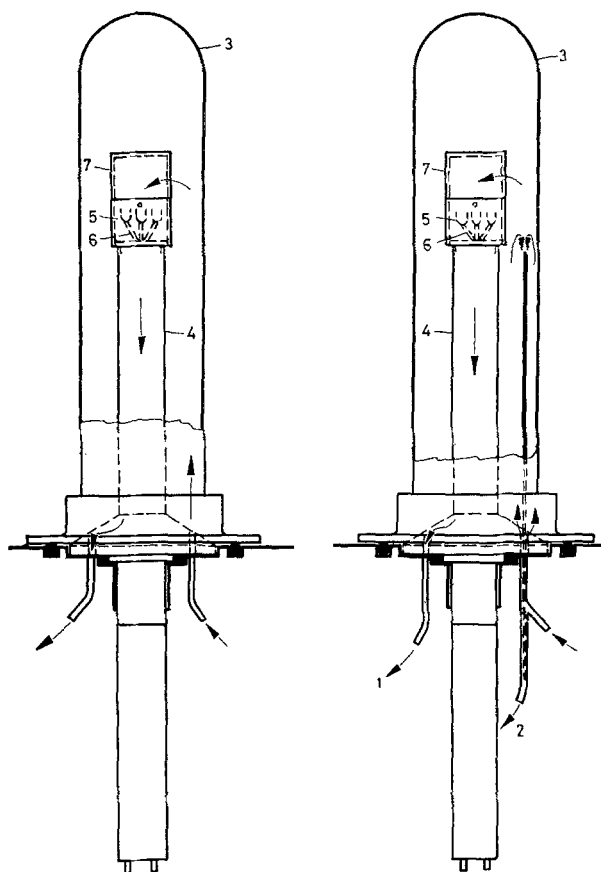


Fig. 2. Modification apportée au circuit gazeux de l'appareil d'ATD. A gauche, le montage d'origine; à droite, le montage modifié. 1. Flux gazeux principal; 2. Flux gazeux de référence; 3. Gaine de protection de la sonde; 4. Colonne en alumine; 5. Creusets supports en platine; 6. Thermocouples platine-platine; 7. Chambre en platine

La nature des gaz est établie en se fondant sur les valeurs de leurs conductibilités thermiques relatives et au besoin en réalisant un deuxième essai dans lequel on place des absorbeurs spécifiques dans le circuit des gaz effluents: un absorbeur contenant du silicagel pour retenir l'eau et un absorbeur à CO<sub>2</sub> contenant de l'ascarite hydrate de soude déposé sur asbeste), suivi d'un autre absorbeur à silicagel.

#### IV. Interprétation des diagrammes d'ATD et d'AGE (fig. 3, 4, 7 et 8)

- 1) Les courbes d'ATD sont dessinées en trait plein et les courbes d'AGE en trait pointillé.
- 2) En ATD, les phénomènes endothermiques correspondent à des accidents

situés sous la ligne de base et les phénomènes exothermiques à des accidents au-dessus de la ligne de base.

3) En AGE, les accidents sous la ligne de base correspondent à des départs d'eau, ceux au-dessus de la ligne de base à des départs de CO<sub>2</sub>.

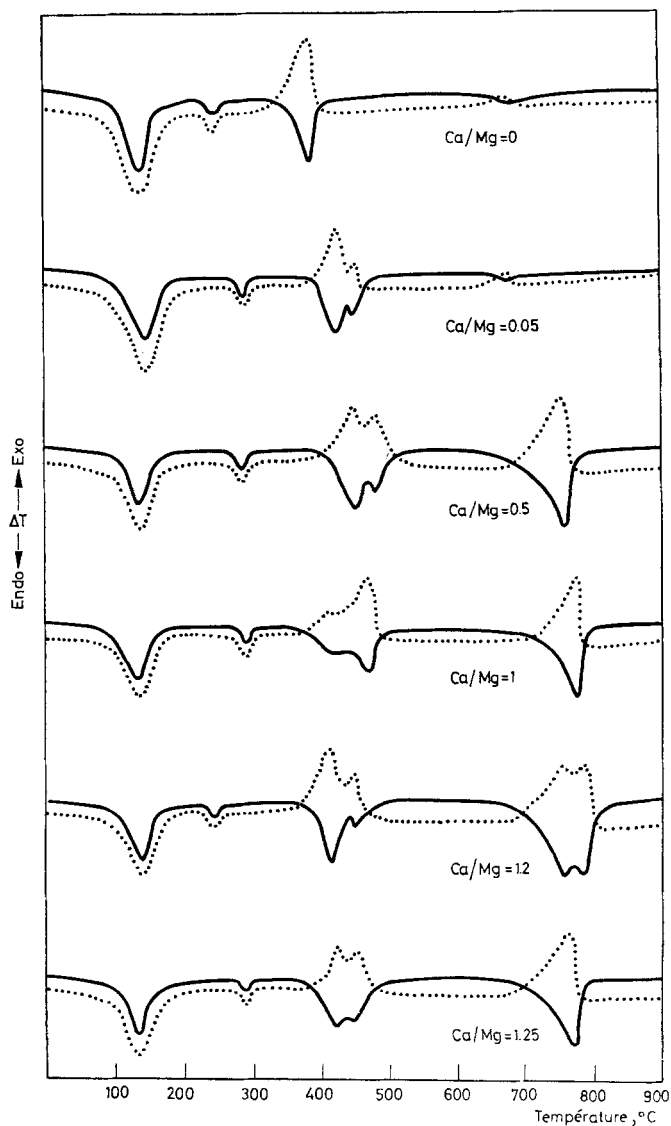


Fig. 3. Enregistrements d'ATD (—) et d'AGE (· · · ·), en atmosphère d'azote, des résidus d'évaporation dont les rapports atomiques Ca/Mg s'échelonnent de 0 à 1.25

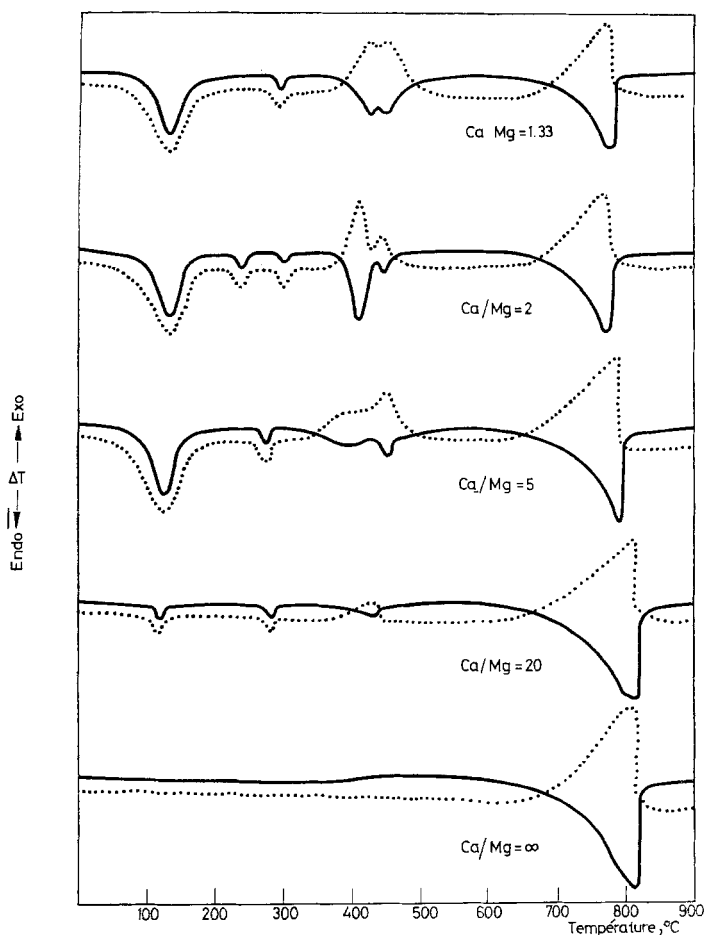


Fig. 4. Enregistrements d'ATD (—) et d'AGE (· · ·), en atmosphère d'azote, des résidus d'évaporation dont les rapports atomiques Ca/Mg s'échelonnent de 1.33 à l'infini

Toutefois, il faut se garder de rigueur absolue quant à l'application de cette précision. En effet, des dégagements concomitants d'eau et de CO<sub>2</sub> peuvent éventuellement se présenter avec, comme conséquence, une résultante prédominante dans un sens ou dans l'autre par rapport à la ligne de base (voir 2<sup>e</sup> partie [6] pour l'application de cette restriction).

### V. Préparation des résidus d'évaporation

Les eaux synthétiques ayant servi de base à cette étude ont été préparées en introduisant dans de l'eau distillée, des quantités calculées de carbonate de magné-

sium Baker\* et de carbonate de calcium Merck pour analyse, de manière à faire varier le rapport atomique Ca/Mg de zéro (eau purement magnésienne) à l'infini (eau purement calcique).

Ces composés ont été dissous en faisant barboter un courant de CO<sub>2</sub> de manière à transformer les carbonates en hydrogénocarbonates solubles, jusqu'à l'obtention d'une solution nettement saturée en CO<sub>2</sub>.

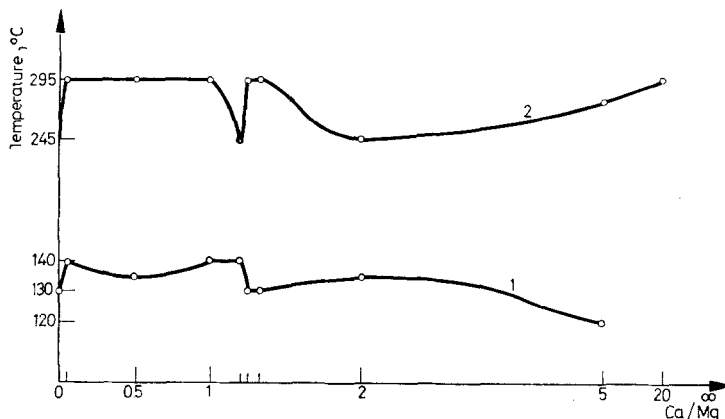


Fig. 5. Evolution de la température des sommets des pics correspondant à des départs d'eau, en fonction du rapport Ca/Mg

La concentration totale des solutions calco-magnésiennes correspondait dans chaque cas à 150 mg de carbonate de magnésium Baker pur pour 5 litres d'eau et une quantité de CaCO<sub>3</sub> définie par la valeur du rapport atomique Ca/Mg.

Les résidus ont alors été obtenus par évaporation des solutions dans des cristallisoirs en verre,\*\* à l'aide de deux lampes à rayonnement infrarouge, de manière à évaporer 5 litres d'eau en 20 heures environ, et à une température d'à peu près 50°.

Avant leur emploi, les résidus recueillis ont été parfaitement homogénéisés.\*\*\*

Ce mode d'obtention des carbonates est intéressant en ce sens qu'il n'introduit pas de sels supplémentaires dans la solution et qu'il évite à coup sûr l'influence, par exemple, d'ions alcalins provenant de réactifs qui auraient servi à la précipitation.

\* L'analyse chimique de ce carbonate de magnésium nous a donné 41.30% de MgO, 35.50% de CO<sub>2</sub> et 58.25% de perte au feu (à 1050°, jusqu'à poids constant).

\*\* Cristallisoirs d'une capacité de 10 litres, en verre de Bohême SIAL, d'un diamètre de 30 cm.

\*\*\* La nécessité de cette homogénéisation vient surtout du fait de la moindre solubilité des carbonates calciques qui se déposent en premier lieu. Ce fait a déjà été signalé dans le passé [13].

## VI. Résultats expérimentaux et discussion

Les conditions de travail en ATD et en AGE, appliquées aux résidus d'évaporation d'eaux pour lesquelles les rapports atomiques Ca/Mg s'échelonnent entre zéro et l'infini, sont résumées dans le tableau suivant:

Conditions de travail utilisées en ATD et en AGE:

### ATD

- Ordre de grandeur du poids de l'échantillon: 10 à 15 mg
- Nature de la substance témoin: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> U.C.B. pour analyse, préalablement calcinée à 1200°
- Vitesse de chauffe: 10°/mn
- Vitesse du gaz vecteur: 3 cc/mn
- Nature des creusets: platine
- $\Delta t$ : sensibilité moyenne de la sonde: 40  $\mu\text{V}/^\circ$
- Sensibilité de l'enregistreur: 12  $\mu\text{V}/\text{cm}$

### AGE

- Nature du gaz vecteur: N<sub>2</sub>
- Température du thermostat: 60°
- Vitesse d'agitation du bain thermostatique: 800 t/mn
- Alimentation des thermistances: 6 mA
- Vitesse du gaz vecteur: 3 cc/mn
- Sensibilité de l'enregistreur: 1.5 mV

### VI.1. Essais en atmosphère d'azote (fig. 3 et 4)

Tous les enregistrements effectués à partir des résidus d'eaux contenant du magnésium présentent 2 accidents thermiques correspondant à des départs d'eau<sup>c</sup> l'un invariablement dans le voisinage de 130°, l'autre aux environs, soit de 245°, soit de 290°.\*

Le résidu de l'eau purement magnésienne montre la particularité d'un pic endothermique associé à un dégagement de CO<sub>2</sub> à 390°.\*\*

A l'introduction de calcium dans le résidu correspond un dédoublement de ce pic, accompagné d'un déplacement des accidents thermiques dans un domaine de températures compris entre 415° et 480°; l'analyse des gaz effluents révèle de plus une très forte proportion de CO<sub>2</sub>.

Il est intéressant d'observer l'évolution de l'importance relative de ces pics en fonction du rapport Ca/Mg, qui se traduit par une inversion des hauteurs.

Les accidents endothermiques situés entre 760° et 820° sont relatifs à la décomposition du carbonate de calcium et les températures qui y correspondent croissent normalement avec la quantité de calcium présente dans les résidus.

\* Ceci, bien entendu, dans l'hypothèse d'une migration de la cause responsable depuis 245° jusqu'à 290°. Sinon, il faudrait considérer trois accidents thermiques.

\*\* En réalité, ce pic à 390° se dédouble en atmosphère de CO<sub>2</sub> (440° et 475°) alors que les accidents de 130° et 240° restent en place. En conséquence, on peut admettre la superposition de deux accidents simultanés dans le pic à 390°, en atmosphère d'azote.



Le très petit accident endothermique situé à 685° pour l'eau magnésienne pure (à 675° pour l'eau correspondant au rapport Ca/Mg = 0.05) se retrouve à peu de chose près à la même température en atmosphère de CO<sub>2</sub> (voir figure 7) et pourrait peut-être correspondre à une légère contamination par du CaCO<sub>3</sub> (le dosage du calcium dans le carbonate de magnésium Baker conduit à une valeur de 0.08% en Ca).

La figure 5 montre l'évolution de la température des sommets des pics correspondant à des départs d'eau: à 130° (courbe 1), à 245–290° (courbe 2), en fonction du rapport Ca/Mg.

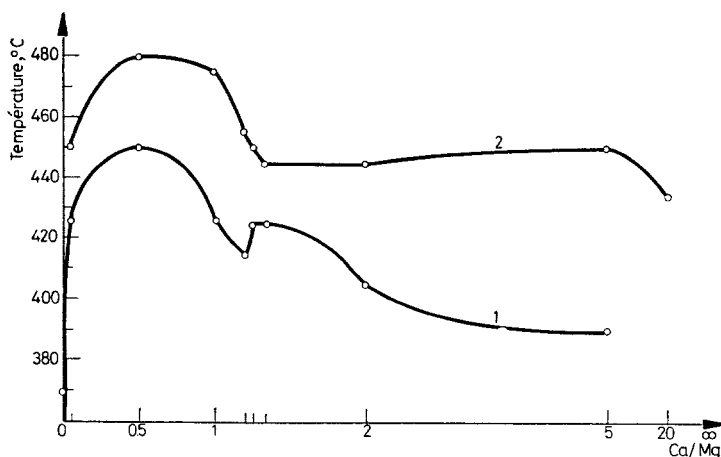


Fig. 6. Evolution de la température des sommets des pics correspondant à des départs de CO<sub>2</sub>, en fonction du rapport Ca/Mg

La figure 6 correspond à la variation relative des deux températures comprises entre 370° et 480° et auxquelles se présentent deux dégagements de CO<sub>2</sub>. Les deux courbes montrent un maximum pour Ca/Mg = 0.5.

## VI.2. Essais en atmosphère de CO<sub>2</sub> (fig. 7 et 8)

Les deux accidents endothermiques au-dessous de 300°, liés aux départs d'eau, s'observent aux mêmes températures qu'en atmosphère d'azote.

Entre 400° et 600°, les diagrammes comportent 2 ou 3 pics endothermiques, selon la valeur du rapport Ca/Mg.

L'évolution de la température des sommets de ces pics en fonction du rapport Ca/Mg est représentée à la figure 9.

Pour les résidus correspondant aux eaux synthétiques de rapports Ca/Mg = 0.5 et 1.33, il faut noter que le pic endothermique situé à environ 450°, présent en atmosphère d'azote, se retrouve en atmosphère de CO<sub>2</sub> à la même température.

## VII. Faits essentiels qui émergent de cette première partie

A) Il s'agit d'un ensemble de constatations dont l'interprétation n'est pas aussi simple qu'on serait tenté de le croire de prime abord.

Sans le moindre doute, le problème est lié à la présence du magnésium, et il faut le considérer avec la variation du rapport Ca/Mg.

1) L'inversion des hauteurs des pics compris entre 400° et 500° (ATD et AGE,

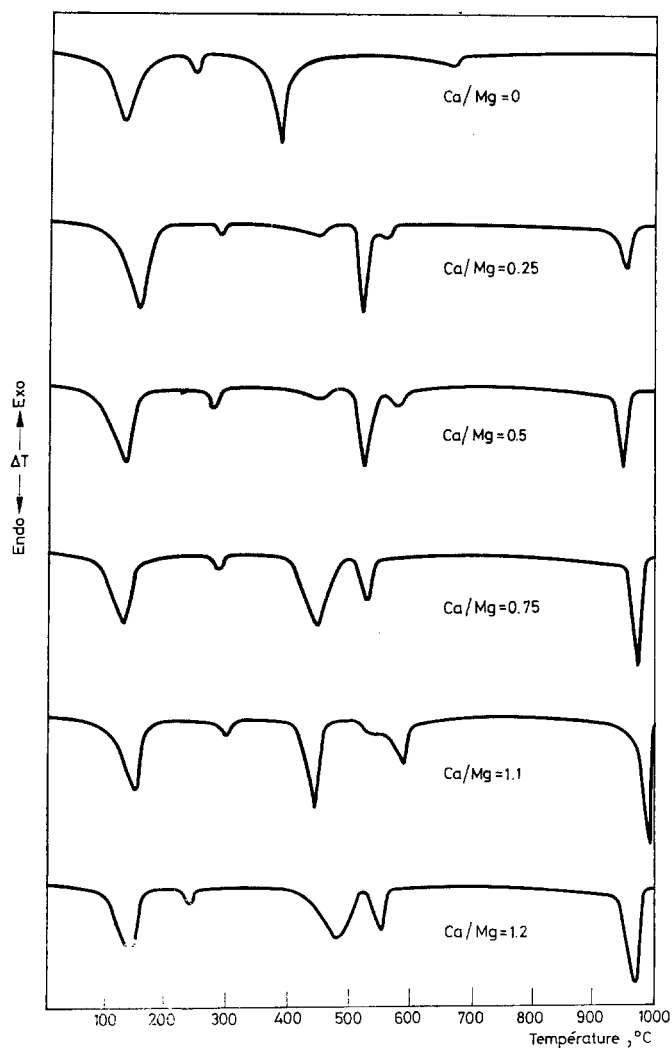


Fig. 7. Enregistrements d'ATD en atmosphère de CO<sub>2</sub> des résidus d'évaporation dont les rapports atomiques Ca/Mg s'échelonnent de 0 à 1.2

en atmosphère d'azote) montre l'influence considérable du rapport Ca/Mg sur la manifestation de ces deux accidents thermiques.

2) Tant sur les graphiques d'ATD (en atmosphère d'azote ou de CO<sub>2</sub>) que sur les graphiques AGE, il faut souligner une valeur particulière du rapport Ca/Mg,

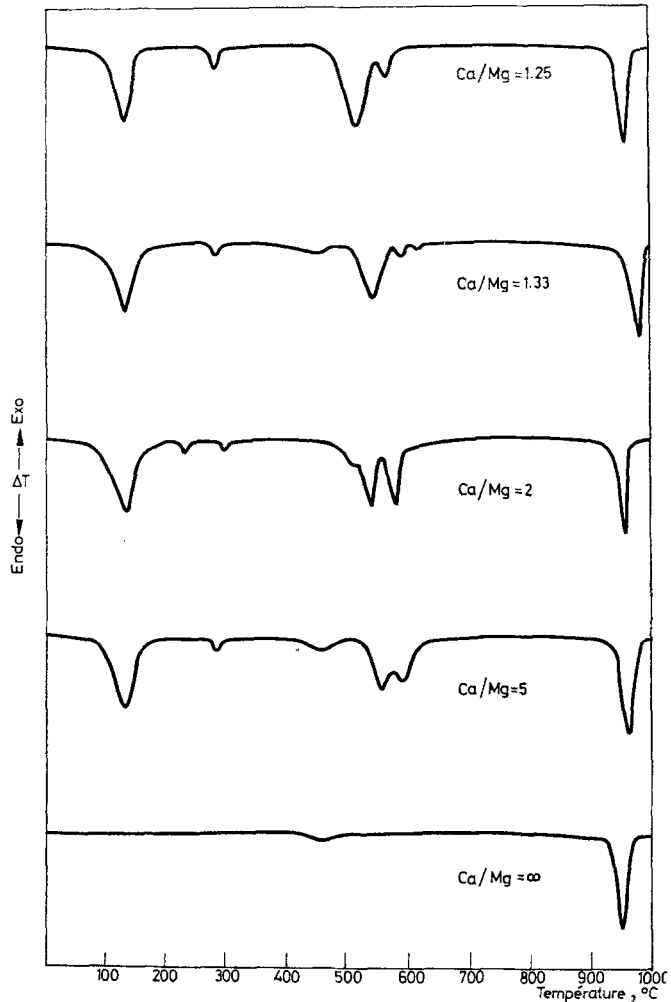


Fig. 8. Enregistrements d'ATD en atmosphère de CO<sub>2</sub> des résidus d'évaporation dont les rapports atomiques Ca/Mg s'échelonnent de 1.25 à l'infini

à situer entre 1.2 et 1.33. Pour cette valeur se présentent des minimums caractéristiques dans les courbes représentant l'évolution des températures des sommets des pics en fonction du rapport Ca/Mg, en atmosphère d'azote (figure 6) et en atmosphère de CO<sub>2</sub> (figure 9).

3) L'influence du rapport Ca/Mg est encore manifeste dans la courbe 6 (dégagement de CO<sub>2</sub>).

4) Toujours en ce qui concerne l'influence du rapport Ca/Mg, les résidus pour lesquels ce rapport est inférieur à 1.25\* ont montré, en diffraction de rayons X, la présence d'aragonite seule. Pour des valeurs supérieures à 1.25 apparaissent les raies de la calcite à côté de celles de l'aragonite et d'une manière d'autant plus manifeste que ce rapport Ca/Mg augmente.\*\*

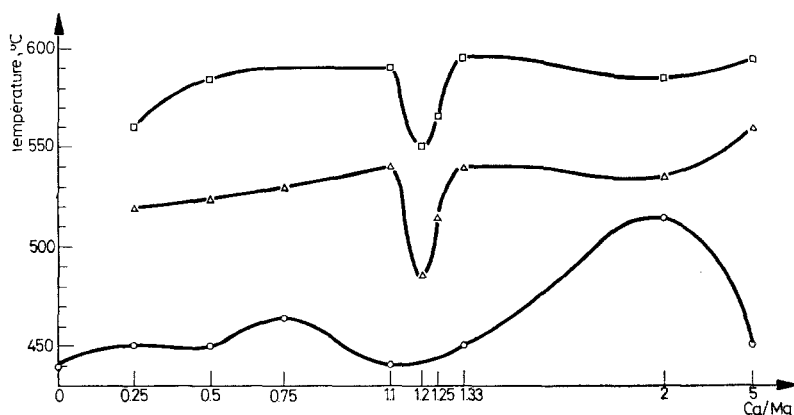


Fig. 9. Evolution de la température des sommets des accidents endothermiques [entre 400° et 600°, en fonction du rapport Ca/Mg

B) Abstraction faite du rapport Ca/Mg, on peut dégager certaines observations de caractère qualitatif relatives, soit aux composés du calcium, soit à ceux du magnésium.

1) Composés carbonatés du calcium:

Au cours de ce travail, on n'a identifié que la présence de l'aragonite et de la calcite (rayons X), à l'exclusion de vaterite et aussi de carbonates de calcium hydratés.

a) La décomposition de CaCO<sub>3</sub> se manifeste dans le voisinage de 800° en atmosphère d'azote et dans le voisinage de 950° en atmosphère de CO<sub>2</sub>.

Certains auteurs (voir notamment Deer, Howie et Zussman [10]) ont signalé le caractère quelque peu migratif du pic correspondant, pour différentes raisons, notamment la présence d'ions étrangers parmi lesquels figure le magnésium. Cette influence du magnésium s'observe aussi sur nos diagrammes.

\* Cette valeur 1.25 du rapport Ca/Mg dans la solution initiale est très vraisemblablement identique à celle qui intervient ci-dessus en A(2).

\*\* Cette influence du magnésium sur la nature physique du CaCO<sub>3</sub> qui cristallise a déjà été montrée dans le passé, notamment par Dedek [14] et Usdowski [15].

b) Une autre manifestation du carbonate de calcium présent sous forme d'aragonite est en principe sa transformation en calcite vers 450°

Cette transformation n'engage que 500 calories par mole et vu le peu de substance utilisé dans nos creusets (25 microlitres), le pic correspondant est bien petit.

Sa manifestation est d'ailleurs considérée comme capricieuse, et si la vitesse de chauffe n'est pas assez lente, le pic est défaillant.

Toutefois, on le reconnaît avec sûreté sur l'un de nos graphiques (fig. 8: rapport Ca/Mg = ∞), étant donné l'absence de magnésium.

Dès l'apparition du magnésium dans les résidus, on peut encore plus ou moins reconnaître ce petit accident thermique vers 450°C, mais l'observation devient rapidement impossible car cette température de 450°C se situe dans une zone de décomposition fortement endothermique de composés carbonatés magnésiens (fig. 3, 4, 7 et 8).

## 2) Composés carbonatés du magnésium:

C'est leur présence dans les résidus d'évaporation qui amène les vraies difficultés dans l'interprétation des diagrammes enregistrés et par conséquent l'explication des résultats.

Ces composés carbonatés magnésiens sont la nesquehonite (MgCO<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O) et l'hydromagnésite.

Leur comportement sera abordé dans la 2<sup>e</sup> partie du travail [6].

\*

Nos remerciements vont à Monsieur le Professeur A. Beugnies, pour nous avoir accordé la permission d'utiliser son installation de rayons X avec le concours de son personnel spécialisé.

## Bibliographie

1. K. H. WOLF, G. V. CHILINGAR et F. W. BEALES, dans "Carbonate Rocks", p. 24. Editeurs: G. V. Chilingar, H. J. Bissell et R. W. Fairbridge, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
2. M. VANTHOURNHOUT, Tribune de Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, n° 341, avril 1972.
3. T. DUPUIS, dans "Nouveau Traité de Chimie Minérale", tome IV, p. 231. Editeur: P. Pascal, Masson et Cie, Paris 1958.
4. A. F. BOEGLIN et T. P. WHALEY (International Minerals and Chemical Corporation), dans "Encyclopedia of Chemical Technology", 2<sup>e</sup> édition, vol. 12, p. 712. Editeurs: R. E. Kirk et D. F. Othmer, The Interscience Encyclopedia Inc., New York 1967.
5. R. M. DELL et S. W. WELLER, Trans. Faraday Soc. 55 (6) (1959) 2203.
6. C. VANDAEL, J.-M. LEVERT et M. VANTHOURNHOUT, 2<sup>e</sup> partie du travail, à paraître ultérieurement dans ce même journal.
7. C. PALACHE, H. BERMAN et C. FRONDEL, Dana's System of Mineralogy, 7<sup>e</sup> édition, vol. II, p. 263, pp. 227-228, John Wiley and Sons, New York 1957.
8. H. MARSCHNE, Science, 165 (1969) 1119.
9. D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH, J. Geol., 64 (1956) 173.
10. W. A. DEER, R. A. HOWIE et J. ZUSSMAN, Rock-forming Minerals, 1<sup>e</sup> édition, vol. 5. pp. 287, 309, Longmans, London 1962.
11. G. T. FAUST, Am. Miner. 38, (1953), p. 19.

12. R. C. MACKENZIE, *Differential Thermal Analysis*, vol. 1, chap. 10, pp. 303–341, Academic Press, London 1970.
13. R. STUMPER, *Z. Anorg. Chem.*, 20 (1931) 261.
14. J. DEDEK: *Le Carbonate de Chaux*, p. 173, Librairie Universitaire, Louvain 1966.
15. H.-E. USDOWSKI, *Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen*, 10 (1963), pp. 337–342, cité dans: "Carbonate Rocks", p. 97. Editeurs: G. V. Chilingar, H. J. Bissell et R. W. Fairbridge, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967.

RÉSUMÉ — Des résidus d'évaporation de solutions pures ou mixtes de Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ont été étudiés par ATD (atmosphère N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>), ATG, AGE, rayons X et analyse classique. La valeur du rapport atomique Ca/Mg a une influence considérable sur la manifestation des accidents thermiques compris entre 400 et 500°. Pour 1.2 < Ca/Mg < 1.33, les pics sont décalés vers des températures plus basses. Pour Ca/Mg < 1.25, CaCO<sub>3</sub> est sous forme d'aragonite. Pour Ca/Mg > 1.25, la calcite se substitue progressivement à l'aragonite, mais pas totalement. L'étude se poursuit afin de dégager d'autres conclusions.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Verdampfungsrückstände reiner Lösungen bzw. Gemische von Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden mittels DTA (in N<sub>2</sub>- oder CO<sub>2</sub>-Atmosphäre), TGA, EGA, Röntgenstrahlung und klassischer Analyse untersucht. Der Wert des Atomverhältnisses Ca/Mg hat einen bedeutenden Einfluß auf die thermischen Vorgänge zwischen 400° und 500°. Bei 1.2 < Ca/Mg < 1.33 werden die Spitzen in Richtung der niederen Temperaturen verschoben. Bei Ca/Mg < 1.25 befindet sich das CaCO<sub>3</sub> in der Aragonitform. Bei Ca/Mg > 1.25 wird Aragonit fortschreitend, jedoch nicht vollständig durch Calcit ersetzt. Die Versuche werden fortgesetzt, um weitere Aussagen zu ermöglichen.

Резюме — Осадки, образовавшие при испарении чистых или смешанных растворов Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, исследованы методами ДТА (в атмосфере N<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>) ТГА, рентгеноструктурного анализа, анализа выделяющихся газов (ВГА) и классического химического анализа. Атомное отношение Ca/Mg оказывает значительное влияние на пики ТГА и ДТА в области температур 400—500°. Температуры пиков наиболее низки при 1.2 < Ca/Mg < 1.33. Если Ca/Mg < 1.25, CaCO<sub>3</sub> присутствует только в виде арагонита. Если Ca/Mg > 1.25, кальцит постепенно замещает арагонит, но до конца этот процесс не идет. Исследования продолжаются с целью выяснения проблемы.