

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES D'ENTARTRAGE PAR LES EAUX GÉOTHERMALES. PARTIE II : ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES COMPAGNONS DE CRISTALLISATION

H. ELFIL *, H. ROQUES **

* LPC, Institut National de Recherche Scientifique et Technique, BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie

** LIPE, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse,
Complexe Scientifique de Rangueil, 31600 Toulouse, France

(Soumis en novembre 1999, accepté en juillet 2000)

RESUME : L'influence des compagnons de cristallisation (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} et Ca^{2+}) du carbonate de calcium a été étudié par la technique LCGE. Cette étude montre que le magnésium est le responsable de la forme aragonitique du tartre déposé dans la tour de refroidissement des eaux géothermales. Par contre la dureté permanente (Ca^{2+}) est le facteur déterminant du comportement cinétique anormal, par rapport au système calco-carbonique pur. L'ion sulfate retarde légèrement la germination du CaCO_3 alors que les ions Na^+ et Cl^- sont inactifs.

Mots clés : Entartrage, CaCO_3 , Amorphe, $\text{CaCO}_3\text{H}_2\text{O}$, Calcite, Aragonite, Vatérite, Eaux géothermales

SUMMARY : The effect of crystallisation companions (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} et Ca^{2+}) of carbonate calcium was been studied by LCGE technique. This study shows that magnesium is the responsible of the aragonitic form of deposit scale in geothermal water. In an other hand, the permanent hardness (Ca^{2+}) is the determinant factor of the abnormal Kinetic behaviour, comparing to pure calco-carbonic system. The sulphate ions slightly delay the CaCO_3 germination but the Na^+ and Cl^- ions are inactive.

KEY WORDS : Scaling, Amorphous CaCO_3 , $\text{CaCO}_3\text{H}_2\text{O}$, Calcite, Aragonite, vaterite, geothermal water

I- INTRODUCTION

Dans la partie I [1] de cette série qui avait pour objet une comparaison des solutions calco-carboniques et des eaux réelles, une des conclusions avait été que les eaux du *Chott El-Fejjej*, à dureté temporaire égale, avaient un comportement qui s'éloignait nettement de celui des eaux calco-carbonique pures, en particulier une propension à la précipitation nettement plus forte. Cette particularité était mise en évidence non seulement par la technique LCGE mais aussi par la méthode du pH critique.

Quand on passe de solutions calco-carboniques pures aux eaux de *Chott El-Fejjej*, le phénomène est mis en évidence de façon flagrante. Il apparaissait donc que la forte salinité associée au TAC dans les eaux réelles était responsable de ce comportement qui avait comme résultat de déplacer la pCO_2 au moment de la germination relevée sur des solutions synthétiques. Pour cette

raison, cette partie de l'étude est consacrée à identifier le ou les composants salins responsables de ce comportement ainsi que leur influence sur la cristallographie de CaCO_3 .

II- MATERIELS ET METHODE

La méthode utilisée est la LCGE déjà présentée dans la partie I [1]. Les essais ont été menés à une température de 50°C dans une cellule en PVC. Le gaz de travail était de l'air atmosphérique de $p\text{CO}_2 = 3.10^{-4}$ atm de façon à se rapprocher au maximum des conditions réelles dans le réfrigérant atmosphérique.

Pour des raisons de rapidité dans la mise en évidence de l'activité des ions testés, la solution calco-carbonique étudiée avait un TAC initial de 30°f . Des plots, pour l'observation au Microscope Electronique à Balayage, sont introduites dans les solution afin d'étudier l'influence des différents ions sur la cristallographie du carbonate de calcium.

II.1- Modèles cinétiques

Pour l'exploitation cinétique des résultats, nous avons utilisé deux modèles :

1- Modèle diffusionnel : ce modèle a été utilisé par HORT & al. [2] pour l'exploitation des résultats de précipitation du CaCO_3 sous les formes les plus stables, la calcite et l'aragonite.

$$^1 \log\left(\frac{\text{TCa}-\text{TCa}_{\text{éq}}}{\text{TCa}_0-\text{TCa}_{\text{éq}}}\right)=k.t \quad (1)$$

2- Modèle de Reddy : c'est un modèle de 2ème ordre utilisé dans le domaine de précipitation de CaCO_3 par REDDY & al. [3], puis par HORT & al. [2], mais dans des conditions opératoires différentes.

$$\frac{1}{\text{TCa}-\text{TCa}_{\text{éq}}} - \frac{1}{\text{TCa}_0-\text{TCa}_{\text{éq}}} = k.t \quad (2)$$

III- RESULTATS ET DISCUSSION

III.1- Etude de l'influence de NaCl

L'analyse de l'eau du *Chott El-Fejje* fait apparaître une forte salinité en NaCl, si on se réfère au tableau 1 de la partie I.

$$[\text{Na}^+] = 350 \text{ mg/l soit } 15,22 \text{ méq/l} \quad ; \quad [\text{Cl}^-] = 650 \text{ mg/l soit } 18,33 \text{ méq/l}$$

¹ k : constante cinétique de vitesse de précipitation de CaCO_3
 éq. : indice relatif à l'état d'équilibre
 o : indice relatif à l'état initial

Le premier essai est d'augmenter considérablement la force ionique (μ). Pour vérifier si les courbes de précipitation étaient affectées, elles aussi, par cette présence, nous avons procédé à 3 essais comparatifs à 0, 10 et 20 méq/l de NaCl (avec $\mu = 9, 19$ et 29 mmol/l). Le résultat est visible sur les figures 1, 2 et 3.

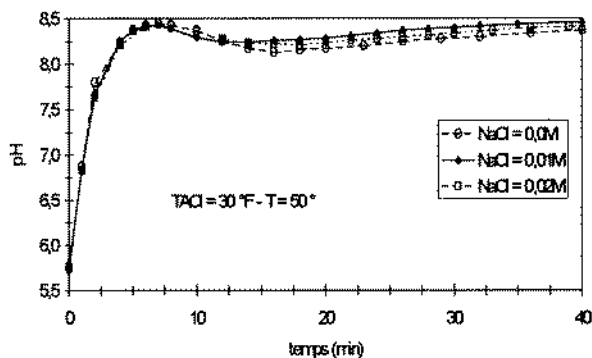


Figure 1 : Influence de la présence de NaCl sur l'évolution du pH de la solution.

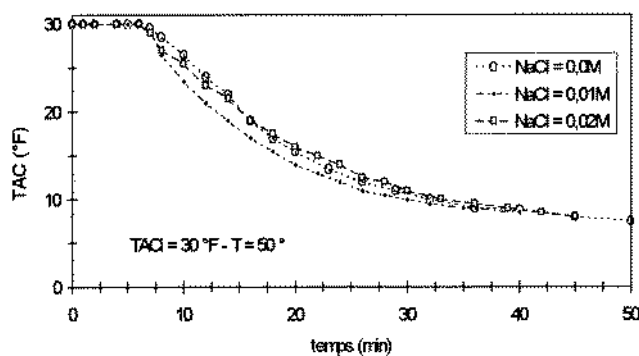


Figure 2 : Influence de la présence de NaCl sur l'évolution de la précipitation de CaCO_3

Les figures 1 et 2 montrent l'évolution temporelle du pH et du TAC au cours de ces 3 manipulations. Une quasi-identité des 3 courbes est constatée, dans la limite des imprécisions de mesures et des écarts de reproductibilité. Mais c'est surtout la figure 3 qui est importante car elle montre la parfaite constance de la $p\text{CO}_2$ de déblocage de la précipitation, quelle que soit la concentration en NaCl. On peut donc affirmer que, dans la limite de 20 méq/l de NaCl et une force ionique de 30 mmol/l, la précipitation du CaCO_3 n'est pas influencée par la présence des ions Na^+ et Cl^- .

ZIDOUN [4] est arrivé à la même conclusion en présence de 120 mg de NaCl mais en utilisant la technique ChronoElectroGavimétrique [5].

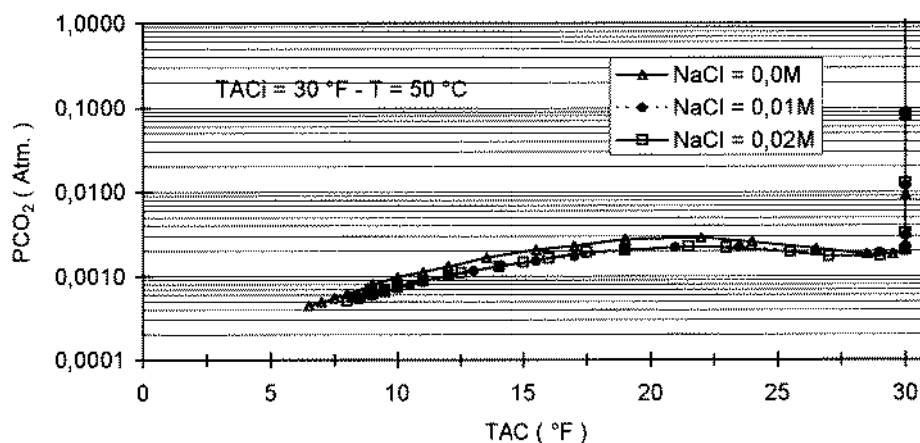


Figure 3 : Influence de la présence de NaCl sur l'évolution de la $p\text{CO}_2$ de la solution.

III.2- Etude de l'influence de l'ion Mg^{2+}

Avec des cristaux réels c'est-à-dire imparfaits, il arrive qu'en présence de certains ions étrangers au système calco-carbonique, des substitutions puissent se produire de façon aléatoire dans la construction du cristal conduisant à des cristaux non stœchiométriques. L'une de ces substitutions a été particulièrement étudiée, c'est celle de l'ion Ca^{2+} par Mg^{2+} , en raison des perturbations observées dans la précipitation de $CaCO_3$ lorsque Mg^{2+} est présent. A basse température (10 à 25°C), l'ion Mg^{2+} :

1. retarde la précipitation en allongeant le palier de germination et en diminuant la vitesse de précipitation [6, 7] ;
2. change les faciès de la calcite puis, à plus forte concentration, favorise la précipitation sous forme d'aragonite [6, 8].

Etant donné la présence d'une dureté magnésienne importante de l'ordre de 30°f dans les eaux étudiées et bien que les données de la littérature aillent à l'encontre de l'un des effets observés (ralentissement de la cinétique), il nous a paru indispensable de tester l'effet du magnésium sur la cinétique de précipitation à 50°C, vu que le dépôt relevé dans les conduites est majoritairement de l'aragonite.

Le magnésium a été introduit sous forme de $MgCl_2$ puisque l'ion Cl^- n'est pas actif comme il était mentionné au paragraphe III.1. Les concentrations utilisées correspondaient à 0-10-25-50 et 100°f de dureté magnésienne. Les résultats comparés des courbes d'évolution du pH et de précipitation sont représentés en figures 4 et 5. Ces figures montrent que le Mg perturbe la précipitation. Sur la figure 4, plus la dureté magnésienne est forte, moins la chute du pH, après décrochage de la précipitation, est importante. Ceci se traduit d'une part, par un ralentissement de la précipitation nettement perceptible sur la figure 5, d'autre part par un allongement du temps de germination.

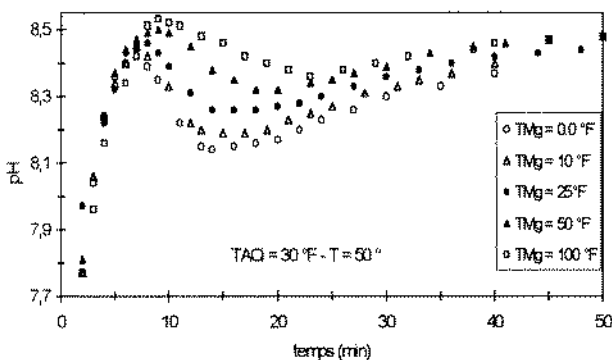


Figure 4 : Influence de la présence de l'ion Mg^{2+} sur l'évolution du pH de la solution.

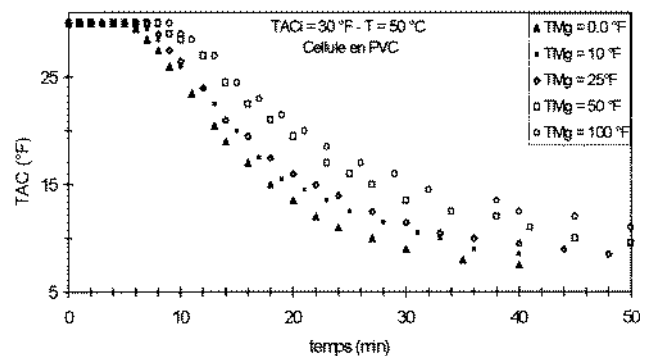


Figure 5 : Influence de la présence de l'ion Mg^{2+} sur l'évolution de la précipitation de $CaCO_3$.

Le tableau 1 donne les valeurs numériques des constantes cinétiques de la vitesse de précipitation et le type de contrôle donné par la modélisation. Une diminution progressive des coefficients de vitesse est constatée, à mesure que le TMg augmente avec un changement du type de contrôle de la phase de croissance cristalline qui, d'abord diffusionnel pour les plus faibles TMg, devient modélisable selon une réaction de surface du 2^{ème} ordre au dessus de TMg = 25°f.

Tableau 1 : Evolution du T_G et de la cinétique de précipitation en fonction TMg à 50°C.

TMg (°f)	μ (mmol/l)	Type de contrôle	k min ⁻¹ ou °f ⁻¹ min ⁻¹	R ²	T _G min
0	9	Diffusionnel	5,91.10 ⁻²	0,981	6
10	12	Diffusionnel	5,22.10 ⁻²	0,987	7
25	17	2 ^{ème} ordre	3,27.10 ⁻³	0,987	8
50	24	2 ^{ème} ordre	2,52.10 ⁻³	0,982	9
100	39	2 ^{ème} ordre	1,90.10 ⁻³	0,990	9

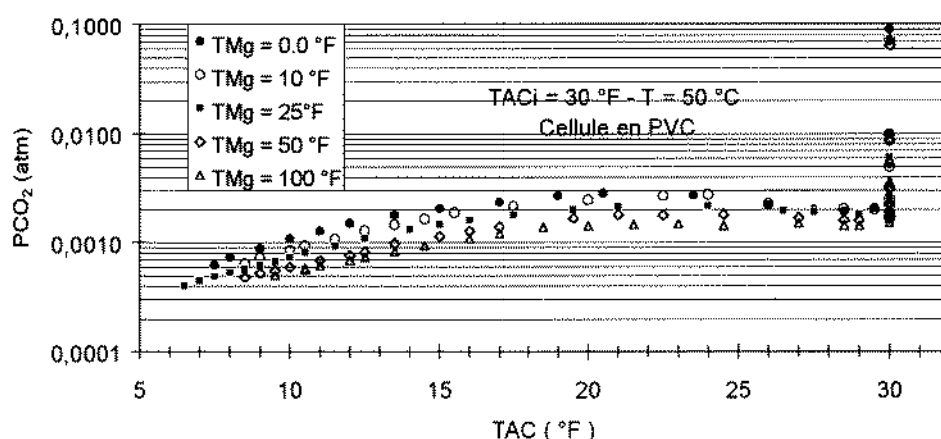


Figure 6 : Influence de la présence de l'ion Mg²⁺ sur l'évolution de la pCO₂ de la solution.

Ces essais se sont accompagnés d'observations au MEB des dépôts formés.

- La photo 1 concerne le dépôt obtenu dans l'essai témoin (TMg = 0°f) et montre, comme cela est classique à 50°C, un mélange des 3 variétés calcite - aragonite - vaterite.
- A 10°f de TMg commence une évolution vers l'aragonite avec un peu de calcite résiduelle.
- A partir de 25°f de TMg et pour les valeurs supérieures, l'aragonite devient nettement prédominante (photo 2 relative à TMg = 25°f et photo 3 relative à TMg = 100°f).
- A plus fort grossissement (photo 4), on voit parfaitement l'organisation des aiguilles d'aragonite de façon similaire à ce que l'on observe dans le dépôt des tuyauteries et du réfrigérant atmosphérique de Chott El-Fejje (photo 2 ; Partie I).

En conclusion : Comme à température plus basse, l'ion Mg²⁺ a un effet très net d'orientation vers l'aragonite avec une tendance à ralentir la germination et la précipitation. Par contre, aux

concentrations testées qui dépassent nettement celles des eaux du *Chott El-Fejjej*, le magnésium n'est pas responsable du déplacement constaté, par rapport aux solutions calco-carboniques pures, de la $p\text{CO}_2$ au moment de la germination.

III.3- Etude de l'influence de l'ion SO_4^{2-}

L'ion SO_4^{2-} est fortement représenté dans l'eau de Gabès (1088 mg/l). Les données de la littérature sont contradictoires concernant l'activité de cet ion. Nous avons donc décidé d'explorer directement son action dans l'intervalle de 0 à 1200 mg/l. C'est Na_2SO_4 qui a été retenu pour faire ces essais puisque l'ion Na^+ s'est avéré sans effet.

Les figures 7 et 8 montrent sans ambiguïté que des concentrations importantes en SO_4^{2-} retardent la germination et ralentissent la précipitation. Sur la figure 9, un abaissement de la $p\text{CO}_2$ est observé au point de décrochage.

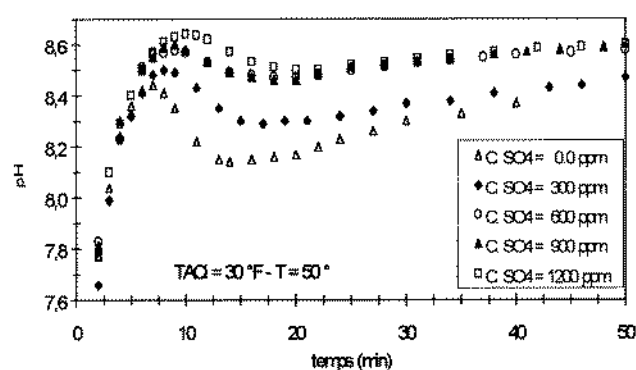


Figure 7 : Influence de la présence de l'ion SO_4^{2-} sur l'évolution du pH de la solution.

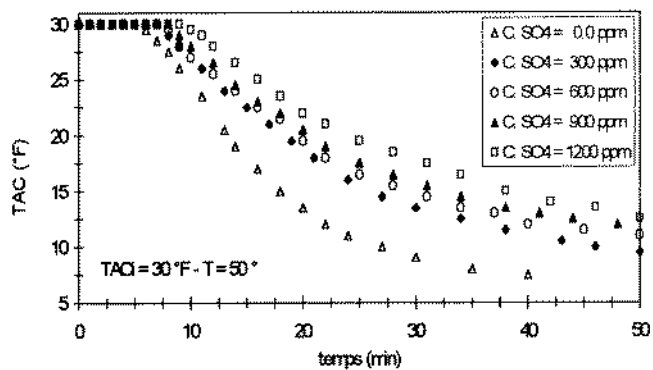


Figure 8 : Influence de la présence de l'ion SO_4^{2-} sur l'évolution de la précipitation de CaCO_3 .

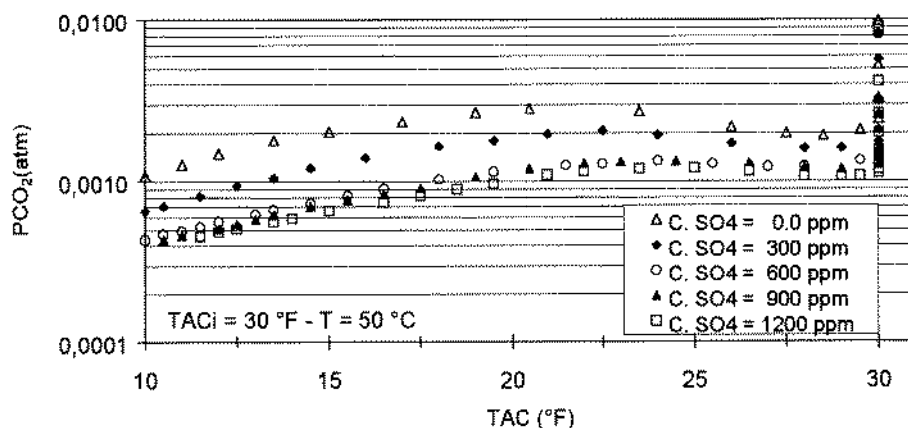


Figure 9 : Influence de la présence de l'ion SO_4^{2-} sur l'évolution de la $p\text{CO}_2$ de la solution.

Le tableau 2 donne les valeurs numériques des constantes cinétiques de la vitesse précipitation et les temps de germination. Comme avec le Mg^{2+} , des concentrations croissantes en SO_4^{2-} font basculer

le contrôle de la croissance cristalline d'un processus diffusionnel à une réaction du 2^{ème} ordre avec des constantes de vitesse constamment décroissantes et des temps de germination croissants. Ce résultat est en contradiction avec à celui obtenue par ZIDOUNE [4] en utilisant la technique CEG. En effet, en ajoutant 436 mg de Na₂SO₄ à une eau de 30°f, il a observé une faible augmentation de vitesse d'entartrage et une germination plus rapide

Tableau 2 : Evolution du temps de germination et de la cinétique de précipitation en fonction de la concentration de l'ion SO₄²⁻ à 50°C.

[SO ₄ ²⁻] (mg/l)	μ (mmol/l)	Régime cinétique	k min ⁻¹ ou °f ⁻¹ min ⁻¹	R ²	T _G (min)
0	9	Diffusionnel	5,9.10 ⁻²	0,981	6
300	17	2 ^{ème} ordre	2,6.10 ⁻³	0,986	8
600	28	2 ^{ème} ordre	2,0.10 ⁻³	0,993	9
900	37	2 ^{ème} ordre	1,8.10 ⁻³	0,997	9
1200	46	2 ^{ème} ordre	1,5.10 ⁻³	0,992	11

Sur le plan cristallographique, si l'ion Mg²⁺ favorisait nettement l'aragonite, l'ion SO₄²⁻ semblerait moins actif. A 300 mg/l, la photo 5 montre une égale représentation de la vaterite et de l'aragonite avec de la calcite en quantité plus importante que dans l'essai témoin.

III.4- Etude de l'influence de la dureté permanente

Les résultats d'analyse montrent que la dureté permanente (100°f), essentiellement liée à la présence de CaSO₄, est environ 10 fois supérieure à la dureté temporaire ; on peut donc s'attendre à des perturbations importantes. La dureté permanente a été introduite sous forme de CaCl₂ puisque l'inactivité de l'ion Cl⁻ révélée au paragraphe III.1 permet ainsi d'isoler l'action de la seule dureté permanente. La zone de 0 à 100°f de TCa a été explorée.

Les résultats sont particulièrement nets : Les figures 10 et 11 montrent que le temps de germination se trouve diminué et la vitesse de précipitation fortement augmentée quand la dureté permanente croît. Le tableau 3 donne les valeurs numériques

Tableau 3 : Evolution du temps de germination et de la cinétique de précipitation en fonction de la dureté permanente à 50°C.

TCa permanente (°f)	contrôle cinétique	k (min ⁻¹)	R ²	T _G (min)
0	diffusionnel	7,2.10 ⁻²	0,988	6
10	diffusionnel	8,2.10 ⁻²	0,996	5
25	diffusionnel	1,0.10 ⁻¹	0,982	4
50	diffusionnel	1,2.10 ⁻¹	0,990	4
100	diffusionnel	1,4.10 ⁻¹	0,981	3

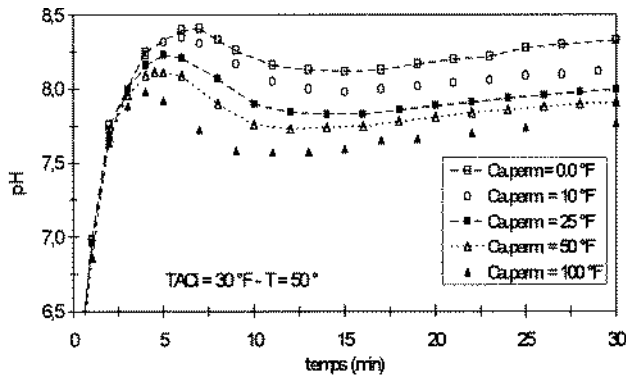


Figure 10 : Influence de la dureté permanente sur l'évolution du pH de la solution.

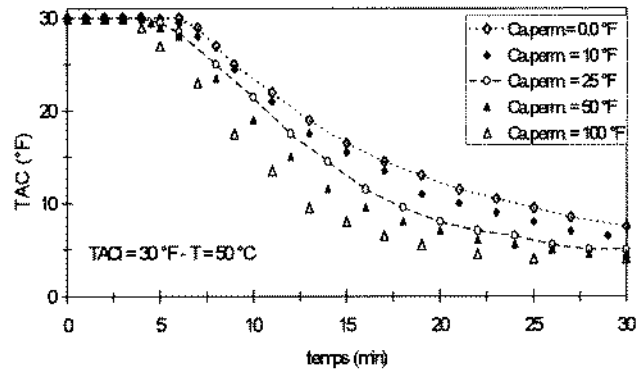


Figure 11 : Influence de la dureté permanente sur l'évolution de la précipitation de CaCO₃.

Ca.perm. : dureté permanente en °f

La figure 12 apporte un éclaircissement à la question du déplacement de pCO₂ au point de décrochage qui se trouve nettement relevée quand la dureté permanente croît. Il apparaît donc que c'est la très forte dureté permanente qui est responsable du relèvement pCO₂ au moment de la germination constaté sur les eaux de *Chott El-Fejjej*.

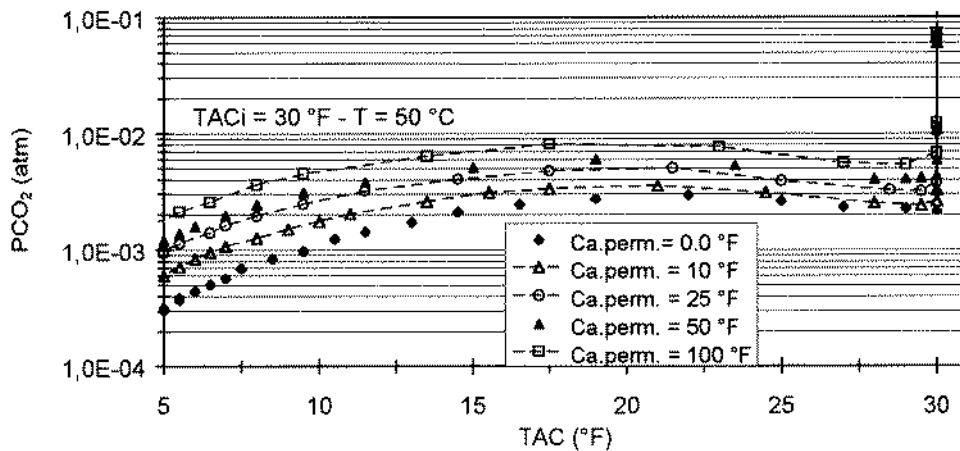


Figure 12 : Influence de la dureté permanente sur l'évolution de pCO₂ de la solution.

Côté cristallographie : comme dans l'essai témoin (photo 1), aux faibles duretés permanentes (10°f), les 3 espèces habituelles, vaterite, aragonite et calcite en moindre proportion, sont représentées (photo 7). Pour des plus fortes duretés permanentes, la calcite disparaît et ne subsistent plus que la vaterite et l'aragonite (photo 8). En effet, la présence de calcium en excès favorise la formation de la vaterite au dépend de la calcite comme l'ont mis en évidence OGINO & al. [9] en utilisant la méthode de la double décomposition².

² Mélange des solutions aqueuses d'un sel de Calcium (CaCl₂) et d'un carbonate alcalin (Na₂CO₃) pour donner du carbonate de calcium

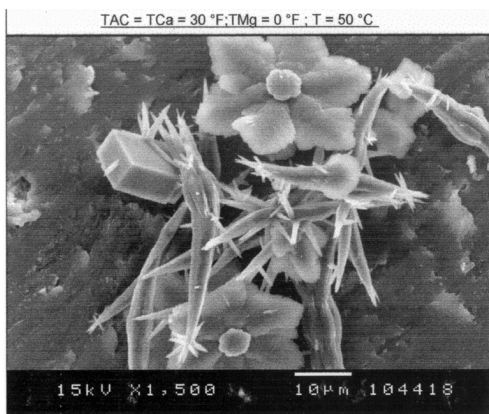


Photo 1

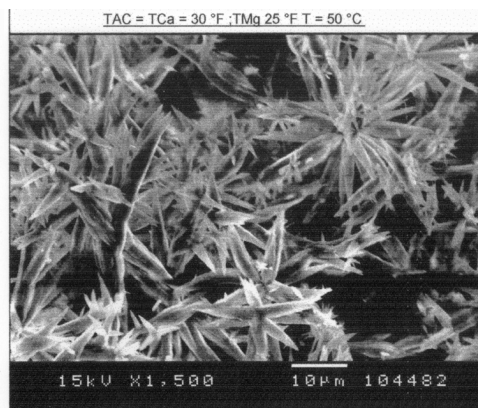


Photo 2

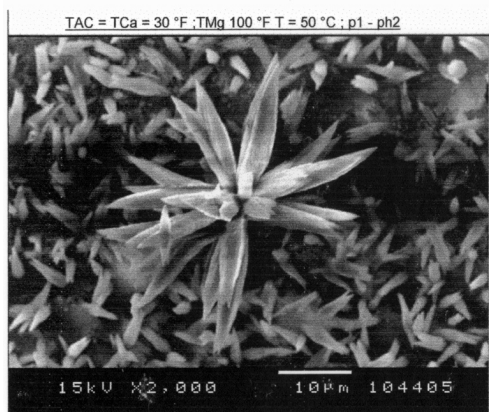


Photo 3

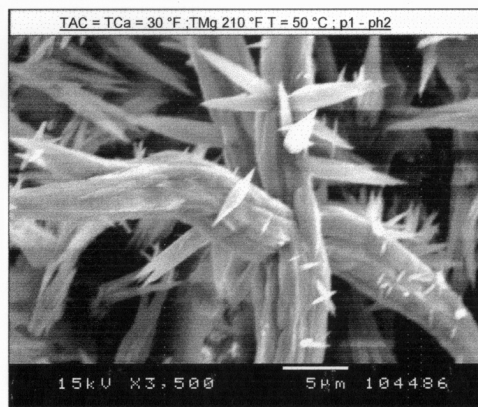


Photo 4

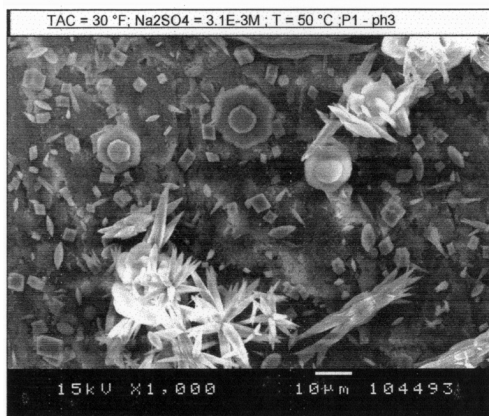


Photo 5

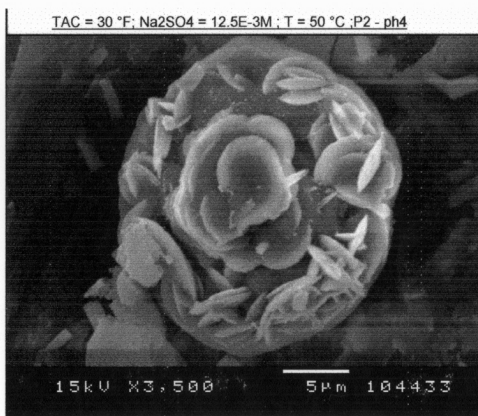


Photo 6

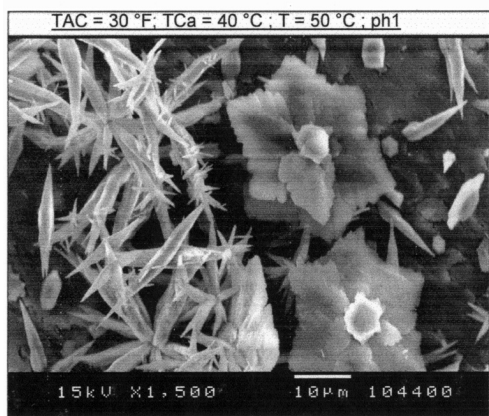


Photo 7

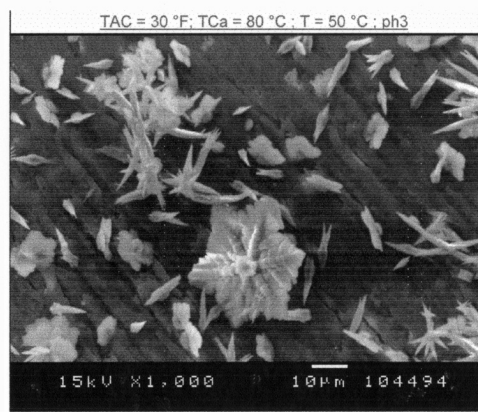


Photo 8

La photo 6 montre la présence de vatérites organisées en "rose des sables".

L'ion Ca^{2+} favorise la formation de la vatérite alors qu'en présence du Mg^{2+} , l'aragonite devient prédominante. Comment peut-on expliquer la présence quasi-totale de la forme aragonitique dans le tartre déposé pendant le refroidissement des eaux géothermales ?

Ogino & al. [9] ont étudié la stabilité de trois formes anhydres du CaCO_3 . La vatérite est beaucoup plus stable que l'aragonite à des températures inférieures à 40 °C. Par contre, pour des températures supérieures c'est l'aragonite qui devient la plus stable. De plus, à plusieurs reprises [10] on a rencontré pendant les séances de prise des photos par MEB des vatérites transformés partiellement vers l'aragonite qui est thermodynamiquement plus stable (Voir valeurs de produit de solubilité au tableau 4).

IV- COMPORTEMENT DES COMPAGNONS DE CRISTALLISATION PAR RAPPORT AUX FORMES HYDRATEES INSTABLES

En plus de la calcite, de l'aragonite et de la vatérite connues comme formes habituelles anhydres du carbonate de calcium, il existe trois autres formes hydratées et instables :

- Le Carbonate de Calcium Amorphe (CCA), Comme son nom l'indique, le CCA ne possède pas de structure cristalline [11]. Il est souvent décrit sous la forme de sphères de diamètre inférieur au micromètre [9, 12].
- Le Carbonate de Calcium Monohydraté (CCM), cristallise dans le système hexagonal sous forme de sphérolites [13, 14].
- Le Carbonate de Calcium Hexahydraté (CCH), connu sous le nom d'Ikaïte [15]. Le $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique. Il ne peut être synthétisé qu'au voisinage de 0°C et sa décomposition débute dès qu'on dépasse 6°C [16].

Nous donnons dans le tableau 4 les produits de solubilité des différentes variétés du CaCO_3 .

Dans des travaux récents [10, 17], nous avons pu mettre en évidence l'existence des formes hydratées (CCA et CCM) du carbonate de calcium comme précurseurs de la précipitation du CaCO_3 dans les phénomènes d'entartrage. En effet, Chaque fois que le produit de solubilité du CCA est atteint, la précipitation se déclenche instantanément. Quand le Produit d'Activité Ionique (PAI) de la solution se stabilise entre les produits de solubilité des formes monohydrate et amorphe, la germination devient de plus en plus lente. Basé sur ces conclusions, nous reprenons les résultats en suivant l'évolution du PAI par rapport aux produits de solubilité des différentes variétés du CaCO_3 (tableau 4) .

Tableau 4 : Produits de solubilité (K_S) des différentes formes du CaCO_3

Variétés	Equations des K_S T en K ; t en °C	K_S à 50°C	Références
Calcite	$-\log(\Pi_c) = 171,9065 + 0,077993.T - 2839,319/T - 71,595.\log(T)$ $0 < t < 90$ °C	$2,18.10^{-9}$	Plummer [18]
Aragonite	$-\log(\Pi_a) = 171,9773 + 0,077993.T - 2903,293/T - 71,595.\log(T)$ $0 < t < 90$ °C	$2,92.10^{-9}$	Plummer [18]
Vatérite	$-\log(\Pi_v) = 172,1295 + 0,077993.T - 3074,688/T - 71,595.\log(T)$ $0 < t < 90$ °C	$6,99.10^{-9}$	Plummer [18]
CaCO_3 Amorphe	$-\log(\Pi_{CCA}) = 6,1987 + 0,005336.t + 0,0001096.t^2$ $10 < t < 55$ °C	$1,82.10^{-7}$	Brechevic [19]
$\text{CaCO}_3\text{H}_2\text{O}$	$-\log(\Pi_{CCM}) = 7,05 + 0,000159.t^2$ $10 < t < 50$ °C	$3,57.10^{-8}$	Kralj [20]
Ikaïte	$-\log(\Pi_{ik}) = 2011,1/T - 0,1598$ $0 < t < 25$ °C	-	Bishoff [21]

IV.1- Etude de l'influence de NaCl

La figure 13 montre l'évolution temporelle du PAI, pour trois concentrations en NaCl. Les 3 courbes sont quasi-identiques dans la limite des imprécisions de mesures et des écarts de reproductibilité. On peut donc affirmer que, dans la limite de 20 mg/l de NaCl et une force ionique supplémentaire de 20 mmol/l, le produit de solubilité de la forme amorphe est atteint presque au même moment que pour une solution calco-carbonique pure ($\mu = 9$ mmol/l), et par la suite, la précipitation se produit dans les mêmes conditions.

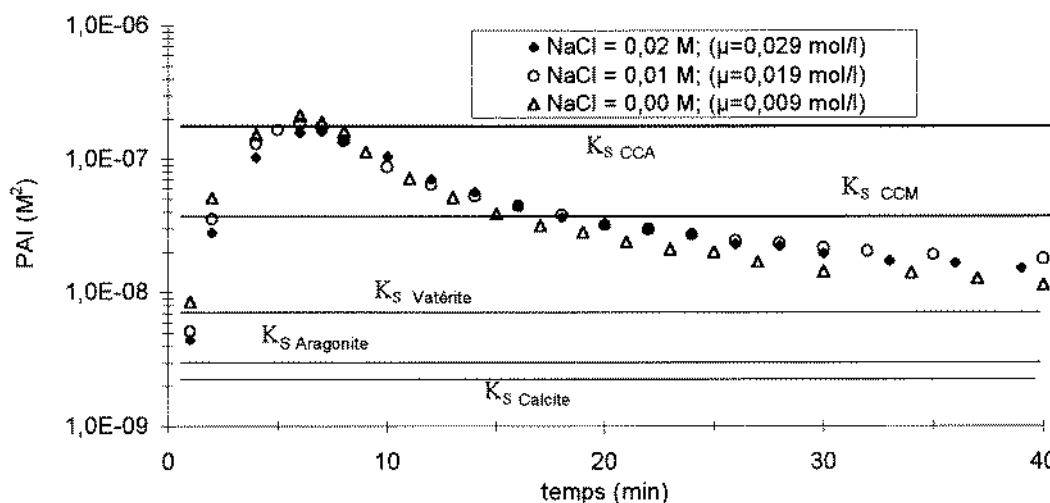


Figure 13 : Variation du PAI, en présence du NaCl par rapport aux K_S des 5 formes du CaCO_3 .

IV.2- Etude de l'influence de l'ion Mg^{2+}

En présence du NaCl et avec une force ionique de 29 mmol/l, la précipitation n'a pas été perturbée. A une force ionique équivalente mais en présence du magnésium ($\text{TMg} = 50$ °f), le temps de séjour pour atteindre le produit de solubilité du CCA est augmenté, comparée à une solution

calco-carbonique pure (fig. 14) et par conséquent, le temps de germination s'accroît. La présence de l'ion Mg^{2+} a beaucoup plus d'effet, sur le retard de la germination, qu'une force ionique supplémentaire de 20 mmol/l.

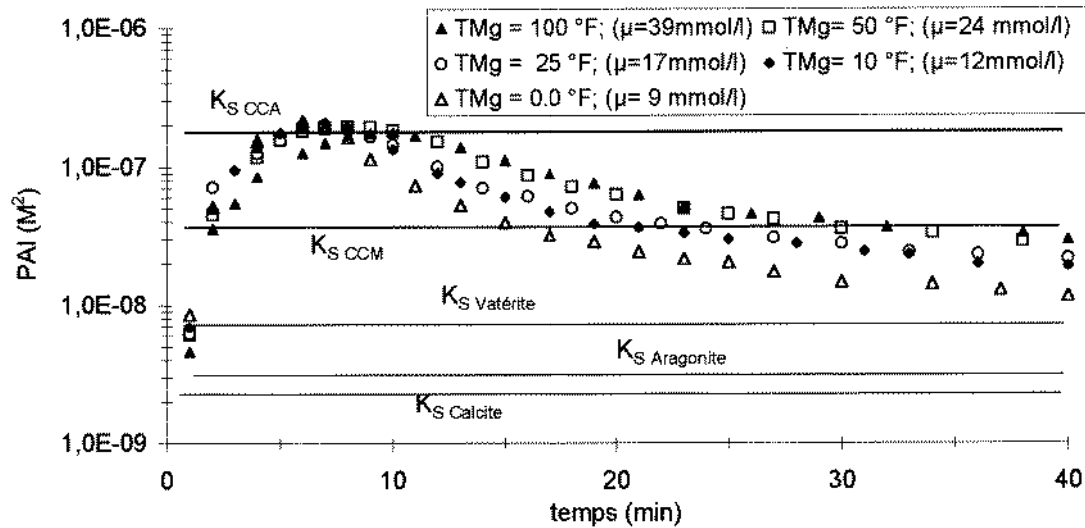


Figure 14 : Variation du PAI, en présence de l'ion Mg^{2+} par rapport aux produits de solubilité des 5 variétés du carbonate de calcium, à ≈ 50 °F.

IV.3- Etude de l'influence de l'ion SO_4^{2-}

Dans le cas d'une solution calco-carbonique de 30 °f de TAC, dégazée par de l'air du réseau à 50°C, la présence du sulfate a légèrement retardé le temps nécessaire pour atteindre le produit de solubilité du carbonate de calcium amorphe (fig. 15). Par contre, il a bien freiné la cinétique de précipitation, comme si l'ion SO_4^{2-} jouait le rôle d'un inhibiteur.

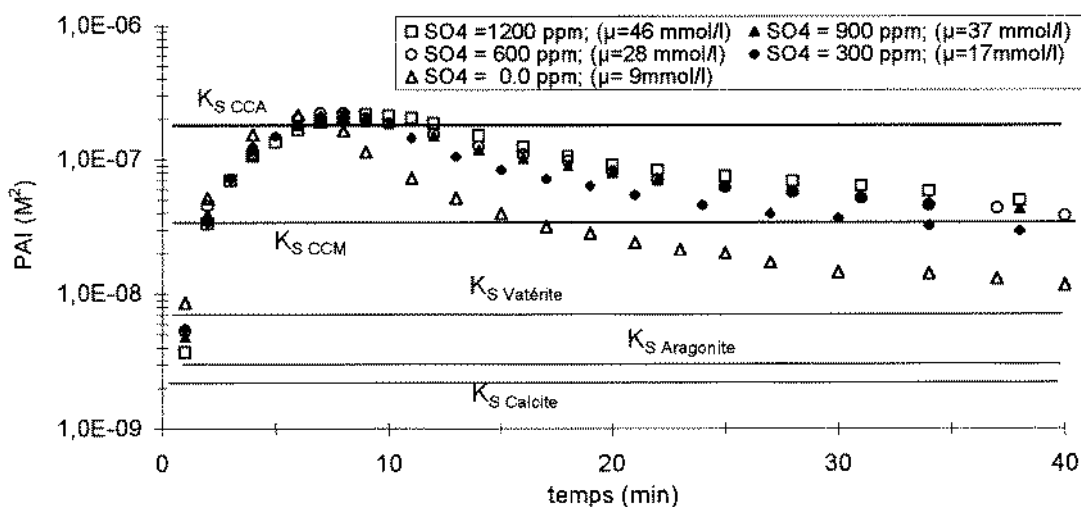


Figure 15 : Variation du produit d'activité ionique, en présence de l'ion SO_4^{2-} par rapport aux produits de solubilité des 5 variétés du carbonate de calcium, à ≈ 50 °C.

IV.4- Etude de l'influence de la dureté permanente

Sur la figure 16, l'influence de la dureté permanente sur le PAI est très accentuée indépendamment de la force ionique. En effet, les ions Ca^{2+} agissent directement en augmentant le PAI, $(\text{CO}_3^{2-})(\text{Ca}^{2+})$, de la solution et par la suite, le produit de solubilité du CCA est plus rapidement atteint. Ainsi, le temps de germination décroît sensiblement avec la dureté permanente.

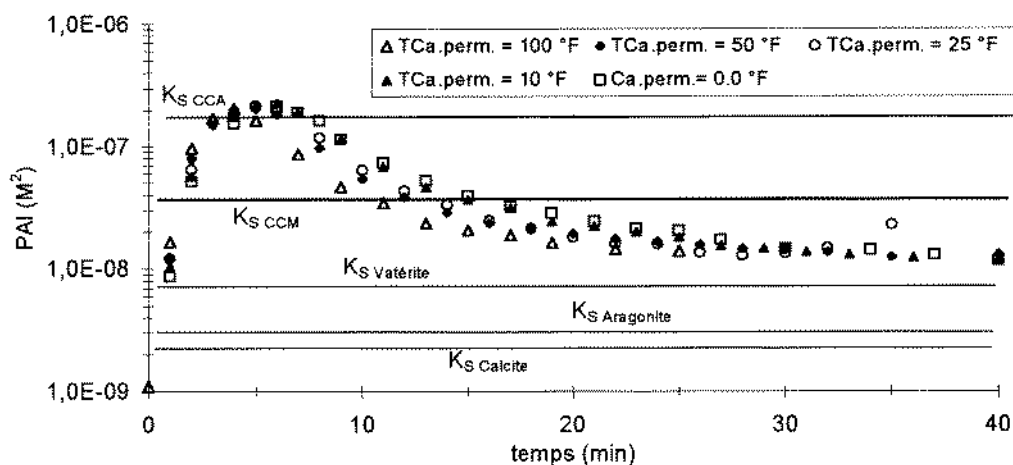


Figure 16 : Variation du PAI, en fonction de la dureté permanente par rapport aux K_S des 5 variétés du carbonate de calcium, à 50°C .

En conclusion : Dans ces conditions opératoires, où la germination du CaCO_3 passe par la forme amorphe (produit de solubilité atteint) :

- Une force ionique supplémentaire de l'ordre de 20 mmol/l, introduite par la présence de NaCl, n'a pas d'effet direct sur la précipitation.
- La présence des ions Mg^{2+} et SO_4^{2-} augmente le temps d'arrivée à ce précurseur (CCA) et par la suite, retarde la précipitation.
- La dureté permanente, par contre, raccourcit sensiblement le temps nécessaire pour atteindre le produit de solubilité de la forme amorphe et par conséquent, accélère la précipitation.

V- CONCLUSION

Cet ensemble de résultats permet donc d'affirmer que :

1. Malgré une dureté temporaire faible dont la variation est responsable du dépôt de CaCO_3 , c'est la très forte dureté permanente qui est responsable du comportement cinétique, anormal par rapport au système calco-carbonique pur, des eaux géothermales étudiées. Cela se traduit par un relèvement important de la pCO_2 au point de décrochage qui passe d'environ 2.10^{-3} sur le témoin à $6,8.10^{-3}$ atm pour $\text{TCa} = 100^\circ\text{f}$. Bien que sur le terrain, la présence des ions SO_4^{2-} et Mg^{2+} ait l'effet inverse et introduise donc une correction partielle, le problème est donc situé essentiellement au niveau de la dureté permanente.

2. La nature aragonitique du dépôt observé sur le site de *Chott El-Fejje* est essentiellement due à la présence d'une dureté magnésienne importante.
3. La forte salinité due à NaCl ($\mu = 0,03 \text{ mol/l}$) n'a aucun effet sur la cinétique, ni sur la cristallographie et intervient seulement sur les équilibres en augmentant la force ionique. Une augmentation de la force ionique a pour effet direct de faire diminuer la sursaturation. Dans ces conditions expérimentales, la chute de la sursaturation n'était pas suffisante à elle seule pour influencer la précipitation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Elfil et H. Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie I : Etude du phénomène sur site et comparaison avec le système calco-carbonique pur. *J. Soc. Chim Tunisie*, **2001**, 4 (9), à paraître.
- [2] C. Hort, A. Martin-Dominguez, C. Rabut, et H. Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2^{ème} partie : Les cinétiques de croissance cristalline. *Tribune de l'eau*, **1995**, 48, 31-46.
- [3] M. M. Reddy et G. H. Nancollas, The crystallization of calcium carbonate. I. Isotopic Exchange and Kinetics. *Journal of colloid and interface Science*, **1971**, 36, 166-172.
- [4] M. Zidoune, *Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques. Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, **1996**.
- [5] A. Khalil, P. Sassi, C. Colin, C. Gabrielli, M. Keddou, R. Rosset, Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz. *C. R. Acad. Sci.*, **1992**, 314 (Série II), 145-149.
- [6] H. Roques, *Contribution à l'étude statique et cinétique du système H₂O-CO₂-CaCO₃*, Thèse d'Etat, Toulouse, **1964**.
- [7] H. Roques, *Chemical water treatment: principles and practice*. VCH publisher, Ltd.UK. **1996**.
- [8] P. Cabrol, *Contribution à l'étude du concrétionnement carbonaté des grottes du sud de la France, Morphologie, Genèse, Diagenèse*, Thèse de 3^{ème} cycle, Montpellier, France. **1978**.
- [9] T. Ogino, T. Suzuki et K. Sawada, The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water, *Geochim. Cosmochimica Acta*, **1987**, 51, 2757-2767.
- [10] H. Elfil, *Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud de la Tunisie : Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage*, Thèse de Doctorat (N° 507) INSA de Toulouse – France ; **1999**.
- [11] F. A. Andersen et L. Brecevic, Infrared Spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate, *Acta Chemica Scandinavica*, **1991**, 45, 1018-1024.
- [12] J. Aizenberg, G. Lambert, L. Addadi et S. Weiner, Stabilization of amorphous calcium carbonate by specialized macromolecules in biological and synthetic precipitates, *Adv. Mater.*, **1996**, 8 (3), 222-226,
- [13] I. W. Duedall et D. E. Buckley, Calcium carbonate monohydrate in sea water, *Nat. Phys. Sci.*, **1971**, 234, 39-40.
- [14] N. Gache, *Rôle des formes hydratées du carbonate de calcium dans la rupture de l'état métastable des solutions sursaturées*, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, **1998**.
- [15] H. Pauly, "Ikaite", a new mineral from greenland, *Artic*, **1963**, 16, 263-264.

- [16] L. Brecevic et A. E. Nielsen, Solubility of Calcium carbonate Hexahydrate, *Acta Chemica Scandinavica*, **1993**, 47, 668-673.
- [17] H. Elfil et H. Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 10^{ème} Partie : Etude de la signification physique de la Droite Limite de la Précipitation. *Tribune de l'eau*, **1999**, 51 (599), 29-57.
- [18] L. N. Plummer et E. Busenberg, The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O, *Geochim. Cosmochimica Acta*, **1982**, 46, 1011-1040.
- [19] L. Brecevic et A. E. Nielsen, Solubility of Amorphous Calcium carbonate, *J. Crystal. Growth*, **1989**, 98, 504-510.
- [20] D. Kralj et L. Brecevic, Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate, *Colloids Surf. A*, **1995**, 96, 287-293.
- [21] J. L. Bischoff, J. A. Fitzpatrick et R. J. Rosenbuer, The solubility and stabilization of Ikaite (CaCO₃,6H₂O) from 0 to 25 °C: Environmental and paleoclimatic implications for thinolite Tufa, *J. geol.*, **1993**, 101, 21-33.

