

**SOCIÉTÉ  
GÉOGRAPHIQUE  
DE  
LIÈGE**

**Bulletin**

N° 9

9<sup>e</sup> Année — Décembre 1973



Publié avec l'aide financière du  
Ministère de l'Éducation nationale et de la Culture française

## La dissolution du carbonate de calcium

### Essai de mise au point

par Camille Michel Ek

Sommaire. — Aperçu sur les aspects statique et cinétique du problème.

A. Les équilibres en dissolution. — *Faible solubilité du  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau pure. Action de  $\text{CO}_2$  dont la dissolution dans l'eau amène la libération d'ions  $\text{H}^+$ . Equilibre global de la dissolution et calcul des équilibres partiels. En présence d'une quantité suffisante de  $\text{CO}_2$ , augmentation de la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau lorsque la température baisse. Diminution de la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  en l'absence de phase gazeuse. Action d'acides autres que  $\text{CO}_2$ .  $\text{MgCO}_3$  est beaucoup plus soluble que  $\text{CaCO}_3$ , mais  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  est très probablement beaucoup moins soluble. Influence des ions étrangers.*

B. La cinétique de la dissolution. — *Il est fréquent que le système eau-anhydride carbonique-carbonate ne soit pas en équilibre. Recherche du mécanisme de la dissolution et analyse des différents stades. La vitesse de dissolution augmente fortement avec l'agitation du milieu, augmente aussi quand le pH diminue. La dolomite se dissout plus lentement ; les sels étrangers non homoïoniques accélèrent la dissolution, surtout du fait des cations, et particulièrement lorsque ceux-ci forment des « complexes », ce qui est en particulier le cas du magnésium.*

### INTRODUCTION

Les mécanismes physiques et chimiques de la dissolution des carbonates ont donné lieu, ces derniers temps, à une abondante moisson de résultats de la part des chimistes. Ceux-ci ont apporté des vues toutes nouvelles sur la façon dont se déroulent les réactions élémentaires, sur leurs vitesses respectives, sur leur complexité. L'existence de « complexes », l'influence des ions étrangers, les caractères de la diffusion ont été étudiés ou ré-étudiés. Les valeurs des constantes chimiques ont été améliorées, les courbes d'équilibre corrigées. Mais les chimistes n'ont évidemment pas exploité toutes les conséquences de leurs travaux dans des eaux naturelles, et ils n'ont pas toujours fait ressortir avec assez de vigueur les faits nouveaux importants pour les géologues et les géographes.

Le présent travail présente une synthèse des connaissances chimiques de la dissolution des carbonates. Cette synthèse est faite en vue de l'étude des eaux naturelles et met l'accent sur les phénomènes qui se déroulent dans des conditions naturelles.

Nous pensons que, par le rassemblement de nombreuses données quantitatives éparses dans la littérature chimique (constantes, courbes d'équilibre...), cette mise au point pourra être utile aux géologues ou géographes s'engageant dans ce champ d'investigation.

Les développements les plus récents n'ont pas pu être tous considérés ; parmi eux, nous citerons en particulier, pour les travaux de langue française, le travail de A. Girou (1970) sur la cinétique de la précipitation des carbonates de calcium, et, en anglais, l'ouvrage de J. Thraykill (1970) sur la géochimie des eaux des calcaires.

## I. — LES ÉQUILIBRES DE DISSOLUTION

### A. — DANS L'EAU PURE, EXEMPTÉ DE CO<sub>2</sub>.

Le carbonate de calcium est peu soluble dans l'eau pure. A 16° C, il se dissout à raison de 13,1 mg/l (Gmelin, 1961, p. 928).

La réaction de dissolution :



est régie par le produit de solubilité

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] = L_c \quad (2)$$

(où les concentrations molaires des corps dissous sont figurées entre crochets et où « c » représente la calcite).

Si l'on tient compte des coefficients d'activité (voir par exemple H. Schoeller, 1962, p. 261), l'équation s'écrira (en représentant entre parenthèses les activités) (1) :

$$(\text{Ca}^{++}) (\text{CO}_3^{--}) = \mathcal{L}_c \quad (3)$$

La solubilité dans l'eau dépourvue de CO<sub>2</sub> augmente légèrement avec la température ; cela avait déjà été mesuré par T. Schlösing (1872), à qui les chiffres suivants sont empruntés : 10 mg CaCO<sub>3</sub>/l à 8,7° C ; 13,1 mg à 16° C ; 14,3 mg à 25° C.

En outre, la solubilité varie avec la variété de carbonate de calcium envisagée : le Landolt-Börnstein (5<sup>e</sup> éd., 2. Ergänzungband) donne les chiffres suivants (en mg/kg de solution) :

(1) Les coefficients d'activité varient avec la force ionique de la solution et la température ; dans une solution infiniment diluée, les coefficients d'activité sont égaux à 1. Dans le texte, les concentrations sont toujours indiquées entre crochets, les activités entre parenthèses.

	25° C	50° C
Calcite . . . . .	14,33	15,04
CaCO <sub>3</sub> amorphe . . . . .	14,45	15,15
Aragonite . . . . .	15,28	16,16

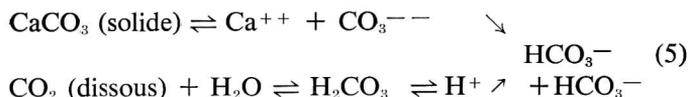
Si, au point de vue quantitatif, la solubilité du carbonate de calcium est très minime dans l'eau pure, elle présente cependant une importance fondamentale dans la suite des réactions entre le carbonate et une eau contenant des produits acides ; l'ion carbonate réagit en effet avec l'ion hydrogène des acides pour former du bicarbonate :



et c'est cette réaction qui, en consommant  $\text{CO}_3^{--}$ , provoque une nouvelle mise en solution du  $\text{CaCO}_3$  pour rétablir le produit  $L_c$  de l'équation (2).

#### B. — DISSOLUTION EN PRÉSENCE DE $\text{CO}_2$ .

Le  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau provoque notamment la formation d'ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}^+$  ; ces ions  $\text{H}^+$  réagissent avec les ions  $\text{CO}_3^{--}$  du calcaire conformément à l'équation (4) ; nous empruntons à D. Smith et D. Mead (1962) l'expression schématique suivante du phénomène :

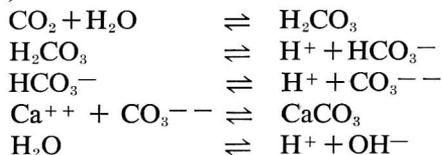


D'autres produits que l'anhydride carbonique dissous fournissent des ions  $\text{H}^+$  ; mais la nette prédominance sous notre climat de l'action du  $\text{CO}_2$  semble confirmée par les travaux de D. Smith et D. Mead (*op. cit.*) ; l'intervention d'autres acides sera envisagée plus loin.

On schématise généralement comme suit la réaction globale de dissolution du  $\text{CaCO}_3$  par le  $\text{CO}_2$  :



On peut décomposer cette réaction en une série de réactions partielles (voir par exemple F. Trombe, 1952 et 1961 et D. Smith et D. Mead, 1962) :



Ces vues idéales demandent pourtant, dans une analyse plus poussée, à être précisées et quelque peu modifiées, comme on va le voir.

1. *La dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau.* — L'attaque du calcaire par l'anhydride carbonique implique évidemment la mise en solution préalable de celui-ci. Cette dissolution se fait suivant la loi de Henry (2) :

$$P_{\text{CO}_2} = D [\text{CO}_2] \quad (7)$$

où  $P_{\text{CO}_2}$  représente la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse et D un coefficient (3).

Si on exprime P en atmosphères et [CO<sub>2</sub>] en moles/l, D vaut environ 19 à 10° C et 26 à 20° C.

On sait que la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est en moyenne de 0,0003 atm. Ceci amènerait, à 18° C, une concentration dans l'eau de l'ordre de 0,7 mg/l.

Mais la pression partielle de CO<sub>2</sub> augmente notablement dans le sol, du fait de la respiration des végétaux et des micro-organismes, comme l'ont montré C. Adams et A. Swinnerton (1937).

Elle peut monter couramment à 0,01 et, plus rarement, à 0,1 atm. (F. Trombe, 1952, A. Bögli, 1956 et 1960 ; H. Schoeller, 1962 ; H. Roques, 1962). Il est aisé de calculer (fig. 1) qu'il y a alors dans l'eau respectivement 23 et 230 mg CO<sub>2</sub>/l.

La production du CO<sub>2</sub> par les végétaux et par les micro-organismes végétaux et animaux est en général la plus forte vers 20 cm de profondeur ; mais la pression partielle maxima s'observe souvent plusieurs dm plus bas, du fait du dégagement de CO<sub>2</sub> par la surface du sol (H. Schoeller, 1962), tandis que le CO<sub>2</sub> se trouvant dans les zones plus profondes a tendance à s'y accumuler par densité.

Le coefficient D est établi pour une eau pure ; cependant, pour les teneurs en sels généralement rencontrées dans les terrains calcaires, le coefficient ne demande en pratique pas de correction (H. Roques, 1964) ; il pourrait n'en être pas de même dans des cas extrêmes (eaux marines, etc.).

2. *Hydratation du CO<sub>2</sub>.* — Le CO<sub>2</sub> s'hydrate dans l'eau et on écrit généralement :



(2) Vu les faibles pressions de CO<sub>2</sub> envisagées ici, nous négligerons le coefficient d'activité en phase gazeuse : il faudrait en effet écrire  $A \cdot P_{\text{CO}_2} = D (\text{CO}_2)$ , où A est le coefficient d'activité du gaz et (CO<sub>2</sub>) l'activité du CO<sub>2</sub> dissous. Aux pressions partielles ici envisagées, inférieures à 0,1 atm, l'erreur consécutive reste inférieure à 0,3 ‰ (H. Roques, 1962 a, p. 13).

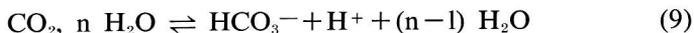
(3) On peut appeler  $\frac{1}{D}$  le coefficient de dissolution.

Cependant, comme  $\text{H}_2\text{CO}_3$  n'a jamais pu être isolé au-dessus de  $-10^\circ\text{C}$ , et que l'accord n'est pas général sur la nature de l'hydrate — ou des hydrates — formé, nous écrirons avec H. Roques (1962 a et b), à qui l'essentiel de ce qui suit est emprunté :



ce qui ne préjuge pas de l'état d'hydratation, et n'entraîne pas de complication d'écriture pour la suite des réactions.

3. *Dissociation des solutions aqueuses de  $\text{CO}_2$* . — L'hydrate formé par le  $\text{CO}_2$  se dissocie en ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{--}$  :



En présence de calcaire, une réaction s'opère ici, que l'on peut écrire, en considérant les ions  $\text{CO}_3^{--}$  provenant de la mise en solution du carbonate :



On remarquera dès lors que les ions  $\text{HCO}_3^-$  proviennent indistinctement de la dissociation de l'hydrate et de la réaction du carbonate avec les ions  $\text{H}^+$  libérés par cette dissociation.

4. *Dissociation du carbonate de calcium*. — Si des ions carbonates sont formés par la dissociation de  $\text{HCO}_3^-$  (10), il s'en forme d'autre part, comme il vient d'être dit, par mise en solution du carbonate de calcium :

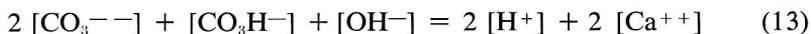


Cette dissolution se fait faiblement dans l'eau pure, on l'a vu plus haut ; toutefois la présence, en plus, d'ions  $\text{H}^+$  capables de réagir avec les  $\text{CO}_3^{--}$ , suivant (11) provoque évidemment une mise en solution supplémentaire de  $\text{CaCO}_3$ .

5. *Dissociation de l'eau*. — L'eau n'est pas un milieu passif au sein duquel se déroulent les réactions chimiques ; elle participe aux réactions en fournissant des ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  :



L'ensemble des réactions (7) à (12) est lié, à l'équilibre, par la condition de neutralité électrique de la solution.



Mais chacune des réactions partielles est aussi soumise à des conditions d'équilibre que nous passerons brièvement en revue.

## C. — CONSTANTES DE DISSOCIATION.

Lorsque du  $\text{CO}_2$  diffuse dans l'eau, une partie s'hydrate (8) et se dissocie suivant les relations (9) et (10).

L'hydratation et les deux dissociations sont régies par les équilibres suivants :

$$\frac{(\text{CO}_2, n \text{ H}_2\text{O})}{(\text{CO}_2)} = 10^{-\text{pk}_0} \quad (14)$$

$$\frac{(\text{HCO}_3^-) (\text{H}^+)}{(\text{CO}_2)} = 10^{-\text{pk}_1} \quad (15)$$

$$\frac{(\text{CO}_3^{--}) (\text{H}^+)}{(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-\text{pk}_2} \quad (16)$$

La relation (15) est préférée par H. Roques (1962 a) à l'écriture classique  $\frac{(\text{HCO}_3^-) (\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)}$  qui d'après lui suppose implicitement que tout le  $\text{CO}_2$  est hydraté (4).

Dans le même ouvrage, à la suite d'une revue de la littérature, il est retenu pour  $\text{pK}_0$  les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{à } 0^\circ \text{ C} & \text{pK}_0 = 2,99 \\ \text{à } 25^\circ \text{ C} & \text{pK}_0 = 2,91 \end{array}$$

d'où on tirera

$$\begin{array}{ll} \text{à } 0^\circ \text{ C} & 10^{-\text{pk}_0} = 1,03 \cdot 10^{-3} \\ \text{à } 25^\circ \text{ C} & 10^{-\text{pk}_0} = 1,24 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

Pour  $\text{pK}_1$ , on dispose de chiffres obtenus tout récemment (H. Roques, 1964) dans des conditions expérimentales très proches de celles rencontrées dans la nature :

$$\begin{array}{ll} \text{à } 10^\circ \text{ C} & \text{pK}_1 = 6,547 \\ \text{à } 15^\circ \text{ C} & \text{pK}_1 = 6,500 \end{array}$$

ce qui permet de calculer :

$$\begin{array}{ll} \text{à } 10^\circ \text{ C} & 10^{-\text{pk}_1} = 2,84 \cdot 10^{-7} \\ \text{à } 15^\circ \text{ C} & 10^{-\text{pk}_1} = 3,16 \cdot 10^{-7} \end{array}$$

---

(4) Sans vouloir prendre parti en ce domaine, nous noterons simplement que, d'après l'auteur cité, les  $\text{pK}$  obtenus à partir de (15) sont bien définis et que le choix au dénominateur de  $(\text{CO}_2)$  — d'ailleurs égal ici à  $[\text{CO}_2]$  puisqu'il s'agit de molécules — facilite le passage à la seule grandeur mesurable physiquement avec grande précision :  $\text{P}_{\text{CO}_2}$ .

Le même travail donne pour  $pK_2$  les valeurs obtenues par Maronny :

$$\begin{array}{ll} \text{à } 0^\circ \text{ C} & pK_2 = 10,625 \\ \text{à } 10^\circ \text{ C} & pK_2 = 10,49 \end{array}$$

d'où :

$$\begin{array}{ll} \text{à } 0^\circ \text{ C} & 10^{-pK_2} = 2,37 \cdot 10^{-11} \\ \text{à } 10^\circ \text{ C} & 10^{-pK_2} = 3,24 \cdot 10^{-11} \end{array}$$

Les valeurs de  $pK_0$ ,  $pK_1$ ,  $pK_2$  que nous venons de considérer entraînent deux conséquences importantes pour la suite des calculs.

La première concerne  $pK_0$  : celui-ci montre que près de 99,9 % du  $\text{CO}_2$  présent dans l'eau s'y trouve simplement physiquement dissous. Comme ces 99,9% obéissent pratiquement à la loi de Henry (voir plus haut), on peut considérer avec une approximation très suffisante que cette loi régit la concentration globale du  $\text{CO}_2$  présent dans l'eau, et que  $P_{\text{CO}_2}$  dans la phase gazeuse détermine directement dans l'eau pure  $[\text{CO}_2]$  total par le seul intermédiaire du coefficient de dissolution  $\frac{1}{D}$  (fig. 1).

La seconde implication des valeurs des constantes est la valeur très faible de la seconde dissociation (de l'ordre de  $10^{-11}$ ) devant la première (de l'ordre de  $10^{-7}$ ) ; la concentration en ions  $\text{CO}_3^{--}$  est pratiquement négligeable, dans l'eau pure, devant celle en  $\text{HCO}_3^-$  ; une telle approximation entraîne aux pH voisins de 7 une erreur inférieure à 0,1 % sur la somme des ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{--}$ .

Si l'on met en présence du système  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  envisagé jusqu'ici du carbonate de calcium, celui-ci pourra fournir, comme l'indique la relation (1), des ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{CO}_3^{--}$ .

La mise en solution du carbonate est limitée par son produit de solubilité :

$$\mathcal{L} = (\text{Ca}^{++}) (\text{CO}_3^{--}) \quad (17) \quad (5)$$

Ce produit est en fait difficile à définir avec très grande précision puisque la solubilité varie avec la dimension des cristaux. D'autre part, on sait que le carbonate de calcium peut se présenter sous plusieurs formes cristallographiques : calcite, aragonite, vaterite, hexahydrate. Nous

(5) En fait, comme il y a d'autre part en solution des ions  $\text{HCO}_3^-$  et des ions  $\text{OH}^-$ , trois produits de solubilité sont théoriquement à envisager (H. ROQUES, 1964) :

$$\mathcal{L} = (\text{Ca}^{++}) (\text{CO}_3^{--}) \quad \mathcal{B} = (\text{Ca}^{++}) (\text{HCO}_3^-)^2 \quad \mathcal{H} = (\text{Ca}^{++}) (\text{OH}^-)^2$$

Mais seul est évidemment à considérer le premier des trois produits atteint par le système étudié. Or,  $\mathcal{B}$  et  $\mathcal{H}$  ne peuvent être plus petits que  $\mathcal{L}$  (et donc constituer un facteur limitant) qu'à des pH respectivement très bas et très élevés, et en particulier beaucoup plus bas et beaucoup plus hauts que la gamme des pH des solutions analysées dans le présent travail. C'est pourquoi nous ne prendrons pas ces produits de solubilité en considération.

ne considérerons ici que la calcite et l'aragonite qui sont les variétés les plus fréquentes ; encore dans les roches qui constituent la phase solide en présence du système  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  la calcite est-elle presque seule représentée de façon importante. Dans le cadre du présent travail, ce n'est donc pas lors de la dissolution, mais seulement lors de la précipitation du sel que les autres variétés minéralogiques peuvent se présenter.

Les chiffres donnés ci-dessous ont été expérimentalement établis par H. Roques (1964) sur des fractions minérales de granularité comprise entre 0,25 et 0,50 mm ; ces grains de dimension assez respectables conviennent mieux, en vue de nos recherches sur la dissolution, que les poudres finement broyées qui ont souvent été utilisées par les chercheurs précédents. Nous renvoyons à l'ouvrage cité pour la revue des travaux antérieurs, et nous retenons avec lui (p. 327) les valeurs suivantes :

pour la calcite,	à 10° C	$\mathcal{L}_c = 3,45 \cdot 10^{-9}$
	à 15° C	$\mathcal{L}_c = 3,2 \cdot 10^{-9}$
pour l'aragonite,	à 10° C	$\mathcal{L}_a = 5,65 \cdot 10^{-9}$
	à 15° C	$\mathcal{L}_a = 5,3 \cdot 10^{-9}$

Quant à l'équilibre de dissociation de l'eau :

$$10^{-\text{pK}_w} = (\text{H}^+) (\text{OH}^-) \quad (18)$$

il est déterminé par la constante connue :

à 24° C	$\text{pK}_w = 14,00$
à 10° C	$\text{pK}_w = 14,53$

d'où :

à 24° C	$10^{-\text{pK}_w} = 10^{-14}$
à 10° C	$10^{-\text{pK}_w} = 2,95 \cdot 10^{-15}$

Dans une eau pure, le  $\text{pK}_w$  augmente donc quand la température diminue, et le  $\text{pH} = 1/2 \text{pK}$  également ; d'après les chiffres donnés ici le  $\text{pH}$  serait, à 10° C, de  $14,53/2$  soit 7,26 (H. Schoeller, 1962, propose 7,24). Mais les eaux souterraines, on le verra, ne sont jamais pures, et point souvent neutres.

Les constantes de dissociation et de solubilité ont été exprimées ici en fonction des activités, pour donner une base théorique plus précise au travail ; il est cependant inutile de donner ici des tableaux des forces ioniques et des abaques des coefficients d'activité : ces données sont rassemblées dans des ouvrages spécialisés, parmi lesquels les travaux de G. Frear et J. Johnston (1929) et de H. Roques (1962 a et b ; 1964).

D. — L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE  $P_{CO_2}$ ; COURBES DE SOLUBILITÉ DU  $CaCO_3$ .

1. *Influence de la température sur la solubilité du  $CaCO_3$  dans l'eau pure*

La solubilité du  $CaCO_3$  augmente, dans l'eau exempte de  $CO_2$ , avec la température.

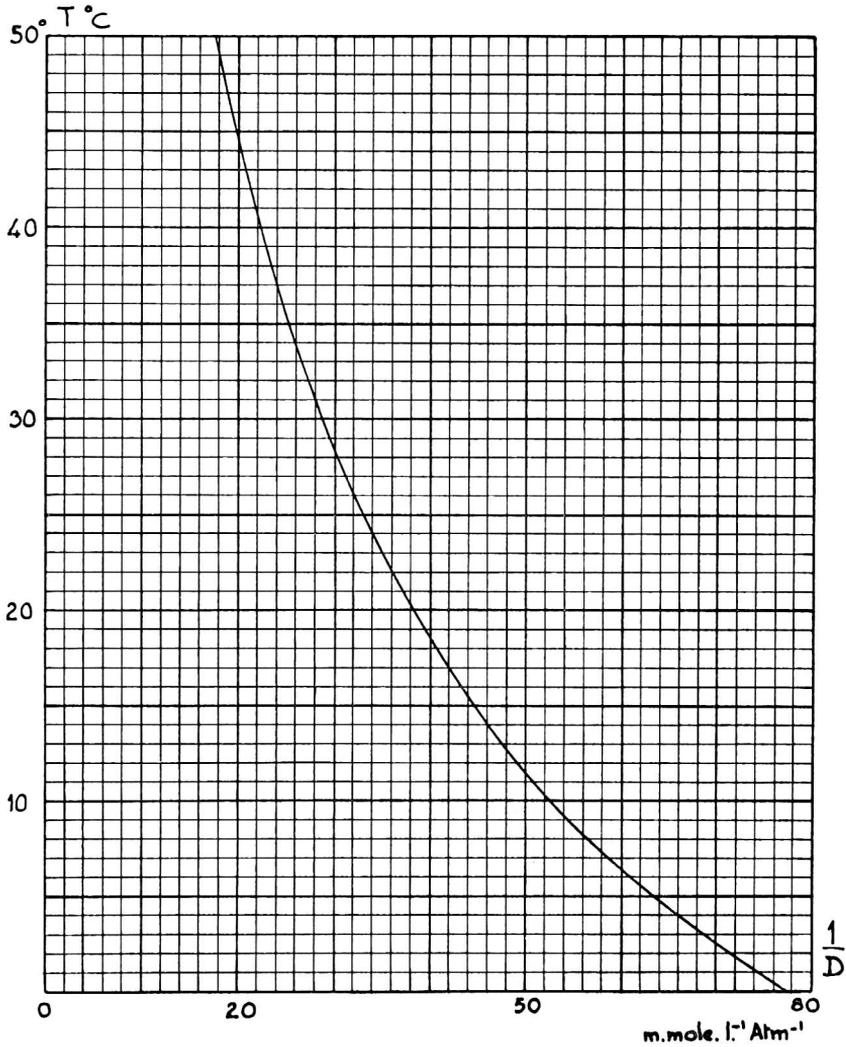


FIG. 1. — Coefficient de dissolution  $\frac{1}{D}$  du  $CO_2$  dans l'eau (H. Roques, 1962 a).

Les chiffres suivants, extraits de données collectées par O. Lehmann (1932), montrent que les différences de solubilité sont assez modestes aux températures ordinaires :

à 8,7° C	10 mg CaCO <sub>3</sub> /kg solution.	
à 16° C	13	»
à 25° C	14	»
à 100° C	20	»

## 2. Variations de la solubilité du CaCO<sub>3</sub> en présence de CO<sub>2</sub>

En présence de CO<sub>2</sub>, la solubilité du CaCO<sub>3</sub> est directement influencée par la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau. Celle-ci diminue lorsque la température croît ; lorsque l'eau est en équilibre avec P<sub>co<sub>2</sub></sub> de l'air, le coefficient D de la relation (7) varie comme l'indique la figure 1.

On voit que le coefficient de dissolution varie du simple au double entre 18 et 0° C.

Nous avons calculé les quantités de CO<sub>2</sub> en solution correspondant à certaines valeurs de P<sub>co<sub>2</sub></sub> à 0°, 10° et 20° C.

CO<sub>2</sub> dissous en mg/l, aux températures de :

P <sub>co<sub>2</sub></sub> atm	0° C	10° C	20° C
10 <sup>-4</sup>	0,34	0,23	0,17
3.10 <sup>-4</sup>	1,02	0,69	0,51
10 <sup>-3</sup>	3,40	2,31	1,69
10 <sup>-2</sup>	33,9	23,1	16,9
10 <sup>-1</sup>	339	231	169

Ces chiffres sont très proches des valeurs présentées par F. Trombe (1952). Ils concernent des solutions à la pression normale (P = 760 mm de mercure). Lorsque la pression est différente, la correction est égale

au rapport  $\frac{P \text{ observée}}{P \text{ normale}}$ .

La solubilité du carbonate de calcium en présence d'anhydride carbonique à des teneurs diverses a été l'objet de très nombreux travaux. On en trouvera la revue dans G. Frear et J. Johnston (1929) pour les travaux anciens, dans H. Roques (1964) pour les plus récents.

Dans les recherches karstiques, le diagramme de Tillmans (1932) est de très loin celui qui a été jusqu'ici le plus utilisé. Il a été amélioré par divers auteurs (en particulier par Zehender, Stumm et Fischer, 1956 ; voir A. Bögli, 1964 a).

Ce diagramme (fig. 2) offre deux avantages pratiques appréciables : il est construit en fonction du pH, grandeur assez aisément accessible, et il couvre tous les types d'eau rencontrés couramment dans les recherches karstiques. Mais il a été déterminé expérimentalement à 17° C, et toutes les autres courbes sont extrapolées par calcul.

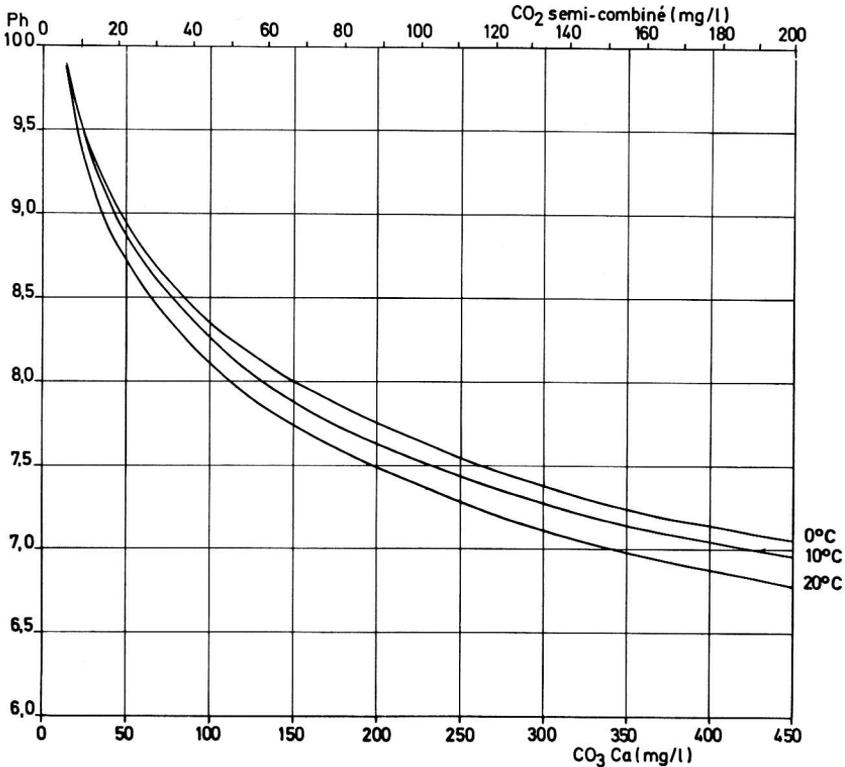


FIG. 2. — Variations du pH d'équilibre en fonction de  $[CaCO_3]$  d'après J. Tillmans (1932).

On trouvera une détermination expérimentale des variations du pH en fonction de  $[CaCO_3]$  à la température de 10° C (très proche de la température moyenne des grottes de Belgique) dans R.G. Picknett (1964).

La relation entre  $P_{CO_2}$  et  $CaCO_3$  dissous a été d'autre part entièrement redéterminée expérimentalement par H. Roques (1964) pour les températures de 10 et 15° C, pour la calcite et l'aragonite.

Les diagrammes obtenus sont représentés aux figures 3 et 4.

La courbe de la solubilité du carbonate de calcium passe par un minimum vers pH 10 (M. Schmitt et C. Schmitt, 1954). Nous n'avons

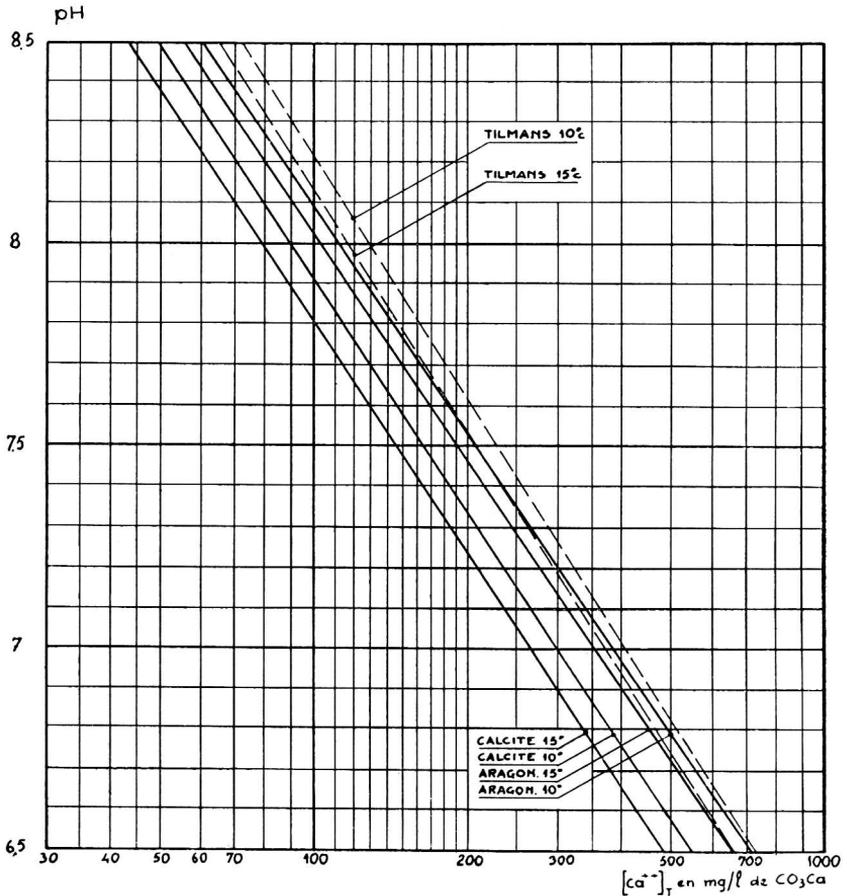


FIG. 3. — Relation pH d'équilibre- $[Ca^{++}]$  pour la calcite et l'aragonite (H. Roques, 1964).

jamais observé dans les eaux naturelles étudiées ici de pH si élevé ; pratiquement dans nos analyses, le pH ne dépasse guère 8. Il est aisé, dans ce cas, de calculer d'après H. Roques (1963 a) la relation, pour une teneur déterminée en calcaire dissous, entre pH et  $[CO_2]$  : à  $pH < 8,3$ , la teneur en ions  $CO_3^{--}$  est négligeable devant la teneur en  $HCO_3^-$  ; de la relation (11) on peut alors tirer que :

$$[HCO_3^-] \simeq 2 [Ca^{++}] \quad (19)$$

tandis que de (15) il vient :

$$(HCO_3^-) = 10^{pH - pK_1} (CO_2)$$

et  $(CO_2) = 10^{pK_1 - pH} (HCO_3^-)$

or  $(HCO_3^-) = [HCO_3^-] f_1 = 2 [Ca^{++}] f_1$

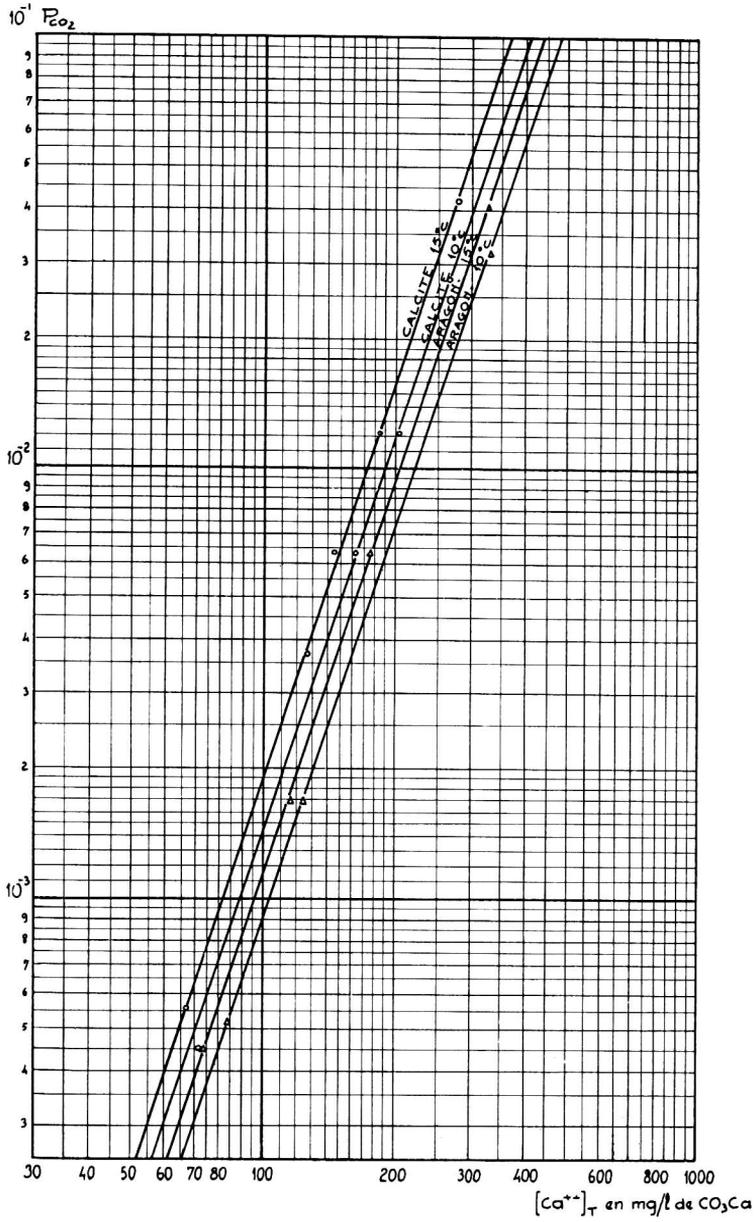


FIG. 4.

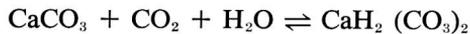
où  $f_1$  est le coefficient d'activité de  $\text{HCO}_3^-$  (tables dans H. Roques, 1962 a) ; on peut dès lors écrire :

$$(\text{CO}_2) = 2 [\text{Ca}^{++}] \cdot f_1 \cdot 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}} \quad (20)$$

Tant que  $P_{\text{CO}_2}$  ne dépasse pas 0,1 atm, l'erreur relative entraînée en confondant  $(\text{CO}_2)$  et  $[\text{CO}_2]$  est inférieure à 0,02 % et on pourra, à cette erreur près, définir la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'eau en fonction de la concentration en ions  $\text{Ca}^{++}$  et du pH :

$$[\text{CO}_2] = 2 [\text{Ca}^{++}] \cdot f_1 \cdot 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}} \quad (21)$$

La figure 4 suppose évidemment, comme tous les raisonnements qui précèdent, que la solution étudiée reste en contact avec l'air à  $P_{\text{CO}_2}$  considérée jusqu'à ce que l'équilibre final soit atteint. La relation (6) :



montre en effet que le  $\text{CO}_2$  est consommé en même temps que les molécules de  $\text{CaCO}_3$ . L'équilibre ne peut donc être atteint que si du  $\text{CO}_2$  est fourni par la phase gazeuse au fur et à mesure qu'il est consommé dans la phase liquide : l'atmosphère constitue alors une source de  $\text{CO}_2$  à pression partielle de  $\text{CO}_2$  constante.

Une fois l'équilibre atteint, il sera alors passé dans l'eau le  $\text{CO}_2$  nécessaire à la réaction (6), soit une molécule par molécule de  $\text{CaCO}_3$  dissoute, plus la quantité de  $\text{CO}_2$  que l'eau peut dissoudre physiquement d'après la loi de Henry ; ce  $\text{CO}_2$  libre est donc dans l'eau en quantité indépendante de la teneur en  $\text{CaCO}_3$  dissous (du moins pour les teneurs en  $\text{CaCO}_3$  non exagérément élevées). Le  $\text{CO}_2$  libre forme en quelque sorte un tampon (D. Smith et D. Mead, 1962) empêchant la réaction (6) de se faire en sens inverse.

#### E. — SOLUBILITÉ DU $\text{CaCO}_3$ EN L'ABSENCE D'AIR.

Si la solution est coupée du contact de l'air avant que l'équilibre prévu par la figure 4 soit atteint, la réaction sera limitée à une dissolution moindre. Bien que tous les cas intermédiaires soient possibles, nous n'envisagerons ici que le cas extrême où l'eau, après s'être mise en équilibre selon la loi de Henry (7) avec une atmosphère déterminée, perd tout contact avec cette atmosphère au moment où elle arrive sur un substrat calcaire ; on imagine fort bien l'exemple d'un ruisseau qui, arrivant sur un substratum calcaire, s'y perd sous terre dans des fissures entièrement remplies d'eau. Le  $\text{CO}_2$  consommé par la dissolution n'est alors plus remplacé ; au lieu d'une source à  $P_{\text{CO}_2}$  constante, on se trouve disposer d'une *quantité* donnée de  $\text{CO}_2$ .

Le calcul de la quantité de  $\text{CaCO}_3$  qui peut être dissous dans ces conditions a été fait par D. Smith et D. Mead (1962) ; c'est à eux qu'est empruntée la figure 5, qui montre clairement qu'en l'absence de phase gazeuse le déficit de dissolution est grand par rapport à la solubilité considérée au paragraphe D ci-dessus.

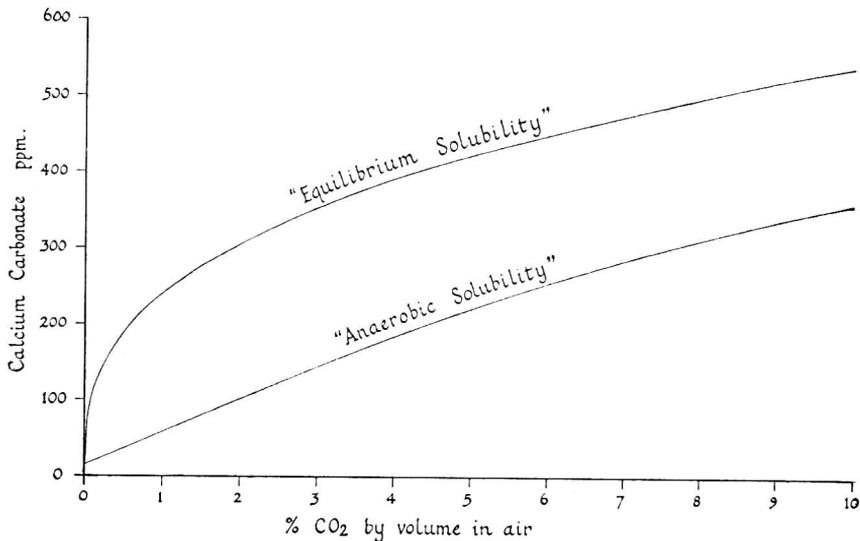


FIG. 5. — Comparaison des quantités de  $\text{CaCO}_3$  dissoutes à  $10^\circ \text{C}$  à  $P_{\text{CO}_2}$  constante d'une part, et en l'absence de phase gazeuse durant la dissolution, d'autre part. (D. Smith et D. Mead, 1962, p. 193).

On peut expliciter le processus de consommation du  $\text{CO}_2$  en représentant le comportement d'une solution, équilibrée initialement à une  $P_{\text{CO}_2}$  donnée, suivant qu'elle est laissée ou non au contact d'une phase gazeuse pendant que s'établit l'équilibre de dissolution. C'est ce qu'ont fait (fig. 6 et 7) H. Holland *et al.* (1964), qui semblent par ailleurs ignorer le travail de Smith et Mead.

Une eau en équilibre avec une  $P_{\text{CO}_2}$  de  $10^{-2}$ , par exemple, et qui, en présence de la phase gazeuse dissoudrait ainsi environ 180 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$  à  $25^\circ \text{C}$ , n'en peut plus dissoudre, en l'absence de phase gazeuse, que 35 ; on se souvient que dans l'eau pure exempte de  $\text{CO}_2$ , à cette température, 15 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$  peuvent déjà être dissous.

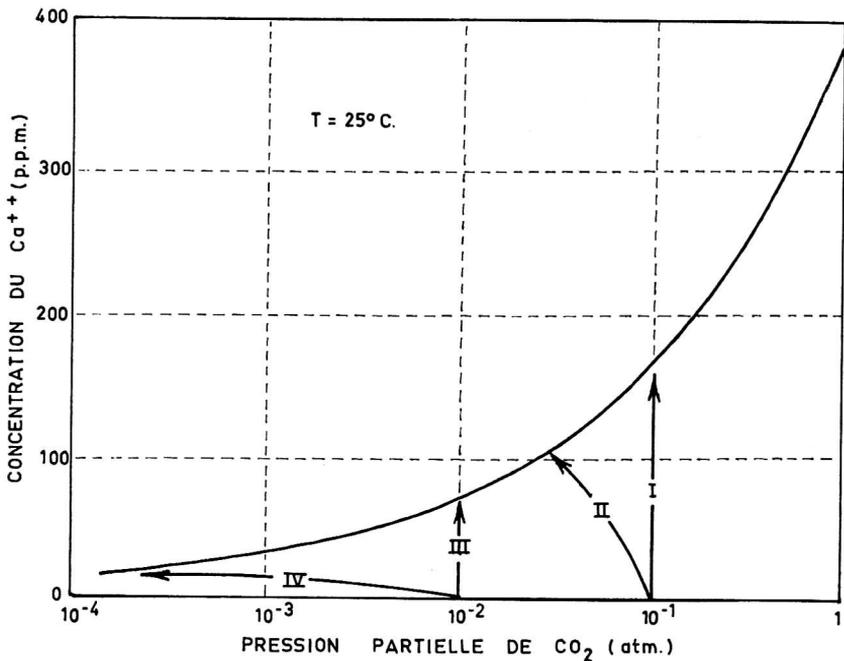


FIG. 6. — Changement de composition d'une eau contenant du  $\text{CO}_2$ , durant la mise en équilibre avec de la calcite, à  $25^\circ\text{C}$ , en présence et en l'absence de phase gazeuse. Les courbes I et II décrivent le comportement d'une solution mise au départ en équilibre avec une  $P_{\text{CO}_2}$  de  $10^{-2}$  atm; les courbes III et IV sont relatives à une solution en équilibre au départ avec une  $P_{\text{CO}_2}$  de  $10^{-2}$  atm (H. Holland, T. Kirsipu, J. Huebner et U. Oxburgh, 1964).

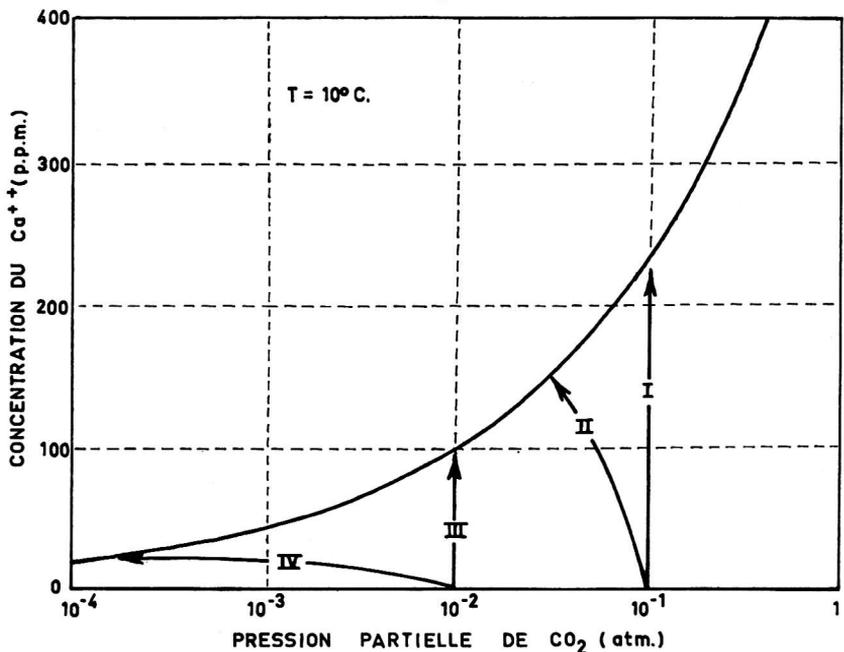


FIG. 7. — Changement de composition d'une eau contenant du  $\text{CO}_2$ , durant la mise en équilibre avec de la calcite, en présence et en l'absence d'une phase gazeuse. Courbe d'équilibre à  $10^\circ\text{C}$ . Même légende que la fig. 6 (extrait du même ouvrage).

F. — ACTION D'ACIDES AUTRES QUE  $\text{CO}_2$ .

La dissolution du  $\text{CaCO}_3$  peut être assurée par des réactifs très divers autres que le  $\text{CO}_2$ .

1. *Acides inorganiques.* — L'acide nitrique est produit en assez grande abondance dans les sols par l'oxydation (généralement d'origine organique) de l'ammoniaque (H. Schoeller, 1962) ; il est susceptible de provoquer dans le sol de notables dissolutions de calcaire ; mais on ne retrouve généralement dans l'eau du *sous-sol* que de très faibles quantités de  $\text{NO}_3^-$  ; ceci est probablement dû à l'absorption des nitrates par la végétation (*op cit.*, p. 339). L'acide sulfurique n'est qu'exceptionnellement présent en teneurs importantes ; il peut pourtant être produit par exemple par l'oxydation de sulfures tels que la pyrite ; le R.P. G. Leclercqs (communication orale) estime que dans certains cas particuliers un matériel très pyriteux pourrait donner lieu à des dissolutions notables (voir à ce sujet G. Cosyns, 1907).

2. *Acides organiques.* — Les acides organiques sont produits par les végétaux et libérés à la mort de ceux-ci, au fur et à mesure de la décomposition bactérienne des matières végétales. La plupart des auteurs s'y réfèrent comme à une cause possible de dissolution du calcaire ; certains même y voient un facteur important (H. Bamber, 1951 ; H. Schoeller, 1962). Cependant, D. Smith et D. Mead (1962), par une étude du rapport  $\text{CO}_2/\text{Ca}^{++}$  dans les eaux souterraines, ont donné un sérieux appui à l'opinion que la plus grande part du calcium en solution provient sous nos climats de l'attaque par le gaz carbonique. R. Souchez (1963) arrive à la même conclusion et nos propres mesures le confirment.

Nous n'avons pas trouvé de données *numériques* sur l'intervention des acides autres que le  $\text{CO}_2$  ; il semble que, d'une manière générale, celle-ci soit modérée ; ceci ne concerne évidemment pas le  $\text{CO}_2$  d'origine organique sur l'importance duquel l'accent a été mis plus haut.

G. — COMPARAISON DE LA SOLUBILITÉ DE  $\text{CaCO}_3$  AVEC CELLES DE  $\text{MgCO}_3$  ET DE  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

Les roches dont la dissolution fournit aux eaux les ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{CO}_3^{--}$  y introduisent souvent aussi une proportion non négligeable d'ions  $\text{Mg}^{++}$  ; cette proportion devient très importante dans le cas où ce sont des dolomies qui sont attaquées. Il est donc nécessaire de faire brièvement le point, par comparaison, des connaissances sur la solubilité de  $\text{MgCO}_3$  et celle de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

1.  *$\text{MgCO}_3$ .* — Le carbonate de magnésium existe sous forme de giobertite ( $\text{MgCO}_3$ ) ou sous forme de carbonates hydratés dont le mieux connu

est la nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). W. Kline (1929) a montré que pour des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  comprises entre 1 atmosphère et  $4 \cdot 10^{-4}$ , la forme minéralogique se formant à saturation est la nesquehonite tandis que pour des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  inférieures, c'est la brucite :  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Le produit de solubilité de la nesquehonite a été redéterminé par H. Roques (1964) :  $4,5 \cdot 10^{-5}$  à  $10^\circ \text{C}$  (donc beaucoup plus élevé que celui de la calcite :  $3,45 \cdot 10^{-9}$ ).

D'après le même auteur, 40 % du magnésium dissous seraient en fait à l'état de « complexes » : molécules non engagées dans un réseau cristallin mais non ionisées (6).

La courbe de solubilité de la nesquehonite est donnée à la figure 8.

2.  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . — La solubilité de la dolomite est encore très mal connue ; F. Trombe (1952) la donne pour beaucoup moins soluble que  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MgCO}_3$  séparés, et explique le fait par la diminution de solubilité liée à la présence d'un ion commun. L'auteur russe Yanat'Eva, cité par H. Schoeller (1962), donne la dolomite pour plus soluble que la calcite à  $25^\circ \text{C}$  et pour des pressions de  $\text{CO}_2$  de l'ordre de  $10^{-3}$ .

J. Barnes et W. Back (1963) estiment au contraire :

$$\mathcal{L}_d = (\text{Ca}^{++}) \cdot (\text{Mg}^{++}) \cdot (\text{CO}_3^{--})^2 = 2 \cdot 10^{-17} \text{ ou } 3 \cdot 10^{-17}$$

ce qui serait de l'ordre de grandeur de la moitié du produit de solubilité de la calcite (7).

La comparaison des produits de solubilité de la calcite et de la nesquehonite montre qu'il peut entrer dans l'eau beaucoup plus d'ions Mg que d'ions Ca ; pourtant des analyses de Murray et de Dietrich, citées par H. Schoeller (1952) montrent que lorsque dans la roche le rapport Mg/Ca est proche de 1, ce même rapport dans l'eau est compris entre 0,97 et 0,18.

Nous reviendrons dans le paragraphe suivant sur la cause probable du manque de cohérence des données concernant la solubilité de la dolomite.

#### H. — INFLUENCE D'IONS ÉTRANGERS SUR LA SOLUBILITÉ DES CARBONATES.

On sait qu'en général la solubilité d'un sel augmente lorsqu'on ajoute à la solution un autre sel n'ayant pas d'ion commun avec lui, et diminue au contraire lorsqu'on ajoute un sel homoïonique. Ainsi, la solu-

(6) Ce sens, d'après H. ROQUES, aurait été donné au mot « complexe » par I. GREENWALD (1941, *Journ. of Biol. Chem.*, 141, 789).

(7) R. GARRELS *et al* (1960) donnent un chiffre très différent :  $4,7 \cdot 10^{-22}$  à  $12^\circ \text{C}$ ; les autres résultats de la littérature récente sont compris entre ces extrêmes.

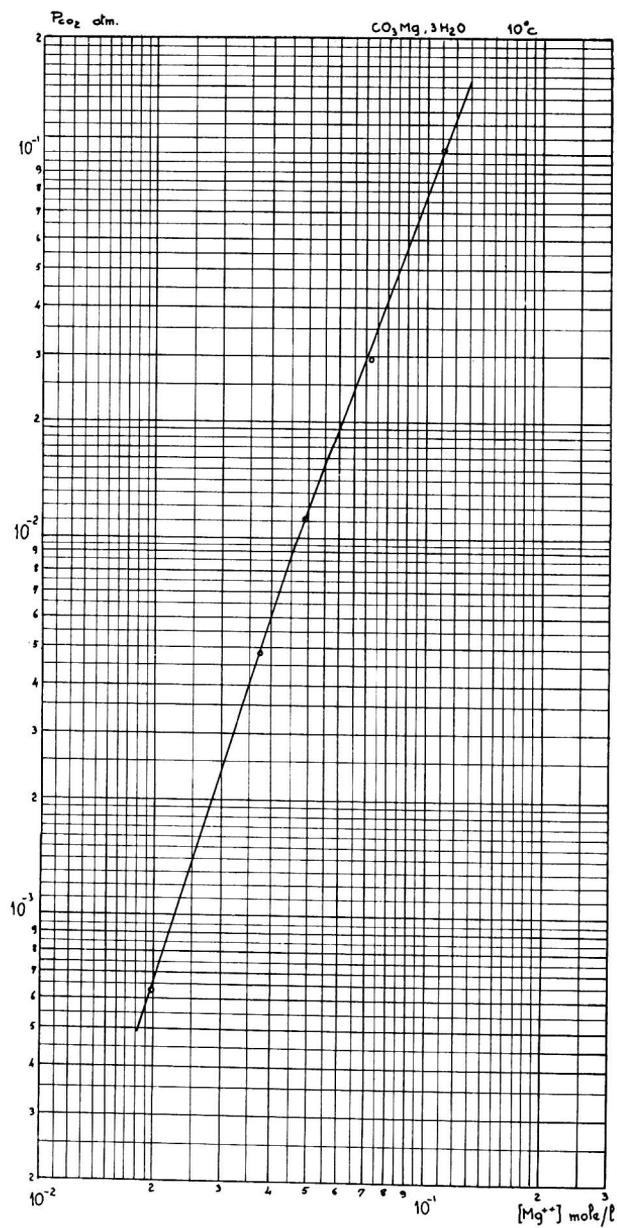


FIG. 8.

bilité du  $\text{CaCO}_3$  et celle du  $\text{MgCO}_3$  sont fortement augmentées par la présence de  $\text{NaCl}$  (G. Frear and J. Johnston, 1929 ; H. Schoeller, 1962). Au contraire, la présence de  $\text{CaSO}_4$  diminue la solubilité du  $\text{CaCO}_3$ . Nous avons calculé, d'après des analyses de G. Frear et J. Johnston (1929, p. 2090) que dans le cas d'une solution à 25° C, saturée à la fois en  $\text{CaSO}_4$  et  $\text{CaCO}_3$ , la solubilité de ce dernier diminue de 25 % sous une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 0,216 atm.

L'accroissement de solubilité observé dans le cas de sels non homogéniques peut dépasser largement l'accroissement prévu par les calculs. C'est ainsi que H. Roques (1964), ayant additionné à des solutions de bicarbonate de calcium divers sels étrangers en concentrations très variables, fait les observations suivantes (nous n'extrayons de son tableau qu'une partie des expériences réalisées) :

Sel étranger	Concentration du sel étranger (milli- moles/l)	Accroissement de la solubilité $\text{CaCO}_3$ observée (en %)	Accroissement de la solubilité $\text{CaCO}_3$ calculée (en %)
$\text{CaCl}_2$	0,3	100	2,5
KCl	150	84	34
NaCl	20	35	16
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,02	39	0,25

La différence entre l'observation et le calcul (d'après la variation de la force ionique de la solution) est due d'après H. Roques à l'action de « complexes » (*sensu* Greenwald). On voit que cette action revêt une très grande importance dans la solubilité.

De tous les cations étrangers présents dans les eaux contenant du bicarbonate de calcium, le magnésium est très généralement de loin le plus important. En l'ajoutant, sous forme de  $\text{MgCl}_2$ , à des eaux bicarbonatées, H. Roques obtient le diagramme de solubilité représenté à la figure 9. On voit par exemple, qu'à pH 7,5, la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  passe de 164 mg/l à 195 par addition de 24 mg/l de Mg, sous forme de  $\text{MgCl}_2$ .

Cette forte augmentation montre que des faibles teneurs en certains sels étrangers peuvent augmenter nettement la solubilité des carbonates, pour autant que les cations des sels ajoutés soient susceptibles de former des « complexes » du type  $\text{MeCO}_3$  ou  $\text{MeHCO}_3^+$ . C'est sans doute dans bien des cas l'explication de la sursaturation apparente de l'eau en bicarbonate ; c'est probablement là aussi qu'il faut chercher la cause des

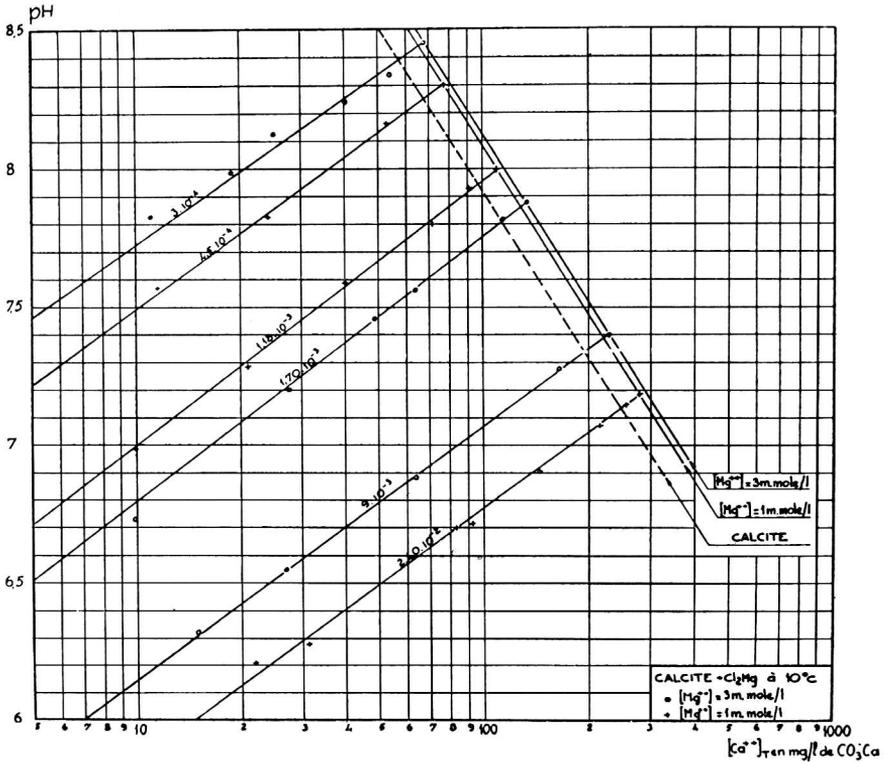


FIG. 9. — Augmentation de solubilité du  $CaCO_3$  par addition de  $MgCl_2$  (H. Roques, 1964).

désaccords sur le produit de solubilité de la dolomite : les résultats de Barnes et Back par exemple, cités au paragraphe précédent, sont en effet tirés de mesures prises dans des eaux naturelles ; les ions étrangers présents ne sont pas cités et la formation éventuelle de « complexes » (*sensu* Greenwald) non plus. G. Picknett (1964, p. 57) a noté que si de faibles quantités de Mg accroissent la solubilité de  $CaCO_3$  pour une teneur en  $CO_2$  donnée, une forte quantité de Mg diminue au contraire la solubilité du carbonate de calcium.

## II. — LA CINÉTIQUE DE LA DISSOLUTION

Il est fréquent dans la nature qu'une eau traverse une zone calcaire puis la quitte sans que l'équilibre de dissolution du  $CaCO_3$  ait été atteint. Considérons d'autre part le parcours-type d'un ruisseau en terrain calcaire : à la source, l'eau se trouve mise au contact de l'atmosphère libre et coule — parfois sur une distance très minime — jusqu'à un point

d'engouffrement où elle s'enfonce, souvent en conduite forcée, donc sans plus de contact avec l'air, au sein du massif calcaire ; après un certain temps l'eau arrive dans des cavités karstiques, pour ressortir ensuite à l'air libre ; à chacun de ces changements de milieu correspond une modification des conditions d'équilibre de la solution de carbonate ; celle-ci n'a souvent pas le temps d'atteindre les équilibres successivement imposés. L'étude statique du système est donc insuffisante : il est indispensable de tenir compte de l'aspect cinétique des phénomènes (8).

#### A. — LES « PHASES » DE A. BÖGLI.

On peut, d'après A. Bögli (1960), diviser en quatre « phases » le processus de la dissolution du calcaire. La première est la transformation de la molécule de carbonate de calcium en ses ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{CO}_3^{--}$  ; dans la deuxième « phase », l'ion  $\text{CO}_3^{--}$  s'associe à l'hydrogène de l'acide carbonique présent dans l'eau ; une troisième voit réagir avec l'eau le  $\text{CO}_2$  physiquement dissous ; dans la quatrième « phase » enfin, le  $\text{CO}_2$  de l'air diffuse dans l'eau. Chacune de ces « phases » provoque une chaîne de réactions embrassant les « phases » précédentes, et entraîne ainsi une nouvelle dissolution de calcaire.

Les réactions se succéderaient donc, d'après Bögli, de la façon suivante :

- a) du carbonate de calcium se dissout dans l'eau, sans intervention du  $\text{CO}_2$  (fig. 10a) ;
- b) au cours d'une seconde « phase », des ions  $\text{CO}_3^{--}$  libérés se combinent à des ions  $\text{H}^+$  provenant de l'ionisation de l'acide carbonique (fig. 10b) ; cette réaction fait disparaître une grande partie du  $\text{CO}_3^{--}$  car :  $10^{-pK_2} = 2,37.10^{-11}$  à  $10^\circ \text{C}$  ; la dissolution du carbonate de calcium recommence alors ;
- c) le  $\text{CO}_2$  physiquement dissous s'ionise à son tour (fig. 10c). La formation d'ions  $\text{H}^+$  provoque une remise en marche des phases b et a ;
- d) le  $\text{CO}_2$  physiquement dissous dans l'eau s'épuisant, un déséquilibre s'établit avec l'atmosphère et du  $\text{CO}_2$  diffuse de l'air dans l'eau (fig. 10d). Ceci rompt à nouveau les équilibres et provoque une nouvelle dissolution du calcaire.

Les 4 « phases » de la dissolution se déroulent d'après A. Bögli à des vitesses très différentes : les deux premières se déroulent très rapidement et l'équilibre s'établit en moins d'une seconde ; la troisième est plus lente et demanderait un temps de l'ordre de l'heure ; la quatrième

---

(8) Nous ne traiterons pas ici des effets de l'évaporation de la solution : celle-ci mène exclusivement à des précipitations alors que cette étude est essentiellement tournée vers le problème de la dissolution.

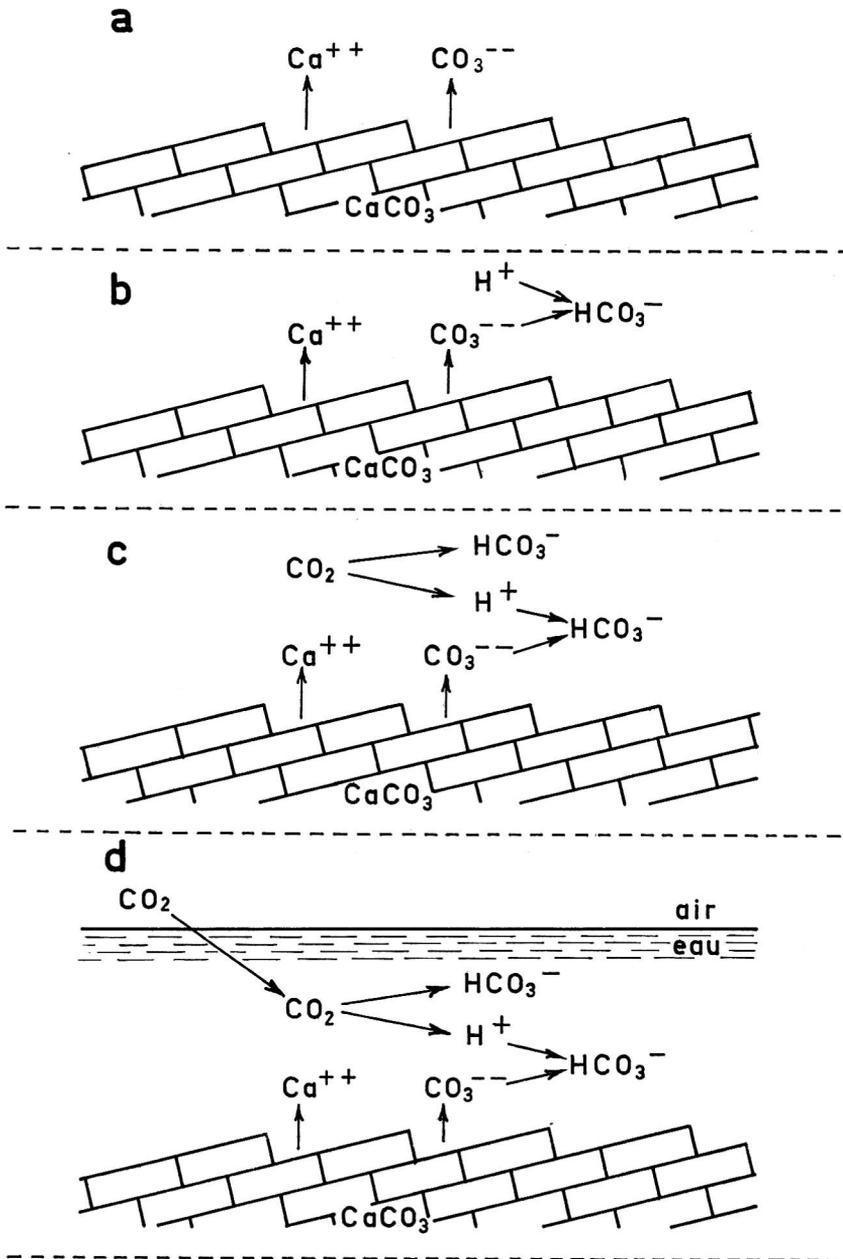


FIG. 10. — D'après A. BÖGLI, 1960 : les quatre phases de la dissolution du calcaire.

« phase » se réalise très lentement, et demande un ou plusieurs jours ; la quantité de carbonate dissoute par seconde serait alors de l'ordre du millième ou du cent-millième de ce qui est dissous dans la première « phase ». Ces caractères ont été résumés par A. Bögli dans un schéma reproduit à la figure 11.

### B. — LES « CHAÎNES » DE H. ROQUES.

Considérant les modifications des équilibres du système  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{MeCO}_3$ , H. Roques (1964) montre que l'évolution globale du système procède d'une série de réajustements d'équilibre de plusieurs systèmes partiels qu'il présente comme suit :

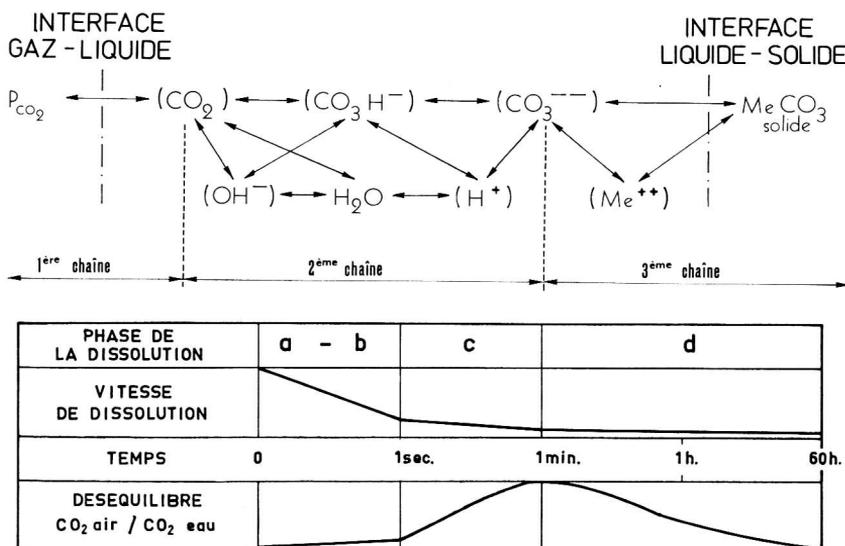


FIG. 11. — D'après A. BÖGLI, 1960 : schéma du processus de dissolution du calcaire.

La première chaîne concerne les échanges de  $\text{CO}_2$  entre les phases liquide et gazeuse. La deuxième est le domaine des réactions chimiques au sein de la solution. La troisième, à l'interface solide-liquide, est le domaine de la dissolution et de la précipitation du carbonate.

Toute modification d'équilibre au sein d'une des chaînes entraîne le réajustement de l'ensemble du système. Et, comme l'équilibre du système procède de celui de chacun des systèmes partiels, la question principale est de savoir quel est dans des conditions déterminées le chaînon qui réagira avec le plus de lenteur : c'est lui qui déterminera la vitesse de la réaction globale. Les réponses apportées par H. Roques ne concernent évidemment que certaines situations précises, mais ce sont les résultats les plus détaillés et les plus récents de la littérature dans le domaine qui

nous préoccupe et les points communs sont nombreux entre les évolutions expérimentées par cet auteur et les évolutions naturelles des eaux.

Aussi reprendra-t-on très brièvement ici, pour chacune des trois « chaînes » considérées, l'essentiel des conclusions de sa thèse.

1. *La première chaîne.* — La vitesse d'échange du  $\text{CO}_2$  entre les phases liquide et gazeuse dépend du rapport entre l'interface et le volume de solution et aussi du degré d'agitation de celle-ci. Si la solution est très violemment agitée, la relation  $P_{\text{CO}_2} \simeq D \cdot (\text{CO}_2)$  s'établit très rapidement, et presque à chaque moment de la réaction. Si le liquide est au contraire immobile, le temps de mise en équilibre dépend de la vitesse de diffusion du  $\text{CO}_2$ .

Dans une étude expérimentale d'une solution s'écoulant goutte à goutte, comme font souvent les eaux qui forment les concrétions dans les grottes, H. Roques montre notamment que :

- durant la formation des gouttes, la vitesse d'échange du  $\text{CO}_2$  entre les gouttes et une atmosphère moins riche en  $\text{CO}_2$  est d'autant plus grande que la période de formation des gouttes est plus courte (et donc la turbulence de formation grande) ;
- mais la quantité de  $\text{CO}_2$  échangée durant la période de formation de la goutte représente 90 % de la différence de  $P_{\text{CO}_2}$  entre le liquide et l'atmosphère lorsque la période de formation est de 3 ou 4 heures ;
- le départ de  $\text{CO}_2$  de la goutte continue mais à un taux régulièrement décroissant durant toute la chute de celle-ci ; par exemple, une goutte d'eau bicarbonatée originellement en équilibre avec une atmosphère où  $P_{\text{CO}_2} = 3 \cdot 10^{-4}$  perd pour une période de formation et chute de 15 sec :

38 % de son  $\text{CO}_2$  après 10 cm de chute ;

56 % de son  $\text{CO}_2$  après 100 cm ;

pour une période de formation et chute de 4 min :

54 % de son  $\text{CO}_2$  après 10 cm ;

70 % de son  $\text{CO}_2$  après 100 cm ;

pour une période de formation et chute de 30 min :

73 % de son  $\text{CO}_2$  après 10 cm ;

82 % de son  $\text{CO}_2$  après 100 cm.

Dans un autre groupe d'expériences, portant cette fois sur des volumes de solution immobiles, H. Roques observe que l'équilibre de la première chaîne s'atteint, dans les couches superficielles du liquide, en quelques minutes au moins et un jour au plus, tandis que, à quelques centimètres seulement de profondeur, le temps de réponse peut exiger 8 à 10 jours.

2. *La deuxième chaîne.* — C'est exclusivement au sein de la phase liquide que se déroulent les réactions chimiques qui constituent la deuxième chaîne ; seuls y participent  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et les produits de la combinaison et des ionisations de ces deux constituants.

Cette deuxième chaîne est mise en marche par une variation de  $[\text{CO}_2]$  provenant de la première chaîne ; à son tour, en faisant varier  $[\text{CO}_3^{--}]$  la deuxième chaîne déclenche la réaction de la phase solide de la troisième chaîne ; mais on supposera que la variation de  $[\text{CO}_2]$  est instantanée et que la troisième chaîne ne répond pas, c'est-à-dire que, si l'eau n'est pas saturée, il n'y a pas de phase solide en présence ou, si la sursaturation se réalise, qu'elle le fait sans que s'amorce de précipitation.

Dans de telles conditions, la concentration en ions  $[\text{H}^+]$  est liée de façon bi-univoque à l'évolution générale du système.

H. Roques exprime donc en pH les variations de  $P_{\text{CO}_2}$  introduites et calcule le temps de réponse. Si l'on suppose qu'à partir d'un pH déterminé, on provoque dans la solution une variation de pH égale à 0,5 unité pH en plus ou en moins, le temps de réponse est d'autant plus long que le pH correspondant au nouvel équilibre est élevé. Ainsi, si l'on considère comme temps de réaction celui qui est nécessaire pour que le système ait parcouru 90 % de l'évolution qui lui est imposée, le temps de réponse est :

- à pH voisin de 6, de l'ordre de 1 minute ;
- à pH voisin de 8, de l'ordre de 5 minutes ;
- à pH voisin de 9, de l'ordre de 1 heure.

On voit ainsi que si, en général, cette chaîne est plus rapide que la première, il est des cas par contre, aux pH élevés, où elle peut répondre plus lentement que la première.

3. *La troisième chaîne.* — Le passage de la phase solide aux ions en solution n'est pas symétrique de la réaction inverse : la précipitation ; en effet, tandis que les phénomènes de dissolution concernent généralement des particules solides énormes par rapport aux dimensions des ions, la précipitation commence au contraire par donner des particules solides de dimensions minuscules.

Les expériences de H. Roques portant sur des réactions de précipitation montrent l'existence dans la zone de sursaturation de la calcite (fig. 12), de deux secteurs distincts : l'un, A—B, où le carbonate précipite immédiatement, l'autre, C, où le liquide peut rester sursaturé un certain temps avant que s'amorce la précipitation.

Dans les conditions des expériences, l'équilibre de la première chaîne était réalisé très rapidement par un barbotage énergique de  $\text{CO}_2$  dans l'eau ; cette chaîne ainsi ne présentait pas d'inertie à l'évolution du

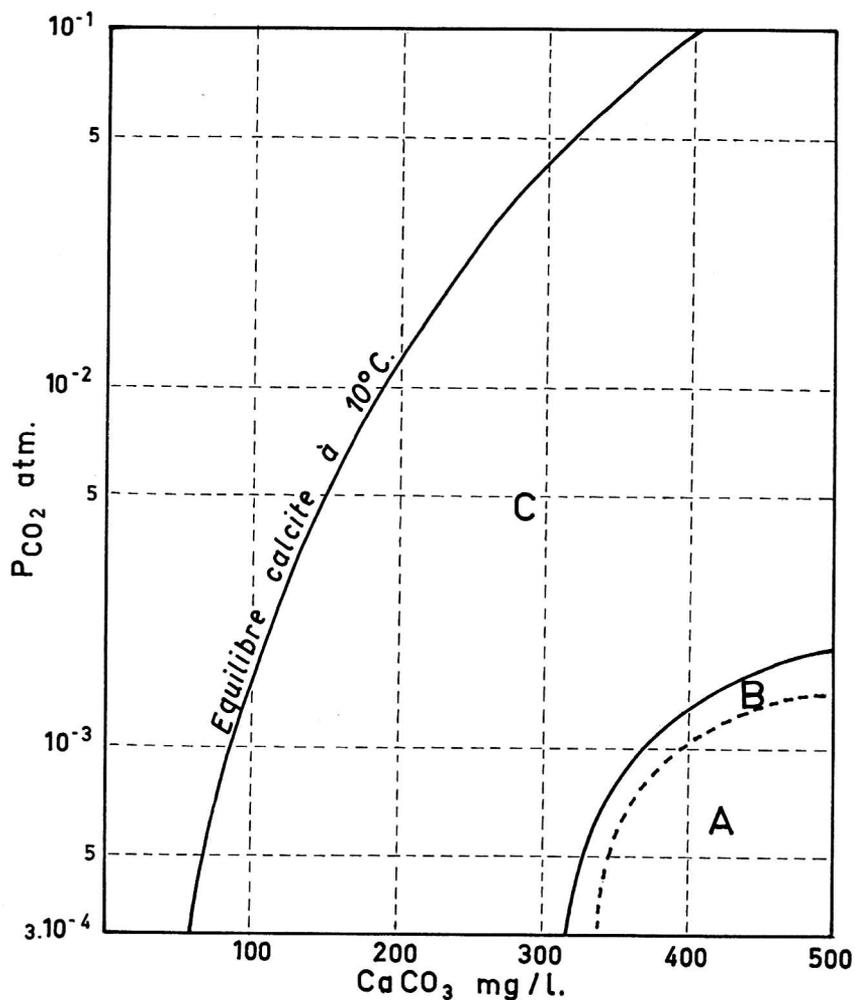


FIG. 12. — Secteur de métastabilité du  $CaCO_3$  (sous forme de calcite ou de vaterite), C, et secteur de précipitation immédiate (sous forme de vaterite, A, ou de calcite, B). D'après H. Roques, 1964.

système. Pour des points situés dans le secteur A—B, la troisième chaîne se révéla à peu près aussi rapide (A), ou un peu plus lente (B) que la deuxième ; le  $CaCO_3$  précipitait, dès le début de la réaction, à raison de 40 à 80 mg/l/heure et davantage (A), ou de 20 à 40 mg/l/heure (B).

Les solutions dont le point représentatif est dans le secteur C précipitent beaucoup plus lentement, et seulement après un temps plus ou moins long constituant le « palier de germination ». La troisième chaîne est alors beaucoup plus lente à réagir (dans le sens  $Ca^{++}$

$\text{CO}_3^{--} \rightarrow \text{CaCO}_3$ ) que les deux autres : 0,1 à 1 mg/l/heure ; l'agitation de l'eau peut accélérer le processus, et porter le taux de précipitation à 10 ou 20 mg/l/heure.

Or, c'est dans la zone C que se situent la quasi-totalité des eaux naturelles sursaturées ; pour elles, *c'est la troisième chaîne qui détermine la vitesse d'évolution du système.*

Les expériences réalisées amènent H. Roques à la conclusion que c'est lorsque la précipitation est plus lente que 120 mg/l/heure que la troisième chaîne prend le contrôle du processus. Or, comme la deuxième chaîne réagit à peu près symétriquement, dans un sens ou dans l'autre, la limite de 120 mg/l/heure est vraisemblablement valable dans les deux sens (précipitation — dissolution). Dans ce cas, on peut admettre que la dissolution est régie par la réaction avec la phase solide lorsque le passage en solution de celle-ci est inférieur à 120 mg/l/heure. Nous ne connaissons pas de cas où une telle vitesse de dissolution serait atteinte et on peut dès lors considérer que *toute dissolution est régie, sous notre climat, par la vitesse de passage en solution du carbonate, pour autant que la vitesse de diffusion du  $\text{CO}_2$  de l'air dans l'eau ne soit pas très faible ou nulle.*

#### C. — INFLUENCE DU MOUVEMENT DE L'EAU SUR LA DISSOLUTION.

Depuis G. Cosyns (1907) jusque C. Kaye (1957), beaucoup d'auteurs ont étudié expérimentalement les effets d'un courant d'acide (généralement fort, et peu dilué) sur des blocs, des plaques, ou des tubes de calcaire. C. Kaye mit spécialement l'accent sur l'influence de l'agitation du solvant, qui augmente notablement son action. P. Weyl (1958), reprenant le problème par quelques expériences puis surtout par le calcul, montre que la vitesse de dissolution du carbonate de calcium est surtout limitée par la *diffusion* des réactifs : dans une eau calme, le  $\text{CO}_2$  diffuse lentement et les ions  $\text{CO}_3^{--}$  aussi ; ils s'accumulent ainsi, l'un près de l'interface liquide-air, l'autre près de l'interface liquide-solide ; c'est ce que montrent également les expériences de H. Roques (voir 2, a et c, *supra*). Weyl montre que plus l'agitation est forte, plus la dissolution est rapide, et ce sans aucune limite supérieure dans le cadre de ses expériences ; c'est la lenteur de la diffusion qui limite la vitesse de dissolution, en établissant des gradients de concentration.

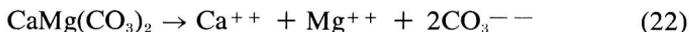
Dans des conduits capillaires (Weyl, 1958), une eau saturée de gaz carbonique ( $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ ) atteint 90 % de sa saturation en  $\text{CaCO}_3$  après avoir parcouru une distance égale à la largeur du capillaire si l'eau circule très lentement et que, par conséquent, la vitesse de dissolution est limitée par la vitesse propre de diffusion des réactifs ; si au contraire l'eau circule plus rapidement, les 90 % de la saturation sont atteints au

bout d'une distance égale à :  $0,57 \frac{\bar{v} \cdot a^2}{D}$ , où  $\bar{v}$  est la vitesse moyenne de la solution,  $a$  le rayon du capillaire,  $D$  une constante de diffusion de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Si, par exemple, l'eau descend librement par gravité le long d'un capillaire vertical de 0,25 mm de rayon,  $l$  sera égal à 1 m. Si le rayon atteint 1 mm, la vitesse augmente fort, la turbulence apparaît et la distance  $l$  augmente très notablement ;  $l$  serait alors, d'après Weyl, de 500 m.

Signalons enfin que dans une étude récente et encore inédite, R. Curl arrive par le calcul à la conclusion que lorsqu'une eau ( $P_{\text{co}_2} = 0,01$  environ) circule au contact du calcaire à une vitesse inférieure à 0,05 cm/sec, la pellicule d'eau située au contact de la phase solide est saturée en bicarbonate ; à des vitesses plus grandes, le coefficient de saturation diminue et à des vitesses dépassant 50 cm/sec, la dissolution est limitée par la vitesse de diffusion de l'acide carbonique vers la surface de contact.

#### D. — LA VITESSE DE DISSOLUTION DE LA DOLOMITE.

Deux expériences effectuées sur de la dolomite ont montré à Weyl (*op. cit.*) que la vitesse de dissolution a une limite supérieure, rapidement atteinte, qui ne peut être dépassée par l'agitation. La comparaison de ce résultat avec les travaux de H. Roques donne à penser que c'est à la lenteur de la réaction



qu'il faut imputer le fait qu'ici ce n'est pas la diffusion ionique au sein du liquide qui est en cause.

#### E. — INFLUENCE DES IONS ÉTRANGERS.

De tous les ions étrangers, Mg est certes le plus important et le plus fréquent. Les expériences de H. Roques (dont nous extrayons dans ce paragraphe l'essentiel des résultats) montrent que le magnésium ralentit la précipitation du carbonate de calcium, provoque l'apparition d'un palier d'induction avant la précipitation et augmente la teneur qui reste en solution à l'équilibre (fig. 13). Les ions  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  ont une action similaire ;  $\text{Mn}^{++}$  et  $\text{K}^+$  ont beaucoup moins d'influence ;  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$  et  $\text{Na}^+$  en ont très peu.

Si, au lieu d'introduire l'ion  $\text{Mg}^{++}$  sous forme de chlorure ou de sulfate, on met dans la solution du  $\text{MgCO}_3$ , la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  est plus rapide, et, à l'équilibre, il reste une teneur moindre en  $\text{Ca}^{++}$  dans la solution ; cela est dû à ce que l'action de Mg comme agent « complexant » (*sensu* Greenwald) et son effet comme sel supplémentaire augmentant la force ionique de la solution), qui tendent à augmenter la

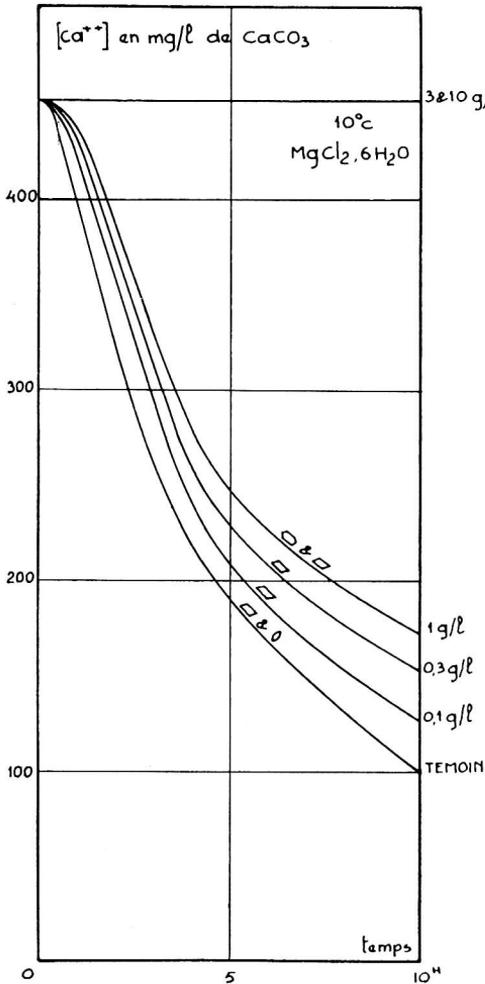


FIG. 13. — Vitesse de précipitation du  $CaCO_3$  (mesurée par la diminution de la teneur en Ca dissous en fonction du temps), en présence de  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  à diverses concentrations. D'après H. Roques, 1964.

solubilité du  $CaCO_3$ , sont ici moins forts que l'action de  $MgCO_3$  comme sel homoïonique, provoquant une diminution de la solubilité du bicarbonate calcique. Mais, à part cela, les anions étrangers, contrairement aux cations, n'ont que des effets très faibles sur la vitesse de réaction.

Cette revue très brève de la cinétique de la dissolution du calcaire met donc en évidence l'importance particulière du magnésium, parmi les ions étrangers au carbonate de calcium. On a vu aussi combien le degré d'agitation du milieu influe sur les vitesses de réaction, et par conséquent sur la possibilité, dans des limites de temps déterminées, d'atteindre l'équilibre de saturation.

Quant à l'étude des équilibres à laquelle était consacrée la première partie de ce chapitre, elle a fourni les relations entre les concentrations des divers constituants et donné ainsi la base nécessaire aux calculs par lesquels on pourra définir les systèmes étudiés à partir de la mesure de certaines données. En particulier, on peut considérer comme acquise, en général, dans les eaux de nos régions, la prédominance du  $\text{CO}_2$  sur les autres acides dans les phénomènes de dissolution ; la pression partielle équilibrante du  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse représente donc un facteur essentiel de la dissolution.

(Laboratoire de Géographie physique et de  
Géologie de l'Université de Liège)

### BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS C.S. and SWINNERTON A.C., 1937 — *The solubility of limestone*, dans *Trans. Amer. Geophys. Un.*, 18, 504-508.
- AKIN G.W. and LAGENWERFF J.V., 1964 a — *Calcium carbonate equilibria in solutions open to air. I. The solubility of calcite in relation to ionic strength*, dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29, 343-352.
- AKIN G.W. and LAGENWERFF J.V., 1964 b — *Calcium carbonate equilibria in solutions open to the air. II. Enhanced solubility of  $\text{CaCO}_3$  in the presence of  $\text{Mg}^{++}$  and  $\text{SO}_4^{--}$* , dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29, 353-360.
- BACK W., 1963 — Voir BARNES I.
- BAMBER H.A., 1951 — *Some factors affecting the solubility of limestone in natural waters*, dans *Cave Science*, 2, 139-161.
- BARNES I. and BACK W., 1963 — *Dolomite solubility in ground water*, dans *U.S. Geol. Survey Prof. Papers*, 475D, D 179-180.
- BÖGLI A., 1956 — *Der Chemismus der Lösungsprozesse und der Einfluss der Gesteinsbeschaffenheit auf die Entwicklung des Karstes*, dans *Report of the Commission on Karst Phenomena, 18th International Geographical Congress*, 7-17.
- BÖGLI A., 1960 — *Kalklösung und Karrenbildung*, dans *Zeitschrift für Geomorphologie*, Supplementband 2, 4-21.
- BÖGLI A., 1964 a — *Mischungskorrosion - Ein Beitrag zum Verkarstungsproblem*, dans *Erdkunde*, 18, 83-92.
- BÖGLI A., 1964 b — *Corrosion par mélange des eaux*, dans *International Journal of Speleology*, 1, 61-70.
- COSYNS G., 1907 — *Essai d'interprétation chimique de l'altération des schistes et des calcaires*, dans *Bulletin de la Société belge de Géologie*, 23, 181-186.
- CURL R.L., 1965 — *Solution kinetics of calcite* (Polycopié, 6 pp. A paraître).
- DELECOUR F., 1968 — Voir EK C.
- EK C. et PISSART A., 1965 — *Dépôt de carbonate de calcium par congélation et teneur en bicarbonate des eaux résiduelles*, dans *C.R. Acad. Sciences Paris*, 260, 929-932.
- EK C., DELECOUR F. et WEISSEN F., 1968 — *Teneur en  $\text{CO}_2$  de l'air de quelques grottes belges. Techniques employées et premiers résultats*, dans *Annales de Spéléologie*, 23, 243-257.
- FREAR G.L. et JOHNSTON J., 1929 — *The solubility of calcium carbonate in certain aqueous solutions at 25°*, dans *Journ. American Chem. Soc.*, 51, 2082-2093.
- GARRELS R.M., THOMPSON M.E. and SIEVER R., 1960 — *Stability of some carbonates at 25 °C and one atmosphere total pressure*, dans *American Journal of Science*, 258, 402-418.
- GIROU A., 1970 — *Etude de la cinétique de la précipitation des carbonates de calcium en phase aqueuse*. Thèse de doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse, 137 pp.
- GMELIN, 1961 — Voir KOTOWSKI A.

- HOLLAND H., KIRSIPU T., HUEBNER J. and OXBURG V., 1964 — *On some aspects of the chemical evolution of cave waters*, dans *Journal of Geology*, 72, 36-67.
- HUEBNER J., 1964 — Voir HOLLAND H.
- JOHNSTON J., 1929 — Voir FREAR G.L.
- KAYE C.A., 1957 — *The effect of solvent motion on limestone solution*, dans *Journal of Geology*, 65, 35-46.
- KIRSIPU T., 1964 — Voir HOLLAND H.
- KLINE W.D., 1929 — *The solubility of magnesium carbonate in water at 25° and pressures of carbon dioxide up to one atmosphere*, dans *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 51, 2093-2097.
- KOTOWSKI A. et al., 1961 — *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8<sup>e</sup> éd., Calcium, Teil B, Lieferung 3, 1568 pp., Weinheim.
- LAGENWERFF J.V., 1964 a — Voir AKIN G.W.
- LAGENWERFF J.V., 1964 b — Voir AKIN G.W.
- LEHMANN O., 1932 — *Die Hydrographie des Karstes*, dans la collection : *Enzyklopädie der Erkunde*, Leipzig et Vienne, 212 pp.
- MEAD D.G., 1962 — Voir SMITH D.I.
- OXBURGH V., 1964 — Voir HOLLAND H.
- PICKNETT R.G., 1964 — *A study of calcite solutions at 10° C*, dans *Transactions of the Cave Research Group of Great Britain*, 7, 1, 39-62.
- PISSART A., 1965 — Voir EK C.
- PITTY A.F., 1966 — *An approach to the study of karst water*, dans *University of Hull, Occasional Papers in Geography*, n° 5, 70 pp.
- ROQUES H., 1961 — *Éléments pour une cinétique des phénomènes karstochimiques*, dans *Annales de Spéléologie*, 16, 329-339.
- ROQUES H., 1962 — *Appareillages pour le dosage de CO<sub>2</sub> dans les mélanges gazeux*, dans *Annales de Spéléologie*, 17, 455-462.
- ROQUES H., 1962 a — *Considérations théoriques sur la chimie des carbonates* (premier mémoire), dans *Annales de Spéléologie*, 17, 11-41.
- ROQUES H., 1962 b — *Considérations théoriques sur la chimie des carbonates* (deuxième mémoire), dans *Annales de Spéléologie*, 17, 241-284.
- ROQUES H., 1963 a — *Sur la répartition du CO<sub>2</sub> dans les Karsts* (deuxième mémoire), dans *Annales de Spéléologie*, 18, 141-184.
- ROQUES H., 1963 b — *Observations physico-chimiques sur les eaux d'alimentation de quelques concrétions*, dans *Annales de Spéléologie*, 18, 377-404.
- ROQUES H., 1964 — *Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carbonique-eau-carbonate*, dans *Annales de Spéléologie*, 19, 255-484.
- ROQUES H., 1967 — *Chimie des carbonates et hydrogéologie karstique*, dans *Mémoires et Documents du Centre de Recherches et Documentation cartographiques et géographiques*, C.N.R.S., nouvelle série, 4, 113-141.
- ROTH W., SCHEEL K. et al., 1931 — *Landolt-Börnstein physikalisch-chemische Tabellen*, 5<sup>e</sup> éd., 2<sup>e</sup> vol. de suppl., 1707 pp., Berlin.
- SCHEEL K., 1931 — Voir ROTH W.
- SCHLÖSING T., 1872 — *Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique*, dans *C.R. Acad. Sc. Paris*, 74, 1555 et 75, 70.
- SCHMITT C., 1954 — Voir SCHMITT M.
- SCHMITT M. et SCHMITT C., 1964 — *Etude du système chaux-carbonate de chaux-gaz carbonique-eau*, dans *C.R. Acad. Sc. Paris*, 238, 338-339.
- SCHOELLER H., 1955 — *Géochimie des Eaux souterraines. Application aux eaux des gisements de pétrole*, dans *Revue de l'Institut français des Pétroles*.
- SCHOELLER H., 1962 — *Les eaux souterraines*, Paris, 642 pp.
- SIEVER R., 1960 — Voir GARRELS R.M.
- SMITH D.I. et MEAD D.G., 1962 — *The solution of limestone, with special reference to Mendip*, dans *Proc. Univ. Bristol Speleological Soc.*, 9, 188-211.
- SOUCHEZ R., 1963 — *Corrosion chimique comparée du grès calcaire sinémurien et du calcaire bajocien de Lorraine belge*, dans *Erkundung*, 17, 228-232.
- SWINNERTON A.C., 1937 — Voir ADAMS C.S.
- THRAILKILL J., 1970 — *Solution geochemistry of the water of limestone terrains*, dans *University of Kentucky, Water Resources Institute, Lexington, Kentucky. Research report n° 19*, 125 pp.

- THOMPSON M.E., 1960 — Voir GARRELS R.M.  
TILLMANS J., 1932 — *Die Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser*, 2<sup>e</sup> éd., Halle, 252 pp.  
TROMBE F., 1952 — *Traité de Spéléologie*, Paris, 376 pp.  
TROMBE F., 1961 — *Sédiments d'origine chimique dans les grottes*, dans *Atti del Symposium Internazionale di Speleologia sui Rimpimenti naturali di grotte*, Como, 1, 11-39.  
WEISSEN F., 1968 — Voir EK C.  
WEYL P.K., 1958 — *The solution kinetics of calcite*, dans *Journal of Geology*, 66, 163-176.  
ZEHENDER, STUMM et FISCHER, 1956 — *Freie Kohlensäure und pH von Wasser*, dans *Schweiz. Ver. von Gas- und Wasserfachmännern*, 11.

## NOTE AJOUTÉE PENDANT L'IMPRESSION

On trouvera des données nouvelles que nous n'avons pu exploiter ici dans une série d'articles récemment publiés à l'occasion d'un Colloque de Karstologie organisé en 1971 par la Commission française des Phénomènes karstiques et animé par M. P. Fénélon.

Nous citons ci-dessous ceux des articles qui sont en relation avec notre sujet.

- STCHOUZKOY-MUXART T., 1971 — *Contribution à l'étude de la solubilité de la calcite dans l'eau en présence d'anhydride carbonique, à 20° C et 30° C.*, dans *Bull. Ass. Géogr. français*, n° 389-390, 215-226.  
GIROU A. et ROQUES H., 1971 — *Etude des cinétiques de précipitation des carbonates de calcium*, dans *Bull. Assoc. Géogr. français*, n° 389-390, 227-233.  
DROGUE C. et PLEGAT R., 1971 — *Température et phénomènes biochimiques dans la dissolution du calcaire*, dans *Bull. Assoc. Géogr. français*, n° 389-390, 235-239.  
RENAULT P., 1971 — *La teneur en anhydride carbonique des atmosphères de grottes*, dans *Bull. Assoc. Géogr. français*, n° 389-390, 241-245.  
NICOD J., 1971 — *Quelques remarques sur la dissolution des dolomies*, dans *Bull. Assoc. Géogr. français*, n° 389-390, 247-261.  
ROUSSET C., 1971 — *Réseaux homogènes et réseaux hétérogènes des karsts du Sud-Est de la France; rôle équilibrant du milieu karstique en matière de dissolution des carbonates*, dans *Bull. Assoc. Géogr. français*, n° 389-390, 263-267.
-