

Université de Liège

INV. : 9623
COTE : TH 0348(A)

Laboratoire de Géologie et Géographie physique

Camille Michel **E K**

Facteurs, Processus et Morphologie karstiques dans les Calcaires paléozoïques de la Belgique

**A CONSULTER
A LA BIBLIOTHEQUE**

PREMIERE PARTIE

**LES EAUX SOUTERRAINES ET SUPERFICIELLES
LEUR ACTION SUR LES CARBONATES**

Université de Liège
**UNITE DE DOCUMENTATION
DES SCIENCES DE LA TERRE**
Esplanade de l'Université B6d
B-4000 LIEGE (BELGIQUE)
Tél. +32-(0)4-366 53 56

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de docteur en sciences
géologiques et minéralogiques.

- 1969 -

038603480

LES CALCAIRES ET LES DOLOMIES PALEOZOIQUES DE LA BELGIQUE



L E G E N D E

- Calcaires et dolomies du DINANTIEN
- Calcaires et dolomies du DEVONIEN moy. et sup.
- Plaine alluviale

D'après la carte géologique au 1/160.000

0 5 10 15 20 25 30 35 40km

P R E L I M I N A I R E S

=====

Quelle est l'importance de la dissolution dans les phénomènes d'érosion des calcaires ? Les cavités karstiques se développent-elles surtout au-dessus ou en dessous du niveau des réserves aquifères des terrains calcaires ? Les phénomènes de dissolution des calcaires sont-ils davantage favorisés par des températures basses ou élevées ?

Ces questions ont reçu jusqu'ici des réponses si diverses - et parfois contradictoires - qu'on ne peut les considérer comme résolues.

En Belgique, ces problèmes n'ont guère été l'objet d'aucune étude d'ensemble depuis un demi-siècle, et plus encore en ce qui concerne les facteurs de la dissolution. C'est ce qui a incité M. le Professeur P. Macar à nous proposer de chercher, dans notre pays, de nouvelles données sur la dissolution des calcaires et sur la formation et le développement des cavités karstiques.

Dans des études de ce genre, on a souvent pris pour point de départ l'évolution géomorphologique de surface de la région étudiée, évolution très généralement mieux connue que l'évolution souterraine, surtout sous l'angle des chronologies relatives.

Nous avons pris une autre base, en grande partie chimique : le déroulement des processus élémentaires de l'attaque des calcaires.

L'originalité des phénomènes karstiques réside dans l'attaque par un solvant naturel - l'eau - d'une roche soluble - par exemple le calcaire ou la dolomie.

Le présent travail envisage donc au départ l'action chimique de l'eau sur les carbonates (Première Partie), puis passe à l'étude des formations géologiques carbonatées en tant

qu'ensembles soumis à la dissolution (Deuxième Partie), et se poursuit par l'étude des cavités karstiques souterraines, en tant qu'elles constituent le résultat le plus caractéristique de l'action de l'eau sur une roche soluble (Troisième Partie).

Les résultats de l'étude des eaux et des roches nous ont fourni des données objectives, souvent exprimées quantitativement, pour l'explication des observations faites sur la morphologie des cavités karstiques.

On ne trouvera donc dans ce travail que peu d'appels à l'hypothèse, même à l'hypothèse de travail. Chacune des trois Parties - chacun des trois volumes - correspond à une étape de la progression vers le but fixé.

Le choix que nous avons fait du plan de recherche défini plus haut, laisse un peu dans l'ombre trois sujets dont nous savons l'importance dans le domaine de l'évolution karstique : la mécanique des roches, l'érosion mécanique et les phénomènes de dépôt.

La mécanique des roches et l'érosion mécanique sont - on le verra - deux facteurs que nous n'avons cependant pas ignorés (1). Toutefois, dans une région où la dynamique des phénomènes karstiques est encore bien peu connue, il nous a paru préférable de nous atteler surtout, en priorité, à ce qui est le plus caractéristique des phénomènes karstiques : les actions de dissolution.

Quant aux phénomènes de remplissage mécanique ou physico-chimique des cavités, nous les avons considérés dans la mesure où ils nous renseignaient sur le creusement. En chaque point en effet, un dépôt dans une cavité karstique ne peut qu'être postérieur à une érosion chimique ou mécanique.

(1) Les actions mécaniques et les actions sédimentologiques dans la spéléogenèse viennent de faire l'objet, en France, de remarquables publications de Ph. Renault (1967, 1968 : cf. bibliographie de la Troisième Partie).

Ici encore nous avons donné le pas à ce qui nous semblait devoir être expliqué en premier lieu : avant les remplissages, le creusement des cavités karstiques.

- La région étudiée -

Dans les formations géologiques qui affleurent en Belgique, les carbonates sont les seuls composés solubles présents en quantités suffisantes pour donner à certaines régions une hydrologie et une morphologie nettement influencées par des phénomènes de dissolution.

Là où ils sont suffisamment prédominants dans les roches, les carbonates se présentent sous forme de craies, de calcaires ou de dolomies.

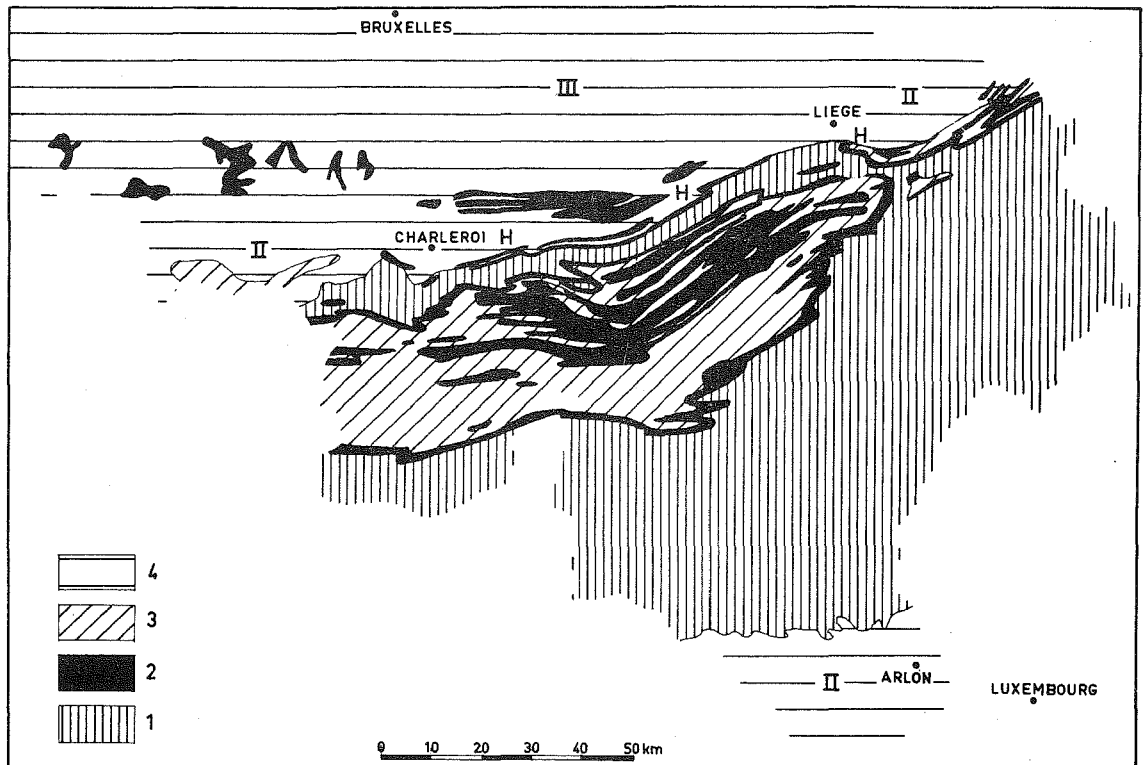
Le travail ici présenté a été effectué exclusivement dans les formations calcaires et dolomitiques du Paléozoïque de la Belgique.

Les craies qui abondent dans notre Crétacé présentent, du fait notamment de leur peu de cohérence, des problèmes très différents. Quant aux calcaires mésozoïques et cénozoïques, sans être négligeables, ils constituent des formations beaucoup moins puissantes et dans leur ensemble beaucoup moins pures que les épaisses formations calcaires et dolomitiques du Paléozoïque.

Dans celui-ci, les calcaires et dolomies du Dévonien moyen et supérieur et du Dinantien constituent de très loin les deux ensembles les plus puissants et affleurant sur les surfaces les plus vastes. Leurs affleurements représentent en effet plus de 1600 km² de superficie. Le périmètre dans lequel on les observe, parmi d'autres formations, enferme une région de plus de 6000 km².

Les calcaires et dolomies du Dévonien moyen et supérieur et du Dinantien affleurent dans le Synclinorium de Dinant, le Synclinal de Namur, le Massif de la Vesdre et dans la Fenêtre de Theux.

LOCALISATION DES FORMATIONS CALCAIRES ET DOLOMITIQUES PALEOZOIQUES DE LA BELGIQUE



L E G E N D E

- 4-Terrains plus récents que les calcaires dinantiens (H: Houiller; II: Mésozoïque; III: Cénozoïque).
- 3-Terrains (non essentiellement calcaires) du Dévonien sup.
- 2-Formations calcaires et dolomitiques du Dévonien sup. et moyen et du Dinantien.
- 1-Terrains (non calcaires) plus anciens que les calcaires du Dévonien moyen.

Ces quatre unités structurales sont situées au Nord du massif ardennais, qui comporte essentiellement des schistes, des phyllades, des grès et des quartzites. C'est de l'Ardenne, qui est plus élevée, que vient une partie importante des eaux qui traversent les régions calcaires étudiées.

Dans ces régions, les calcaires du Dévonien et du Dinantien affleurent parmi d'autres roches, arénacées et pélitiques.

Au Nord de cette zone, on passe aux bas-plateaux limoneux, en faible pente vers le Nord, à substratum essentiellement mésozoïque et cénozoïque.

Au point de vue structural, on peut situer comme suit les quatre unités où se localisent les principales séries calcaires et dolomitiques du Paléozoïque :

1° - Immédiatement au bord nord de l'Ardenne, et appuyé sur elle, s'étend le Synclinorium de Dinant. C'est l'unité structurale dans laquelle toutes les formations carbonatées du Dévonien moyen et supérieur et du Dinantien atteignent leur maximum de puissance : c'est celle aussi où ces formations affleurent sur la plus grande superficie.

2° - Au Nord du Synclinorium de Dinant s'allonge le vaste Synclinal de Namur, séparé du précédent par une étroite bande de formations siluriennes et dévoniennes non calcaires. Dans le Synclinal de Namur comme dans les deux unités suivantes, les épaisseurs des formations calcaires sont moindres que dans le Synclinorium de Dinant.

3° - A l'Est du Synclinal de Namur s'étend le Massif de la Vesdre, plus court et plus étroit.

4° - Enfin, enclavée dans les terrains cambriens et dévoniens inférieurs de l'Ardenne, apparaît, au Sud du Massif de la Vesdre, la Fenêtre de Theux.

Ces quatre unités structurales comportent la totalité des affleurements de calcaires mésodévoniens, néodévoniens et dinantiens de notre pays. Elles s'étendent cependant sur une petite partie du territoire français proche de la frontière (Synclinorium de Dinant) et sur quelques km² en territoire allemand (Massif de la Vesdre). On nous excusera d'avoir employé pour abréger un peu cette énumération l'expression de "formations calcaires et dolomitiques paléozoïques de la Belgique",

pour désigner les formations carbonatées de ces quatre unités structurales.

Tel est donc le cadre de nos recherches. On ne trouvera cependant pas dans les pages qui suivent une étude régionale exhaustive des phénomènes de dissolution : la région ici présentée a constitué, dans ce travail, non un but d'étude en elle-même mais le support de nos observations en vue de l'étude des processus, des facteurs qui régissent ces processus, et des types de formes qui en résultent.

- Les travaux antérieurs -

Une connaissance réellement scientifique des modalités de la circulation de l'eau dans les calcaires paléozoïques de Belgique et de son action sur ces calcaires ne remonte guère qu'à 1890. Cette année-là, paraît un article court mais original de E. Dupont, bientôt suivi d'un travail beaucoup plus volumineux du même auteur, qui affirme la prédominance dans nos calcaires d'une circulation par des "canaux souterrains" et l'importance des actions de dissolution. Ces publications ne restèrent pas sans écho et, à la suite d'excursions organisées par la Société belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie, Th. Verstraeten, A. Flamache, E. van en Broeck et le Dr Rome publièrent, tous quatre en 1895, dans le cadre d'une polémique passionnée, des observations diverses faites surtout en Belgique et aboutissant à des opinions contradictoires sur la nature et les effets de la circulation de l'eau dans les calcaires.

De nombreuses descriptions de phénomènes furent publiées, cette année-là et celles qui suivirent, dans le Bulletin de la Société belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie. En 1901, E. Rahir et J. Du Fief publiaient les résultats de quelques analyses d'eaux, montrant la réalité de l'action dissolvante sur le calcaire. La même année, E. van den

Broeck revenait sur "le régime circulatoire localisé" des eaux dans les calcaires.

En 1903 paraissait dans les Annales de la Société géologique de Belgique une étude de M. Lohest et P. Fourmarier, dans laquelle l'accent est mis sur l'importance de la dissolution dans l'évolution géographique des régions calcaires. G. Cosyns publie en 1907 ses premiers résultats de recherches chimiques sur l'altération des roches calcaires.

En 1910 paraît le monumental ouvrage de E. van den Broeck, E.A. Martel et Ed. Rahir : "Les cavernes et les rivières souterraines de la Belgique, étudiées spécialement dans leurs rapports avec l'hydrologie des calcaires et avec la question des eaux potables", en deux volumes, totalisant quelque 1750 pages, 26 planches et 435 figures. Cette somme reste encore des plus précieuses, en particulier par la minutieuse description des phénomènes karstiques, région par région; mais on y trouve aussi des considérations générales sur les causes des phénomènes observés, et on y retrouve évidemment les idées déjà publiées par ailleurs par les trois auteurs (circulation localisée, importance de la dissolution, mais existence aussi de fortes érosions mécaniques, caractère général de l'enfouissement des eaux de plus en plus bas dans les calcaires, par "étages" successifs, etc.).

Curieusement, la publication de cet ouvrage semble avoir épuisé l'intérêt que les géologues avaient porté à l'évolution des terrains et des régions calcaires de la Belgique. Est-ce l'ampleur de cette oeuvre qui fit craindre à chacun de ne plus pouvoir que redire ce que van den Broeck, Martel et Rahir avaient dit ?

Toujours est-il que, mis à part des articles d'intérêt surtout régional sinon local, et quelques controverses sur des questions de potabilité des eaux, la littérature fut pauvre durant de nombreuses années sur les problèmes de l'évolution géographique et hydrologique des calcaires.

En 1925 pourtant, paraît une étude sédimentologique de Mademoiselle S. Leclercq sur un dépôt de grotte et, la même année, Ch. Fraipont et S. Leclercq publient le compte rendu d'une session extraordinaire de la Société géologique de Belgique consacrée uniquement à des visites de cavités karstiques, et au cours de laquelle les facteurs lithologiques de la karstification tinrent une grande place.

Puis paraissent de nouveau quelques articles d'intérêt local, par P.G. Liégeois (1928, 1931) et L. Nys (1928, 1929) notamment, surtout des comptes rendus de colorations.

"L'hydrogéologie des calcaires de la Belgique" publié par F. Kaisin et E. de Pierpont en 1939 est un ouvrage de vulgarisation qui n'apporte rien de neuf sur le plan des mécanismes et des facteurs de l'hydrogéologie des calcaires de la Belgique.

Par contre, en 1945, une importante étude de L. Callembert paraît sur les sédiments cénozoïques remplissant des poches de dissolution au Condroz. Le même auteur publiera par la suite (1950 et 1959 p. ex.) d'autres observations sur les phénomènes karstiques actuels et anciens dans notre pays.

Le baron I. de Radzitsky d'Ostrowick publie en 1953 un ouvrage de vulgarisation sur le même thème que celui de F. Kaisin et E. de Pierpont, mais plus rigoureusement construit, mieux au fait des théories récentes, et rendu attrayant par de nombreuses observations personnelles.

En 1957, J. Corbel consacre un chapitre de sa thèse de doctorat aux calcaires de la Belgique. C'est le premier travail d'ensemble original sur l'érosion des calcaires belges depuis 1910. C'est le premier aussi à présenter des analyses d'eaux de calcaires dans un cadre géomorphologique, hydrologique et climatique, et dans une optique statistique, depuis le travail de Rahir et Du Fief en 1901 ! Malheureusement la présentation des analyses est par trop sommaire, impossible à

utiliser par d'autres; et nous ne pouvons suivre l'auteur dans ses conclusions sur une opposition climatique quaternaire entre les régions méridionales (Couvin-Chimay) et septentrionales (Namur-Remouchamps) ni même dans plusieurs de ses observations de terrain (prétendu remblaiement de l'Eau Noire dans la région de Couvin, etc.).

Depuis lors, à part quelques articles (C. Ek, 1961, 1962; R. Souchez, 1963; G. Lefèbvre et L. Legrand, 1964; M. Hotterbeex, 1968; L. Swysen, 1968; etc.) il n'y a guère à signaler qu'un très bref chapitre de J. Cvijić (1960) sur les calcaires paléozoïques de la Belgique dans son ouvrage sur la Géographie des terrains calcaires.

En résumé, les calcaires paléozoïques de la Belgique ont été, à la fin du siècle dernier et à l'aube de celui-ci, l'objet de recherches nombreuses et importantes, publiées surtout dans le Bulletin de la Société belge de Géologie, mais aussi, après 1900 surtout, dans les Annales de la Société géologique de Belgique. Ces travaux plaçaient, à l'époque, la Belgique parmi les pays les plus avancés dans le domaine de la dissolution des calcaires, et la géologie même de nos régions explique aisément ce fait.

Mais, depuis la publication en 1910 des deux tomes des "Cavernes et rivières souterraines de la Belgique", il n'y a guère à signaler, comme travaux à la fois originaux, importants et portant sur un vaste secteur de nos régions calcaires, que l'étude de L. Calembert (1945) sur les remplissages de dépressions karstiques tertiaires et un chapitre de la thèse de J. Corbel (1957).

Ouvrages cités

Abréviations :

A.S.G.B. : Annales de la Société géologique de Belgique.

B.S.B.G. : Bulletin de la Société belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie.

- Dupont E. - 1890 - Sur l'hydrographie souterraine dans les terrains calcaires. B.S.B.G. : 4, 201 - 206.
- Dupont E. - 1893 - Les phénomènes généraux des cavernes en terrains calcaireux et la circulation souterraine des eaux dans la région Han - Rochefort. B.S.B.G. : 8, Mém. 190 - 297.
- Verstraeten Th. - 1895 - Circulation des eaux dans les massifs rocheux. B.S.B.G. : 9, Mém. 241 - 259.
- Flamache A. - 1895 - Sur la formation des grottes et des vallées souterraines. B.S.B.G. : 9, 355 - 367.
- van den Broeck E. - 1895 - Réponse à la note critique de M.A. Flamache. B.S.B.G. : 9, 368 - 414.
- Rome - 1895 - De l'hydrographie souterraine dans les terrains calcaires. B.S.B.G. : 9, 320.
- Rahir E. et J. Du Fief - 1901 - De l'action chimique des eaux courantes dans les cavernes ou dans les grands canaux souterrains. B.S.B.G. : 15, 11-29.
- van den Broeck E. - 1901 - Le dossier hydrologique du régime aquifère en terrains calcaires. B.S.B.G. : 11 (1897), Mém. 378 - 554.
- Lohest M. et P. Fourmarier - 1903 - L'évolution géographique des terrains calcaires. A.S.G.B. : 30, Mém. 30 p.
- Cosyns G. - 1907 - Essai d'interprétation chimique de l'altération des schistes et des calcaires. B.S.B.G. : 21 : 325 - 346.
- van den Broeck E., E.A. Martel et Ed. Rahir - 1910 - Les cavernes et les rivières souterraines de la Belgique. 2 tomes. Bruxelles. 1592 + 92 + LXVI p.
- Leclercq S. - 1925 - Sur un poudingue de grotte. A.S.G.B. : 48, B 314 - 318.
- Fraipont Ch. et S. Leclercq - 1925 - Compte rendu de la Session extraordinaire de la Société géologique de Belgique tenue à Liège du 2 au 4 août 1925. A.S.G.B. : 48, B 323 - 349.

- Liégeois P.G. - 1928 - Hydrologie des formations calcaires de la région de Theux. A.S.G.B. : 51, B., 12 p.
- Nys L. - 1928 - Observations sur l'hydrologie des calcaires dans la région de Vieux-Ville et de Ferrières. A.S.G.B. : 51, B., 6 p.
- Nys L. - 1929 - Observations sur l'hydrologie des calcaires dans la région de Forêt. A.S.G.B. : 52, B., 5 p.
- Liégeois P.G. - 1931 - Les essais de coloration des eaux dans les terrains fissurés. A.S.G.B. : 54, B 218 - 224.
- Kaisin F. et E. de Pierpont - 1939 - Hydrogéologie des Calcaires de la Belgique. Ed. Ceuterick, Louvain. III p.
- Calembert L. - 1945 - Les gisements de terres plastiques et réfractaires d'Andenne et du Condroz. Ed. Vaillant-Carmanne, Liège. 204 p.
- Calembert L. - 1950 - Phénomènes de corrosion sous-fluviale dans la vallée de l'Amblève. A.S.G.B. : 73, B 157 - 168.
- de Radzitsky d'Ostrowick, Baron I. - 1953 - Notes en rapport avec l'hydrogéologie des roches calcareuses. Bourdeaux, Dinant. 200 p.
- Corbel J. - 1957 - Les Karsts du Nord-Ouest de l'Europe et de quelques régions de comparaison. Institut des Etudes rhodaniennes de l'Université de Lyon, mém. et doc., n° 12. Lyon, 542 p.
- Calembert L. - 1959 - Contribution à l'étude du paléokarst en Belgique. Acad. roy. de Belgique. Bull. Cl. Sci. : 5ème série, 45, 15 - 37.
- Cvijić J. - 1960 - La géographie des terrains calcaires. Acad. Serbe des Sciences et des Arts. Monographies, n° 341, Beograd, 212 p.
- Ek C. - 1961 - Conduits souterrains en relation avec les terrasses fluviales. A.S.G.B. : 80, B 333 - 353.
- Ek C. - 1962 - La genèse d'une cavité polycyclique : la Grotte Sainte-Anne, à Tilfff. Rassegna Speleologica Italiana : 14, 3 - 11.
- Souchez R. - 1963 - Le relief de la région de Couvin-Nismes en tant que paléokarst de climat chaud et humide. Bulletin de la Soc. Roy. belge d'Etudes géographiques : 32, 269 - 280.
- Lefèbvre G. et R. Legrand - 1964 - Les puits naturels du Tournaisis. B.S.B.G. : 73, 66 - 80.
- Hotterbeex M. - 1968 - Etude du pH des eaux karstiques de la région de Han-sur-Lesse. Actes du IVème Congrès international de Spéléologie en Yougoslavie. Ljubljana : 3, 153 - 160.

Swysen L. - 1968 - Réflexions sur le tracé de l'Eau Noire et du Viroin dans la région de Couvin-Nismes. Bulletin de la Soc. roy. belge d'Etudes géographiques : 37, III - 122.

Remerciements

A mon maître, Monsieur le Professeur P. Macar, va toute ma gratitude. C'est lui qui m'a proposé le sujet de ce travail; c'est lui qui m'a guidé dans mes laborieux débuts, et tout au long de mes recherches; c'est lui qui, à chaque instant et sur tous les plans, m'a donné les moyens de mener cette étude.

Monsieur le Professeur P. Macar m'a donné ma première formation en Géographie physique et en Géologie. C'est lui encore qui m'a fait entreprendre des études supplémentaires qu'il savait indispensables pour l'entreprise qu'il me proposait. Non content de discuter devant des cartes et des tableaux d'analyses, il est venu dans les grottes mêmes s'intéresser à mes recherches et discuter leurs résultats. De sa science, de la sagesse de ses conseils, de la persévérante bonté de ses encouragements, de sa permanente disponibilité, comment savoir ce qui fut - ce qui est - le plus précieux ? Pour tout cela, c'est avec une profonde gratitude que je remercie celui qui est, au sens le plus plein, le Patron de ma thèse.

Envers Monsieur le Professeur G. Duyckaerts, ma dette est grande aussi. Je lui dois l'initiation aux méthodes d'analyses chimiques qui forment l'armature de la Première Partie de ce travail. Et, non satisfait de relire la Partie du travail qui le concernait, Monsieur le Professeur G. Duyckaerts a voulu s'assurer aussi sur le terrain - plus exactement "sous" le terrain - des critères qui avaient présidé au choix de certains lieux de prélèvement et de la signification hydrologique des résultats obtenus.

Monsieur le Professeur A. Pissart, a bien voulu, lui aussi, discuter mes méthodes de travail et leurs résultats. Lui aussi m'a accompagné sous terre, et, à deux reprises, sa présence au cours de longues séances d'analyses d'eaux a été un encouragement et l'occasion d'une critique des plus constructives.

On verra plus loin combien j'ai fait usage des résultats tout récents des travaux de chimie de Monsieur le Professeur H. Roques, de Toulouse. J'ai eu la chance de le connaître personnellement, et c'est lui qui, dans un appareil de son invention fonctionnant à Moulis, a bien voulu soumettre à des dissolutions expérimentales des échantillons de roches carbonatées dont j'avais entrepris l'étude. Il a accepté, dans ce domaine, de critiquer mes résultats. Je lui suis vivement reconnaissant.

Au sein du Laboratoire de Géologie et de Géographie physique, j'ai aussi eu à de nombreuses reprises de fructueuses discussions avec Monsieur le Professeur J. Alexandre, et avec mes collègues Messieurs G. Seret, premier assistant et A. Laurant, assistant ; je leur en sais le plus grand gré.

Monsieur M. Collard, géologue, m'a à plusieurs reprises accompagné dans des tournées de prélèvements d'échantillons d'eau ou de roches. Ses avis m'ont aussi été bénéfiques.

Monsieur I. Roelandts, assistant au service de Pétrologie et de Géochimie de Monsieur le Professeur P. Michot, a effectué par colorimétrie plusieurs analyses que je ne pouvais faire avec mon appareillage. J'en suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur P. Michot et à Monsieur I. Roelandts.

D'autre part, j'ai dans de nombreuses grottes reçu un accueil cordial. On me permettra de remercier ici Monsieur N. Chavée, qui dirigea longtemps l'exploitation de la Grotte de Remouchamps, et Monsieur G. Arend qui l'administre maintenant. Monsieur Bry, propriétaire des Grottes de Comblain, m'y a toujours reçu avec la plus grande chaleur. A eux tous, et à bien d'autres propriétaires de nombreuses grottes du pays, je tiens à dire un très grand, très sincère merci. Certes, il n'en fut pas ainsi absolument partout, il est quelques cavités que seule ma distraction, m'empêchant d'aviser le propriétaire, me permit d'étudier à l'aise ; il en est aussi d'où je suis sorti devant une carabine pointée sur moi. Pour ces grottes-là, je remercie la Providence.

M'excusera-t-on si j'avoue que je suis loin encore d'avoir remercié tous ceux qui m'ont aidé ? Le lecteur pressé trouvera deux pages plus loin le début de la Première Partie. Mais c'est un plaisir dont je ne veux me priver que de remercier ici chaleureusement les amis qui ont été mes collaborateurs durant huit ans au cours de descentes innombrables dans les grottes de Belgique.

Monsieur René Denoël, chef-guide des Grottes de Remouchamps, m'a toujours reçu avec une hospitalité sans borne. Jamais il n'a ménagé sa peine pour assurer à mon travail un maximum d'efficacité. Je lui en suis très reconnaissant. Il en fut de même, à chacune de mes visites à la Grotte de Rochefort, avec son chef-guide, Monsieur A. Renotte dont l'accueil a toujours été si cordial.

Messieurs H. Courtois, J. Courtois, R. Hénen, et R. Van den Vinne m'ont chacun accompagné sous terre plusieurs centaines de fois. Sans eux, ce travail ne ressemblerait en rien à ce qu'il est aujourd'hui. Combien de fois n'ont-ils pas équipé des passages infranchissables pour un homme seul ? Combien de fois ne se sont-ils pas chargés du transport et de la manoeuvre des agrès pour me laisser les mains libres pour le carnet de notes, la loupe ou la planchette ? Ils m'ont précédé, assuré, ils ont ouvert des passages au pic et à la pelle, porté sous terre, dans des caisses mal adaptées à cet usage, un pesant matériel d'analyses d'eaux. Mais aussi, ils ont accepté de se former au strict rituel des prélèvements d'eau, dans des conditions étroitement déterminées, ils ont levé des plans de grottes pour que je dispose de documents topographiques de base pour mes levés géomorphologiques. Monsieur L. Lawarrée a, en maintes grottes, tiré dans des conditions bien difficiles des lignes électriques pour me permettre d'utiliser des agitateurs magnétiques dans mes analyses. A plusieurs reprises, Messieurs R. Denoël, H. Courtois, J. Courtois, R. Hénen, L. Lawarrée, R. Vandenvinne, ont passé avec moi trente heures sous terre, prélevant sans discontinuer des échantillons d'eaux que j'analysais sans discontinuer. Pour ces labeurs tout à fait bénévoles et combien pénibles, pour ces nuits sans sommeil et ces jours sans soleil, je les remercie.

Et des amis, si nombreux que, bien que j'aie tous leurs noms en mémoire, je ne peux ici les citer, m'ont montré tant de trous inconnus, très vastes ou très étroits, ont pompé tant d'eau pour désamorcer certains syphons, ont, à une ou l'autre occasion, aidé au pénible transport à travers puits et "boyaux" des échantillons d'eaux et de roche ...

A chaque membre du Personnel technique et administratif du Laboratoire de Monsieur le Professeur P. Macar, je dois aussi un cordial merci, et en particulier à Monsieur J. Pontus, qui a tracé au net les figures et les cartes de ce travail, et à Monsieur N. Simon, qui a imprimé les photographies.

Mesdames A. Laurant, J. Wilmet et M. Bay ont teinté à l'aquarelle les cartes de ce travail. Messieurs H. Courtois et R. Van den Vinne ont assuré la présentation des documents exposés lors de la défense de ma thèse. Monsieur M. Bay a reproduit la carte géologique de la Grotte de Remouchamps. Que chacun soit ici assuré de ma reconnaissance.

Monsieur et Madame Ph. Coenen ont pris en charge la frappe et le tirage de la thèse et la reproduction des figures avec un dévouement et une efficacité inestimables.

Enfin, il me reste à dire combien ma femme a accepté de souffrir pour ce travail. Mes absences, mes retours tardifs, mes vêtements hors d'usage, rien ne lui fut épargné. Et, non contente sans doute, elle fut maintes fois à mes côtés lors des séances souterraines d'analyses, lors des levés en grottes. C'est donc en elle, un membre de l'équipe qu'ici je remercie encore.

Que le lecteur me pardonne ma longueur : j'ai huit ans de reconnaissance sur le coeur envers ceux qui furent avec moi.

**Facteurs, Processus et
Morphologie karstiques
dans les
Calcaires paléozoïques
de la Belgique**

PREMIERE PARTIE

**LES EAUX SOUTERRAINES ET SUPERFICIELLES
LEUR ACTION SUR LES CARBONATES**

I N T R O D U C T I O N

=====

L'eau est l'agent fondamental de la dissolution des calcaires. C'est en tant que solvant que l'on considèrera ici les eaux naturelles, avec leur contenu en gaz carbonique et autres corps dissous.

Le but général du présent travail est, nous l'avons dit, l'étude de l'érosion - et particulièrement de la dissolution - des calcaires. Or le résultat de l'érosion est une *forme* sans consistance matérielle, sans poids en particulier.

C'est donc en retrouvant dans l'eau les matières enlevées que nous avons le moyen - presque l'unique moyen - d'obtenir des informations *quantitatives* sur le creusement des calcaires.

Tel est le but de cette Première Partie, et sa difficulté et son importance dans le cadre du but général justifient, croyons-nous, le développement que nous lui avons donné.

Dans les eaux des calcaires, dit P. Birot, "les teneurs mesurées d'un jour à l'autre, d'une station à l'autre, échappent apparemment à toute loi" (1). L'examen de nos analyses nous convainc du contraire, et nous tenterons, dans les pages qui suivent, de montrer les *mécanismes* de l'attaque des calcaires par l'eau et, par eux, de rechercher les *facteurs* qui régissent ce phénomène.

Notre méthode, dans un domaine où, a priori, tout nous était inconnu et tout était donc possible, fut de procéder essentiellement par *comparaison* des analyses entre elles : comparaison d'analyses effectuées dans un même cours d'eau

(1) P. Birot : *Précis de Géographie physique générale* (p.143). Armand Collin, Paris, 404 p., 1959.

avant son arrivée sur le calcaire et après sa traversée, comparaison d'analyses effectuées en un même point à des moments différents, comparaison d'analyses en différents cours d'eau au même moment ...

D'autre part, pour diminuer au maximum les risques d'erreurs, pour éviter des causes d'erreurs évitables, nous avons fait autant que possible nos analyses sur place, au bord des cours d'eau, dans les grottes (1). Ceci écartait les changements de température, l'évasion du gaz carbonique lors de longs transports dans des flacons qu'un cahot peut toujours déboucher, l'effet de développements bactériens, de réactions à la lumière, tous accidents peu probables peut-être, mais non impossibles a priori.

Enfin, nous avons multiplié les tests de toute nature. A côté des calculs d'erreurs, nous avons fréquemment multiplié les analyses d'un même échantillon, analysé l'eau désionisée utilisée, fait des mesures avant et après transport, etc.

Sur tous les points énumérés dans les trois alinéas qui précèdent, les données quantitatives de la littérature sont bien rares et surtout très éparses. Elles seront citées en lieu opportun ; mais bien souvent, nous avons été livré à notre seule initiative, notre seule imagination.

- Les eaux étudiées -

Tous les prélèvements ici cités ont été faits dans la région représentée par la carte insérée en tête de ce volume.

(1) Nous avons donc été beaucoup plus scrupuleux encore que ne le suggèrent aux hydrologues américains F. Rainwater et L. Thatcher (1960), qui déconseillent de stocker les échantillons, avant analyse, durant plus de ... 3 mois.

Dans le but de connaître l'action de l'eau sur les calcaires, nous avons évidemment été obligé de faire de nombreuses mesures dans les eaux en dehors des régions calcaires : en amont, comme en aval, aux fins de comparaison. L'examen de la carte placée en tête du volume montre immédiatement que cette nécessité était d'autant plus impérieuse que les affleurements des calcaires sont étroits, et que les eaux traversent souvent plusieurs zones d'affleurement de calcaires séparées par des formations d'une autre nature. Ceci n'était pas fait pour simplifier le problème, mais cela a contribué, pensons-nous, à enrichir les résultats.

Nos quelque 700 analyses ne couvrent évidemment pas d'un réseau dense la totalité des affleurements des calcaires paléozoïques. Mais, comme nous l'avons dit dans les Préliminaires, notre but n'est pas de présenter une étude régionale, mais bien de rechercher, dans le cadre d'une région bien définie, les processus et les facteurs de l'attaque des calcaires.

- Plan de l'exposé de la Première Partie -

Chapitre I.

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'équilibres 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 chapitre I 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.

Ce chapitre vient en tête, et avec un certain développement, car il constitue le point de départ de nos investigations, et il contient la justification de plusieurs de nos choix dans le domaine de la méthode et des techniques d'analyses. Nous pensons en outre que, par le rassemblement de nombreuses données quantitatives éparses dans la littérature chimique (constantes, courbes d'équilibre ...), il pourra être utile aux géologues ou géographes s'engageant dans ce champ d'investigation.

Cependant, sa lecture préalable n'est pas indispensable à la compréhension des chapitres suivants car, en chaque point où les données du chapitre I sont employées nous y renvoyons explicitement et avec précision.

Chapitre II.

La méthode et les techniques employées sont ici décrites. A la fin du chapitre est expliqué le mode de présentation des tableaux d'analyses. Ces 58 tableaux ont été reportés en annexe, vu leur encombrement, mais c'est en fait sur l'exploitation des données qu'ils contiennent qu'est basé l'essentiel des résultats de la Première Partie du travail.

Chapitres III, IV et V.

Dans ces chapitres est décrit le comportement des eaux naturelles vis-à-vis des carbonates des roches des régions étudiées. Pour la clarté de l'exposé, on a défini d'abord les caractères généraux de ces eaux et les grands traits de leur

évolution au cours de la traversée des zones calcaires (chapitre III).

Ensuite, on a montré que les eaux qui arrivent sur le calcaire en provenance des régions voisines, se divisent en deux grandes catégories. De plus, les eaux des calcaires mêmes n'ont pas les mêmes qualités ni la même évolution suivant qu'il s'agit des eaux des calcaires méso et néodévonien ou de celles des calcaires dinantiens. Il y a donc quatre grandes catégories d'eaux définies et décrites dans le chapitre IV.

Le chapitre V est consacré aux variations des caractères des eaux au cours du temps. Les influences des conditions météorologiques, du rythme saisonnier, et du rythme circadien (1) sont tour à tour définies.

Chapitre VI et Conclusions.

Le chapitre VI rassemble les principaux résultats de cette Première Partie, en synthétisant des résultats acquis parfois par la comparaison des données des divers chapitres. Le chapitre VI prend en considération comme un tout en soi les résultats de l'étude des eaux, tandis que les brèves conclusions qui le suivent tirent de ces résultats l'essentiel de ce qui importe dans le but général du travail, et qui sera donc exploité à nouveau dans les Deuxième et Troisième Parties.

(1) Rythme circadien : rythme se manifestant à la suite de l'alternance du jour et de la nuit, et présentant donc une période de 24 heures.

C H A P I T R E I

GENERALITES

La dissolution du carbonate de calcium

S O M M A I R E .

=====

Aperçu sur les aspects statique et cinétique du problème.

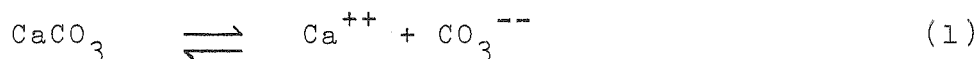
- A. Les équilibres de dissolution. Faible solubilité de CaCO_3 dans l'eau pure. Action de CO_2 dont la dissolution dans l'eau amène la libération d'ions H^+ . Equilibre global de la dissolution et calcul des équilibres partiels. En présence d'une quantité suffisante de CO_2 , augmentation de la solubilité de CaCO_3 dans l'eau lorsque la température baisse. Diminution de la solubilité de CaCO_3 en l'absence de phase gazeuse. Action d'acides autres que CO_2 . MgCO_3 est beaucoup plus soluble que 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" (sensu Greenwald) ce qui est en particulier le cas du magnésium.

A. LES EQUILIBRES DE DISSOLUTION

1. Dans l'eau pure, exempte de CO₂

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 p. ex. H. Schoeller, 1962, p.261), l'équation s'écrira (en représentant entre parenthèses les activités) (1) :

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

La solubilité dans l'eau dépourvue de CO₂ augmente légèrement avec la température; cela avait déjà été mesuré par T. Schlösing (1872), à qui les chiffres suivants sont empruntés : 10 mg CaCO₃/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 (5ème éd., 2. Ergänzungband donne les chiffres suivants (en mg/kg de solution) :

	25°C	50°C
Calcite	14,33	15,04
CaCO ₃ amorphe	14,45	15,15
Aragonite	15,28	16,16

(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.

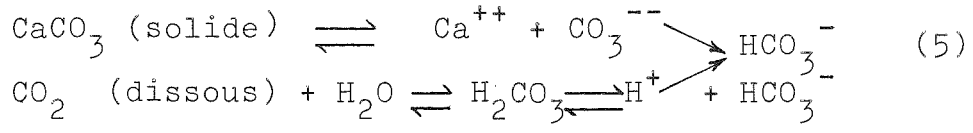
Si, au point de vue quantitatif, la solubilité du carbonate de calcium est très minime dans l'eau pure, elle présente cependant une importance fondamentale dans la suite des réactions entre le carbonate et une eau contenant des produits acides; l'ion carbonate réagit en effet avec l'ion hydrogène des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



et c'est cette réaction qui, en consommant CO_3^{--} provoque une nouvelle mise en solution du CaCO_3 pour rétablir le produit L_c de l'équation (2).

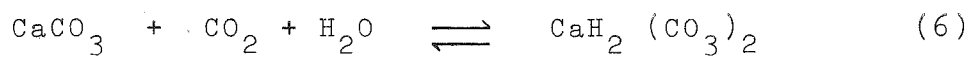
2. Dissolution en présence de CO_2

Le CO_2 dissous dans l'eau provoque notamment la formation d'ions HCO_3^- et H^+ ; ces ions H^+ réagissent avec les ions CO_3^{--} du calcaire conformément à l'équation (4); nous empruntons à D. Smith et D. Mead (1962) l'expression schématique suivante du phénomène :

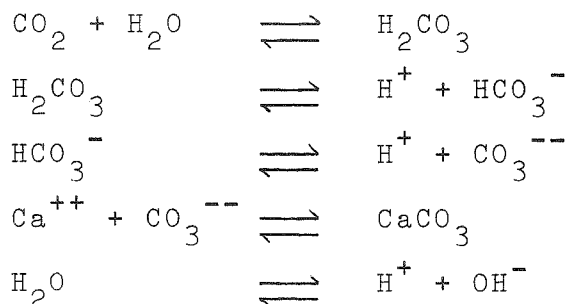


D'autres produits que l'anhydride carbonique dissous fournissent des ions H^+ ; mais la nette prédominance sous notre climat de l'action du CO_2 semble confirmée par les travaux de D. Smith et D. Mead (op.cit); l'intervention d'autres acides sera envisagée plus loin.

On schématise généralement comme suit la réaction globale de dissolution du CaCO_3 par le CO_2 :



On peut décomposer cette réaction en une série de réactions partielles (voir p.ex. 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.

a) La dissolution du CO₂ 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 (1) :

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

où P_{CO_2} représente la pression partielle du CO₂ dans la phase gazeuse et D un coefficient (2).

Si on exprime P en atmosphères et $[\text{CO}_2]$ en moles/l, D vaut environ 19 à 10°C et 26 à 20°C.

On sait que la pression partielle du CO₂ 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 CO₂ augmente notablement dans le sol, du fait de la respiration des végétaux et des micro-organismes, comme l'ont montré C. Adams et A. Swinerton (1937).

(1) Vu les faibles pressions de CO₂ 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_2) l'activité du CO₂ 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).

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

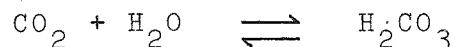
Elle peut monter couramment à 0,01 et, plus rarement, à 0,1 atm. (F. Trombe, 1952; A. Bögli, 1956 et 1960; H. Schoeller, 1962; H. Roques, 1962). Il est aisé de calculer (fig.1) qu'il y a alors dans l'eau respectivement 23 et 230 mg CO₂/l.

La production du CO₂ 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 CO₂ par la surface du sol (H. Schoeller, 1962), tandis que le CO₂ se trouvant dans les zones plus profondes a tendance à s'y accumuler par densité.

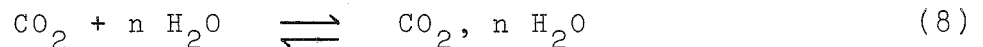
Le coefficient D est établi pour une eau pure; cependant, pour les teneurs en sels généralement rencontrées dans les terrains calcaires, le coefficient ne demande en pratique pas de correction (H. Roques, 1964); il pourrait n'en être pas de même dans des cas extrêmes (eaux marines, etc.).

b) Hydratation du CO₂

Le CO₂ s'hydrate dans l'eau et on écrit généralement



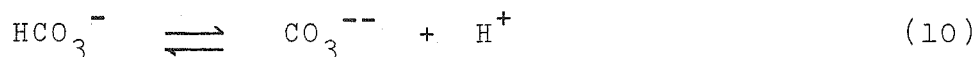
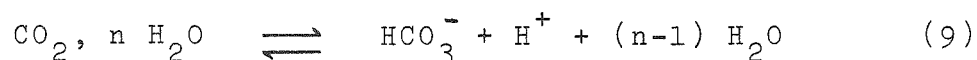
Cependant, comme H₂CO₃ n'a jamais pu être isolé au-dessus de -10°C, et que l'accord n'est pas général sur la nature d'hydrate -ou des hydrates- formé, nous écrirons avec H. Roques (1962 a et b), à qui l'essentiel de ce qui suit est emprunté :



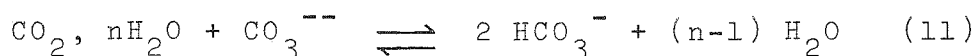
ce qui ne préjuge pas de l'état d'hydratation, et n'entraîne pas de complication d'écriture pour la suite des réactions.

c) Dissociation des solutions aqueuses de CO₂

L'hydrate -ou les hydrates- formé par le CO₂ se dissocie en ions HCO₃⁻ et CO₃⁻⁻ :



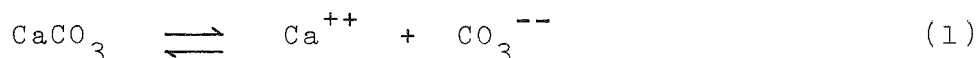
En présence de calcaire, une réaction s'opère ici, que l'on peut écrire, en considérant les ions CO_3^{--} provenant de la mise en solution du carbonate :



On remarquera que dès lors les ions HCO_3^- proviennent indistinctement de la dissociation de l'hydrate et de la réaction du carbonate avec les ions H^+ libérés par cette dissociation.

d) Dissociation du carbonate de calcium

Si des ions carbonates sont formés par la dissociation de HCO_3^- (10), il s'en forme d'autre part, comme il vient d'être dit, par mise en solution du carbonate de calcium.



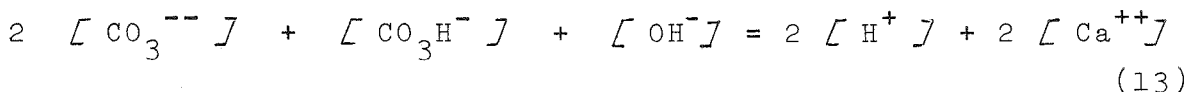
Cette dissolution se fait faiblement dans l'eau pure, on l'a vu plus haut; toutefois la présence, en plus, d'ions H^+ capables de réagir avec les CO_3^{--} , suivant (11) provoque évidemment une mise en solution supplémentaire de CaCO_3 .

e) 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 H^+ ou 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.

3. Constantes de dissociation

Lorsque du 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 :

$$\frac{(\text{CO}_{2,n} \text{H}_2\text{O})}{(\text{CO}_2)} = 10^{-pK_0} \quad (14)$$

$$\frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{CO}_2)} = 10^{-pK_1} \quad (15)$$

$$\frac{(\text{CO}_3^{--})(\text{H}^+)}{(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-pK_2} \quad (16)$$

La relation (15) est préférée par H. Roques (1962a) 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 CO_2 est hydraté (1).

Dans le même ouvrage, à la suite d'une revue de la littérature, il est retenu pour pK_0 les valeurs suivantes :

$$\text{à } 0^\circ\text{C } pK_0 = 2,99$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C } pK_0 = 2,91$$

(1) Sans vouloir prendre parti en ce domaine, nous noterons simplement que, d'après l'auteur cité, les pK obtenus à partir de (15) sont bien définis et que le choix au dénominateur de (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 : P_{CO_2} .

$$\begin{aligned} \text{d'où on tirera} \quad & \text{à } 0^\circ\text{C} \quad 10^{-\text{pK}_0} = 1,03 \cdot 10^{-3} \\ & \text{à } 25^\circ\text{C} \quad 10^{-\text{pK}_0} = 1,24 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Pour pK_1 , on dispose de chiffres obtenus tout récemment (H. Roques, 1964) dans des conditions expérimentales très proches de celles rencontrées dans la nature :

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

ce qui permet de calculer :

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

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

$$\begin{aligned} & \text{à } 0^\circ\text{C} \quad \text{pK}_2 = 10,625 \\ & \text{à } 10^\circ\text{C} \quad \text{pK}_2 = 10,49 \\ \text{d'où :} \quad & \text{à } 0^\circ\text{C} \quad 10^{-\text{pK}_2} = 2,37 \cdot 10^{-11} \\ & \text{à } 10^\circ\text{C} \quad 10^{-\text{pK}_2} = 3,24 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

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 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 CO_2 présent dans l'eau, et que P_{CO_2} dans la phase gazeuse détermine directement dans l'eau pure $^2 [\text{CO}_2]$ 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 CO_3^{--} est pratiquement négligeable, dans l'eau pure, devant celle en HCO_3^- ; une telle approximation entraîne aux pH voisins de 7 une erreur inférieure à 0,1% sur la somme des ions HCO_3^- et 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 Ca^{++} et CO_3^{--} .

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

$$\xi = (\text{Ca}^{++}) (\text{CO}_3^{--}) \quad (17) \quad (1)$$

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, vatérite, hexahydrate. Nous 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.

(1) En fait, comme il y a d'autre part en solution des ions HCO_3^- et des ions OH^- , trois produits de solubilité sont théoriquement à envisager (H. Roques, 1964) :

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

Mais seul est évidemment à considérer le premier des trois produits atteint par le système étudié. Or, B et \mathcal{H} ne peuvent être plus petits que ξ (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.

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 respectable 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	$\xi_c = 3,45 \cdot 10^{-9}$
	à 15°C	$\xi_c = 3,2 \cdot 10^{-9}$
pour l'aragonite,	à 10°C	$\xi_a = 5,65 \cdot 10^{-9}$
	à 15°C	$\xi_a = 5,3 \cdot 10^{-9}$

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

$$10^{-pK_w} = (H^+)(OH^-) \quad (18)$$

il est déterminé par la constante connue :

$$\text{à } 24^\circ\text{C} \quad pK_w = 14,00$$

$$\text{à } 10^\circ\text{C} \quad pK_w = 14,53$$

d'où :

$$\text{à } 24^\circ\text{C} \quad 10^{-pK_w} = 10^{-14}$$

$$\text{à } 10^\circ\text{C} \quad 10^{-pK_w} = 2,95 \cdot 10^{-15}$$

Dans une eau pure, le pK_w augmente donc quand la température diminue, et le $pH = 1/2 pK$ également; d'après les chiffres donnés ici le 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 rassem-

blées dans des ouvrages spécialisés, parmi lesquels les travaux de G. Frear et J. Johnston (1929) et de H. Roques (1962 a et b; 1964).

4. L'influence de la température et de P_{CO_2} ;
courbes de solubilité du $CaCO_3$

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

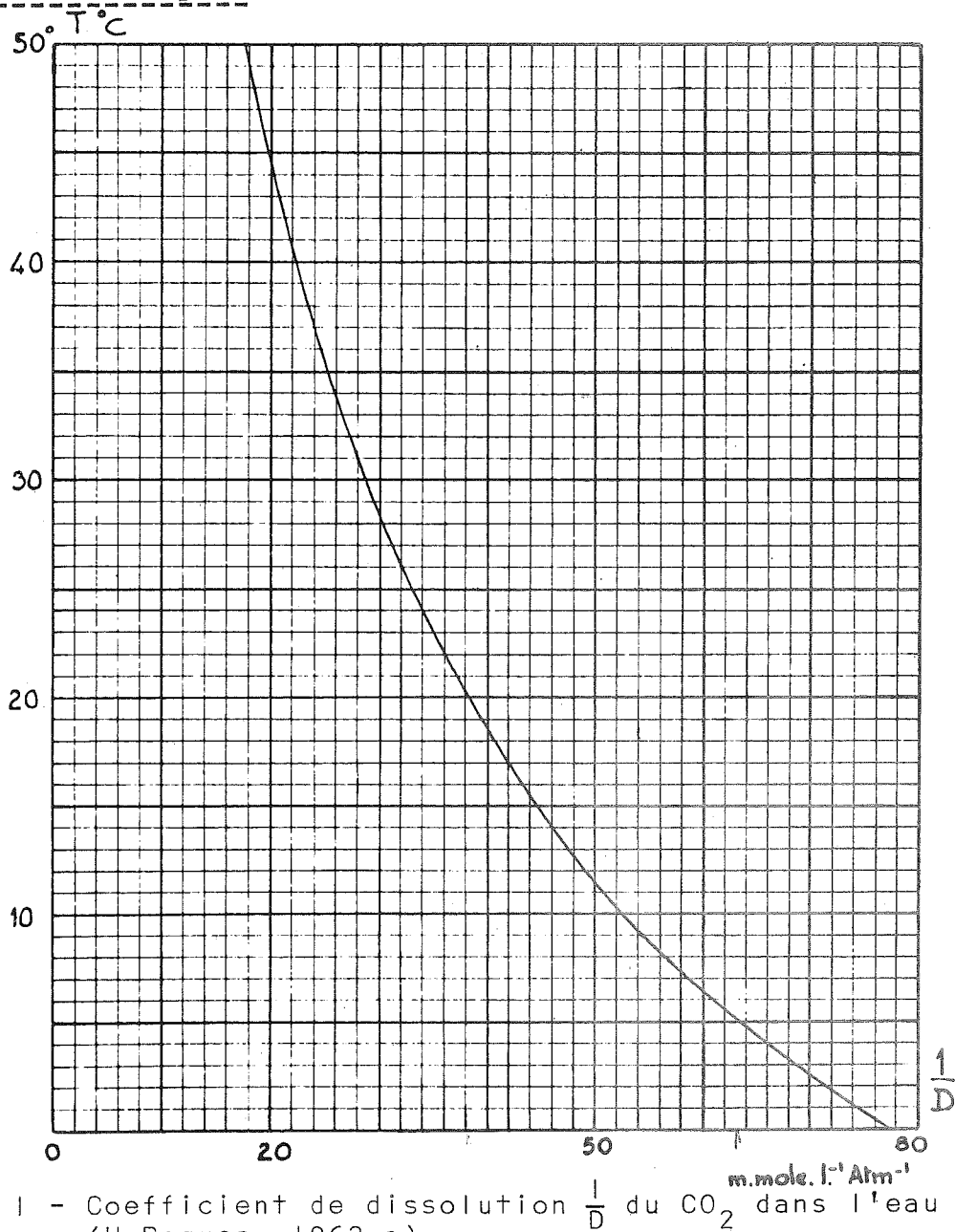


FIG. 1 - Coefficient de dissolution $\frac{1}{D}$ du CO_2 dans l'eau (H. Roques, 1962 a).

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

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_3 /kg solution.
à 16 °C	13 "
à 25 °C	14 "
à 100°C	20 "

b. Variations de la solubilité du CaCO_3 en présence de CO_2

En présence de CO_2 , la solubilité du CaCO_3 est directement influencée par la solubilité du CO_2 dans l'eau. Celle-ci diminue lorsque la température croît; lorsque l'eau est en équilibre avec P_{CO_2} de l'air, le coefficient D de la relation (7) varie comme l^2 l'indique la fig. 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_2 en solution correspondant à certaines valeurs de P_{CO_2} à 0°, 10° et 20°C.

P_{CO_2} atm	CO_2 dissous en mg/l, aux températures de		
	0°C	10°C	20°C
10^{-4}	0,34	0,23	0,17
$3 \cdot 10^{-4}$	1,02	0,69	0,51
10^{-3}	3,40	2,31	1,69
10^{-2}	33,9	23,1	16,9
10^{-1}	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.

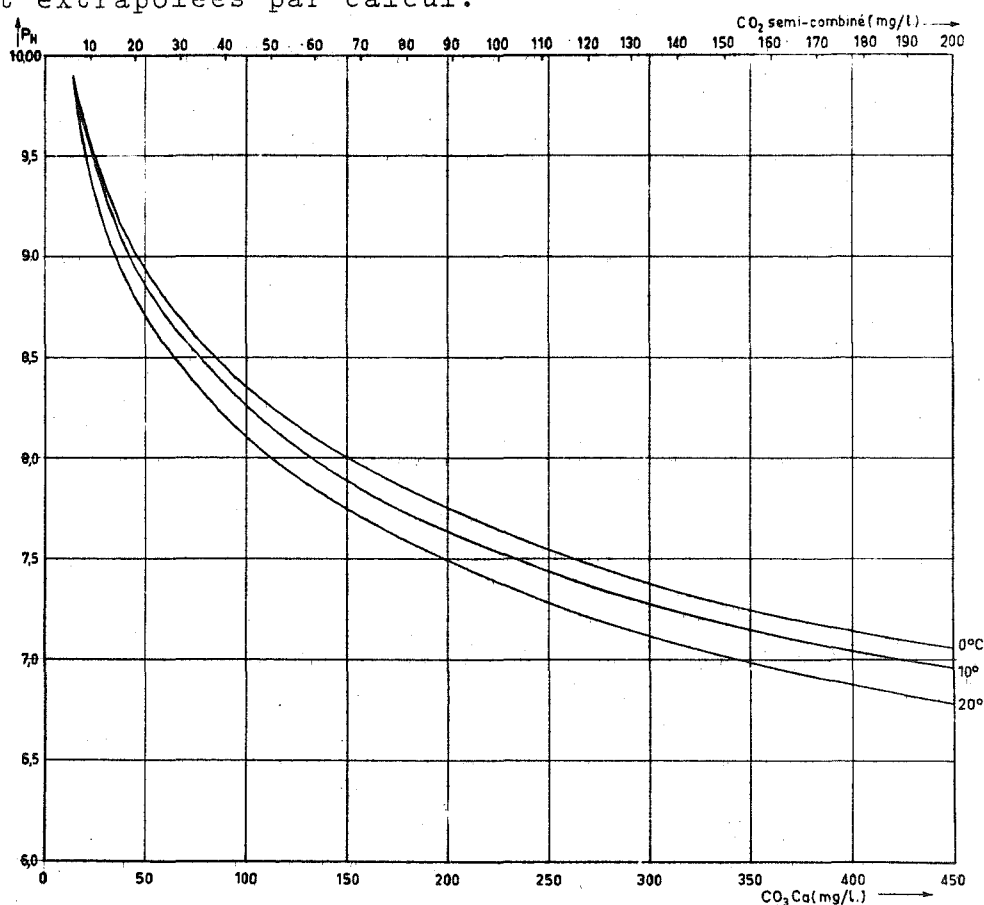


FIG. 2 : Variations du pH d'équilibre en fonction de $[CaCO_3]$ d'après J. Tillmans (1932).

On trouvera une détermination expérimentale des variations du pH en fonction de $[CaCO_3]$ à la température de $10^\circ C$ (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 $15^\circ C$, pour la calcite et l'aragonite.

Les diagrammes obtenus sont représentés aux fig. 3 et 4.

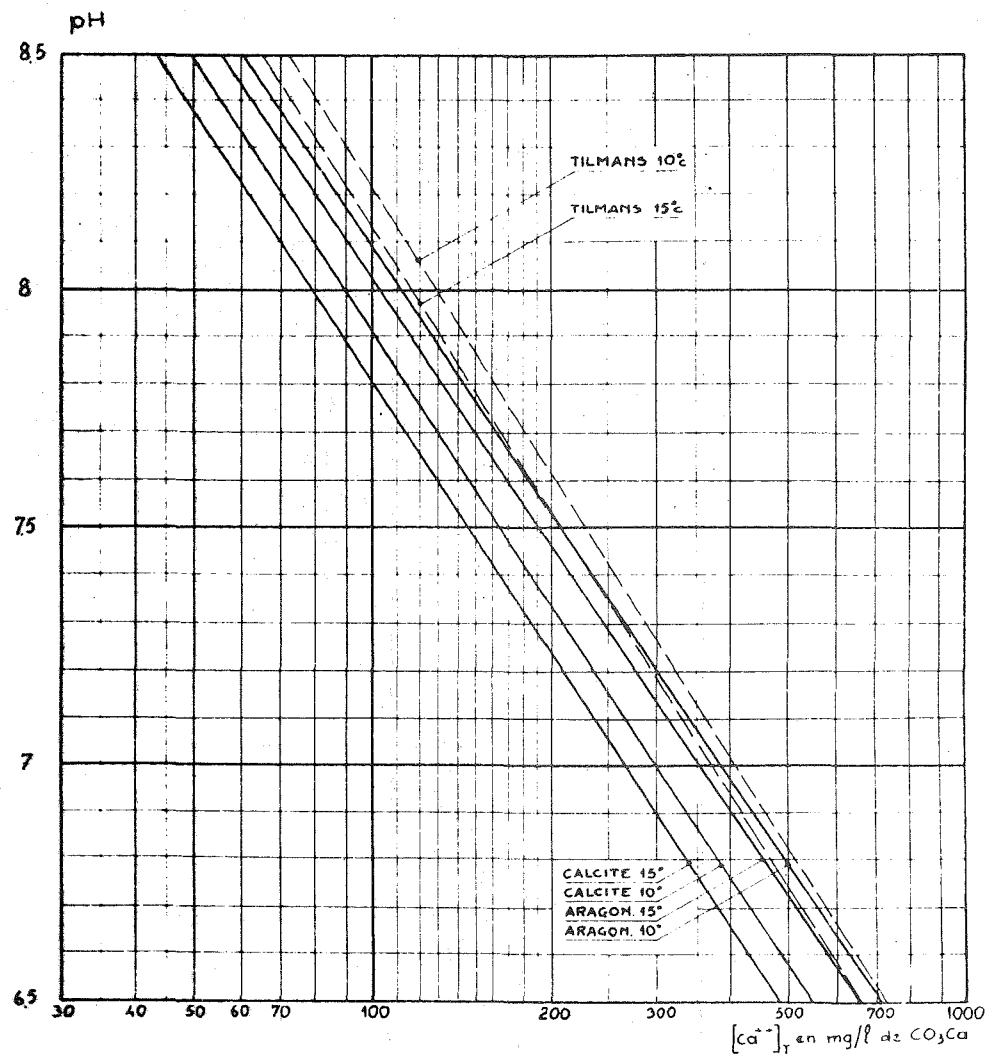


FIG. 3 : Relation pH d'équilibre - $[Ca^{++}]$ pour la calcite et l'aragonite (H. Roques, 1964).

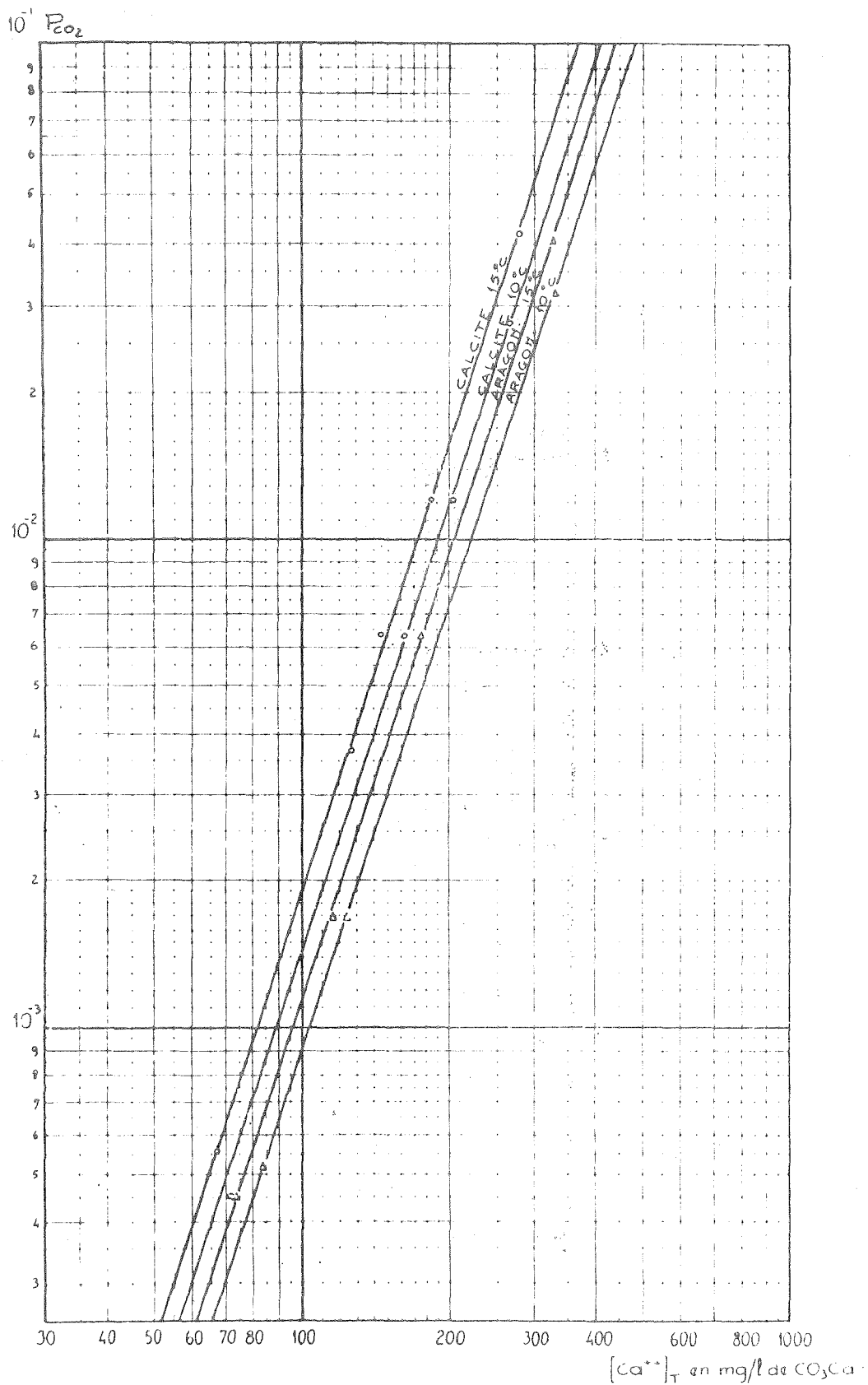


FIG. 4 : Relation P_{CO_2} d'équilibre - / Ca^{2+} / pour la calcite et l'aragonite (H. Roques, 1964).

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

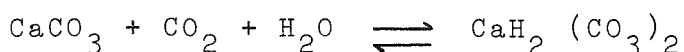
où f_1 est le coefficient d'activité de HCO_3^- (tables dans H. Roques, 1962 a); on peut dès lors écrire

$$(CO_2) = 2 [Ca^{++}] \cdot f_1 \cdot 10^{pK_1 - pH} \quad (20)$$

Tant que P_{CO_2} ne dépasse pas 0,1 atm, l'erreur relative entraînée en confondant (CO_2) et $[CO_2]$ est inférieure à 0,03% et on pourra, à cette erreur près, définir la teneur en CO_2 de l'eau en fonction de la concentration en ions Ca^{++} et du pH :

$$[CO_2] = 2 [Ca^{++}] \cdot f_1 \cdot 10^{pK_1 - pH} \quad (21)$$

La figure 4 suppose évidemment, comme tous les raisonnements qui précèdent, que la solution étudiée reste en contact avec l'air à P_{CO_2} considérée jusqu'à ce que l'équilibre final soit atteint. ² La relation (6) :



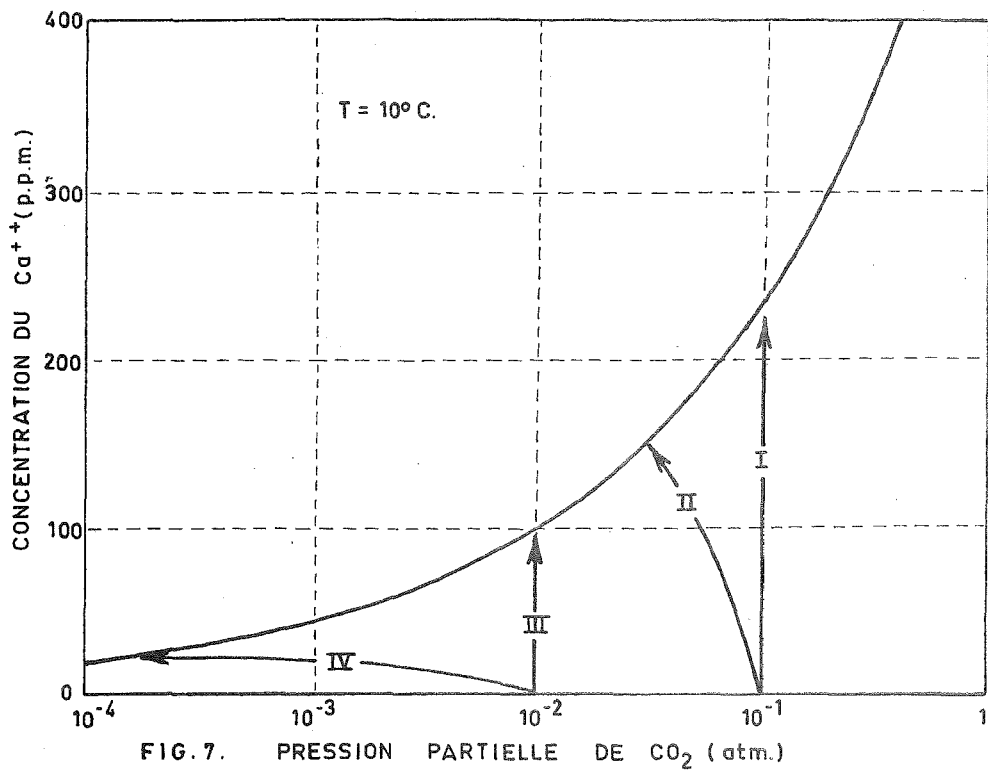
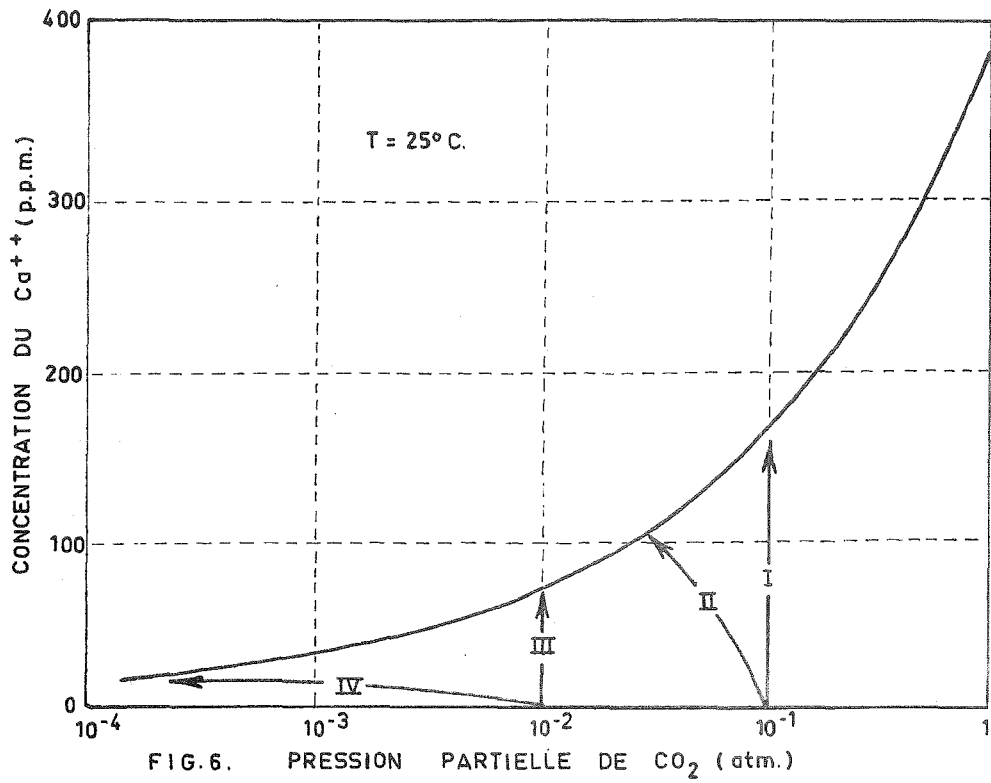
montre en effet que le CO_2 est consommé en même temps que les molécules de CaCO_3 . L'équilibre ne peut donc être atteint que si du CO_2 est fourni par la phase gazeuse au fur et à mesure qu'il est consommé dans la phase liquide : l'atmosphère constitue alors une source de CO_2 à pression partielle de CO_2 constante.

Une fois l'équilibre atteint, il sera alors passé dans l'eau le CO_2 nécessaire à la réaction (6), soit une molécule par molécule de CaCO_3 dissoute, plus la quantité de CO_2 que l'eau peut dissoudre physiquement d'après la loi de Henry; ce CO_2 libre est donc dans l'eau en quantité indépendante de la teneur en CaCO_3 dissous (du moins pour les teneurs en CaCO_3 non exagérément élevées). Le 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.

5. Solubilité du CaCO_3 en l'absence d'air.

Si la solution est coupée du contact de l'air avant que l'équilibre prévu par la fig.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 CO_2 consommé par la dissolution n'est alors plus remplacé; au lieu d'une source à P_{CO_2} constante, on se trouve disposer d'une quantité donnée de CO_2 .

Le calcul de la quantité de 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 fig. 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 4 ci-dessus.



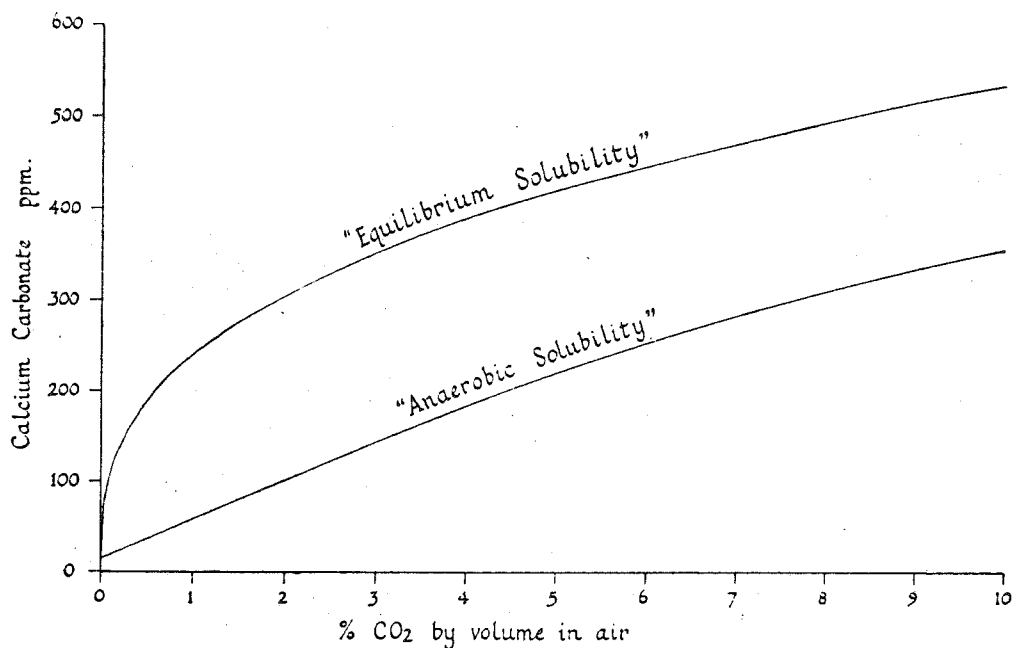


FIG. 5 : Comparaison des quantités de CaCO_3 dissoutes à 10°C à P_{CO_2} constante d'une part, et en l'absence de phase gazeuse durant la dissolution, d'autre part. (D. Smith et D. Mead, 1962, p. 193).

On peut expliciter le processus de consommation du CO_2 en représentant le comportement d'une solution, équilibrée initialement à une P_{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.

FIG. 6 : Changement de composition d'une eau contenant du CO_2 , durant la mise en équilibre avec de la calcite, à 25°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_{CO_2} de 10^{-1} atm; les courbes III et IV sont relatives à une solution en équilibre au départ avec une P_{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 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°C . Même légende que la fig. 6 (extrait du même ouvrage).

Une eau en équilibre avec une P_{CO_2} de 10^{-2} , par exemple, et qui, en présence de la phase gazeuse dissoudrait ainsi environ 180 mg $CaCO_3/l$ à $25^\circ C$, n'en peut plus dissoudre, en l'absence de phase gazeuse, que 35; on se souvient que dans l'eau pure exempte de CO_2 , à cette température, 15 mg $CaCO_3/l$ peuvent déjà être dissous.

6. Action d'acides autres que CO_2

La dissolution du $CaCO_3$ peut être assurée par des réactifs très divers autres que le CO_2 .

a. 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 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 (comm. 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).

b. 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 CO_2/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, comme on le verra plus loin.

Nous n'avons pas trouvé de données numériques sur l'intervention des acides autres que le CO_2 ; il semble que, d'une manière générale, celle-ci soit modérée; ceci ne concerne évidemment pas le CO_2 d'origine organique sur l'importance duquel l'accent a été mis plus haut.

7. Comparaison de la solubilité de CaCO_3 avec celles de MgCO_3 et de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Les roches dont la dissolution fournit aux eaux les ions Ca^{++} et CO_3^{--} y introduisent souvent aussi une proportion non négligeable d'ions 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 MgCO_3 et celle de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

a. MgCO_3 :

le carbonate de magnésium existe sous forme de giobertite (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 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 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°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 enga-

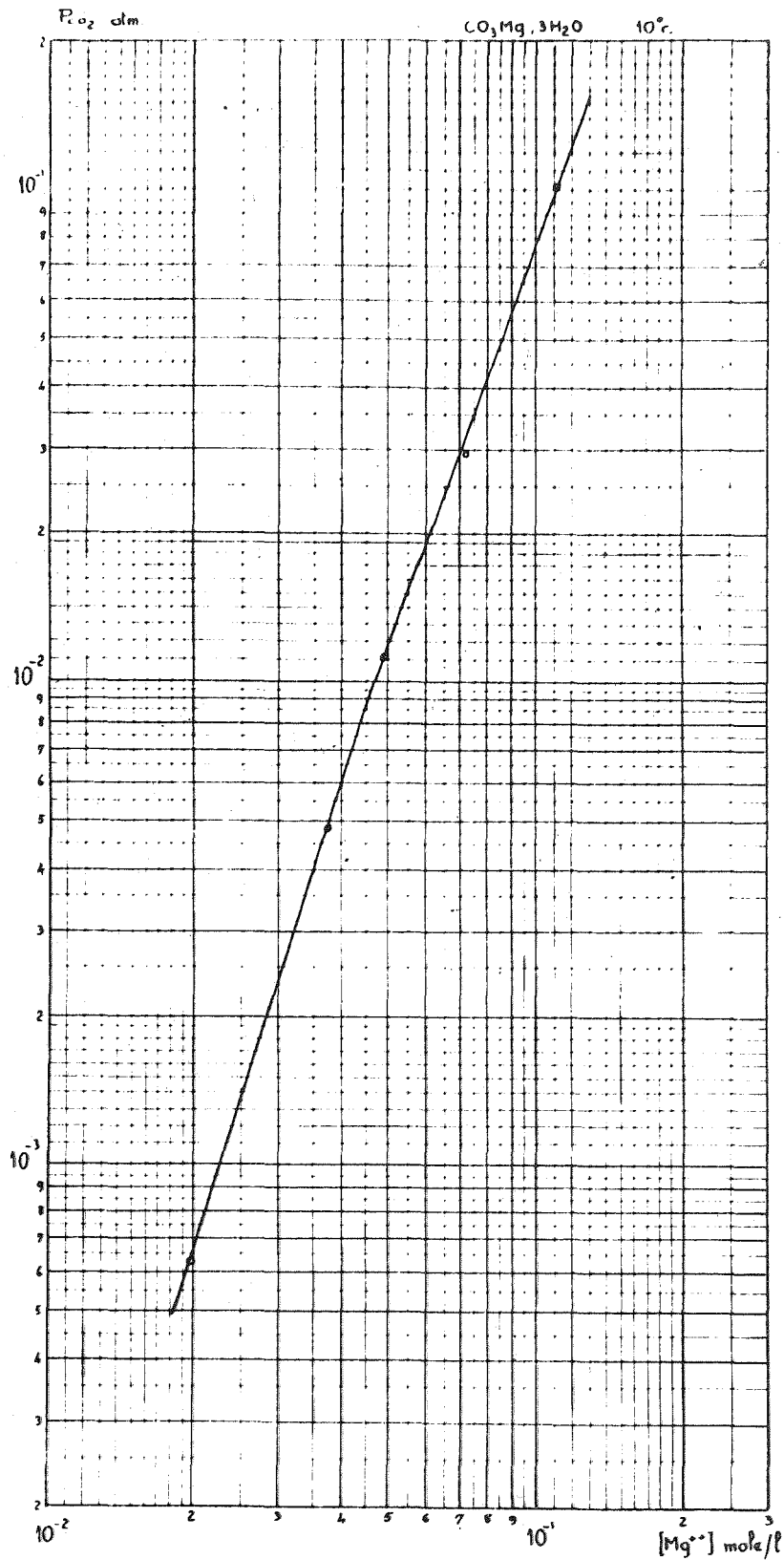


FIG. 8 : Solubilité de la nesquehonite à 10°C, en fonction de la pression partielle de CO_2 (H. Roques, 1964).

gées dans un réseau cristallin mais non ionisées (1).

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

b. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$:

la solubilité de la dolomite est encore très mal connue; F. Trombe (1952) la donne pour beaucoup moins soluble que CaCO_3 et 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°C et pour des pressions de CO_2 de l'ordre de 10^{-3} .

J. Barnes et W. Back (1963) estiment au contraire : $\mathcal{K}_d = (\text{Ca}^{++}) \cdot (\text{Mg}^{++}) \cdot (\text{CO}_3^{--})^2 = 2 \cdot 10^{-17}$ ou $3 \cdot 10^{-17}$ ce qui serait de l'ordre de grandeur de la moitié du produit de solubilité de la calcite (2).

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.

8. Influence d'ions étrangers sur la solubilité des carbonates.

On sait qu'en général la solubilité d'un sel augmente

(1) Ce sens, d'après H. Roques, aurait été donné au mot "complexe" par I. Greenwald (1941, Journ. of Biol. Chem., 141, 789).

(2) R. Garrels et al (1960) donnent un chiffre très différent : $4,7 \cdot 10^{-20}$ à 12°C; les autres résultats de la littérature récente sont compris entre ces extrêmes.

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 solubilité du CaCO_3 et celle du MgCO_3 sont fortement augmentées par la présence de NaCl (G. Frear and J. Johnston, 1929; H. Schoeller, 1962). Au contraire la présence de CaSO_4 diminue la solubilité du 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 CaSO_4 et CaCO_3 , la solubilité de ce dernier diminue de 25% sous une pression partielle de CO_2 de 0,125 atm, et de 21% à la pression partielle de CO_2 de 0,216 atm.

L'accroissement de solubilité observé dans le cas de sels non homoïoniques 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 (millimoles/l)	Accroissement de la solubil. CaCO_3 observée (en %)	Accroissement de la solubil. CaCO_3 calculée (en %)
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 MgCl_2 , à des eaux bicarbonatées, H. Roques obtient le diagramme de solubilité représenté à la fig. 9. On voit par exemple, qu'à pH 7,5, la solubilité de CaCO_3 passe de 164 mg/l à 195 par addition de 24 mg/l de Mg, sous forme de MgCl_2 .

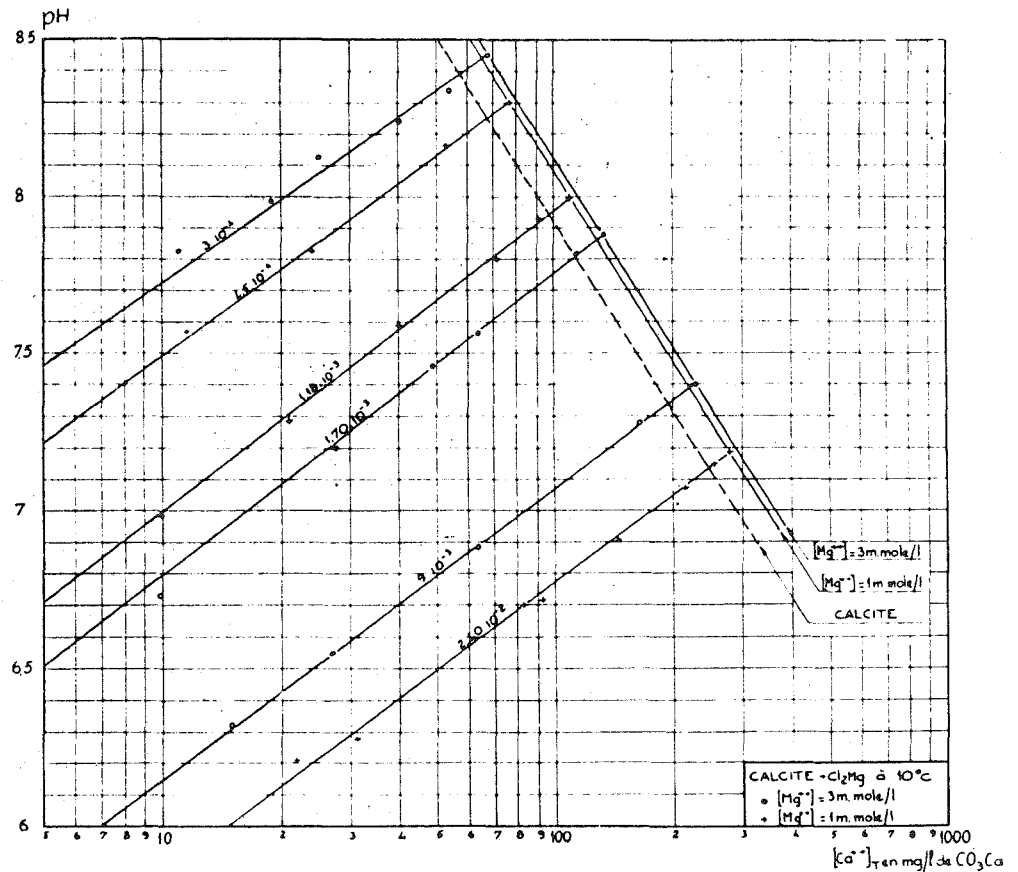


FIG. 9 : Augmentation de solubilité du CaCO_3 par addition de MgCl_2 (H. Roques, 1964).

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 MeCO_3 ou 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 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.

B. 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 (1).

1. 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 Ca^{++} et CO_3^{--} ; dans la deuxième "phase", l'ion CO_3^{--} s'associe à l'hydrogène de l'acide carbonique présent dans l'eau; une troisième voit réagir avec l'eau le CO_2 physiquement dissous; dans la quatrième "phase" enfin, le 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.

(1) 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.

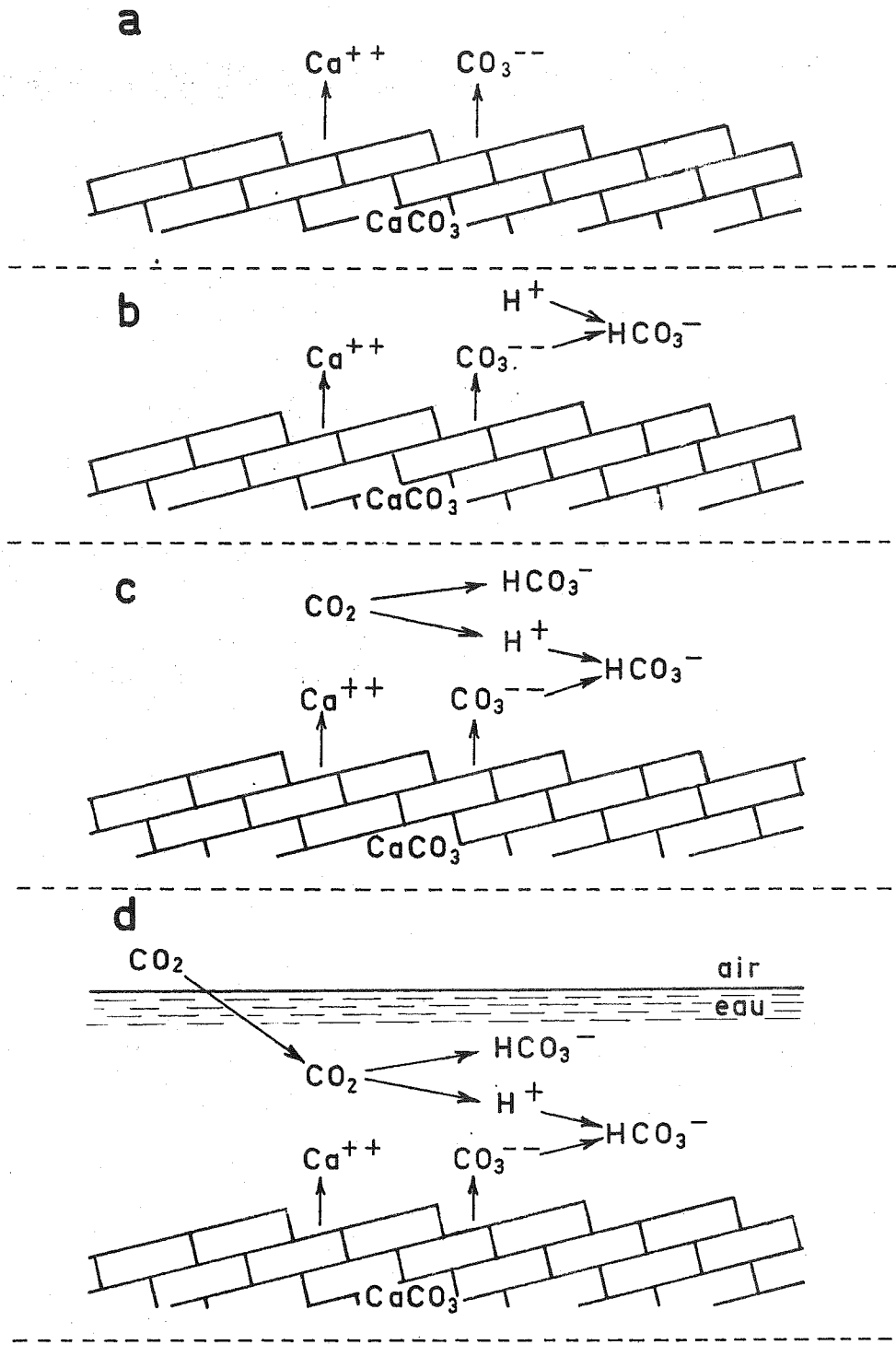


FIG. 10 : (d'après A. Bögli, 1960). Les quatre phases de la dissolution du calcaire.

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 CO_2 (fig. 10, a).
- b.- au cours d'une seconde "phase", des ions CO_3^{--} libérés se combinent à des ions H^+ provenant de l'ionisation de l'acide carbonique (fig. 10,b).

Cette réaction fait disparaître une grande partie du CO_3^{--} car : $10^{-\text{pK}_2} = 2,37.10^{-11}$ à 10°C ; la dissolution du carbonate de calcium recommence alors.

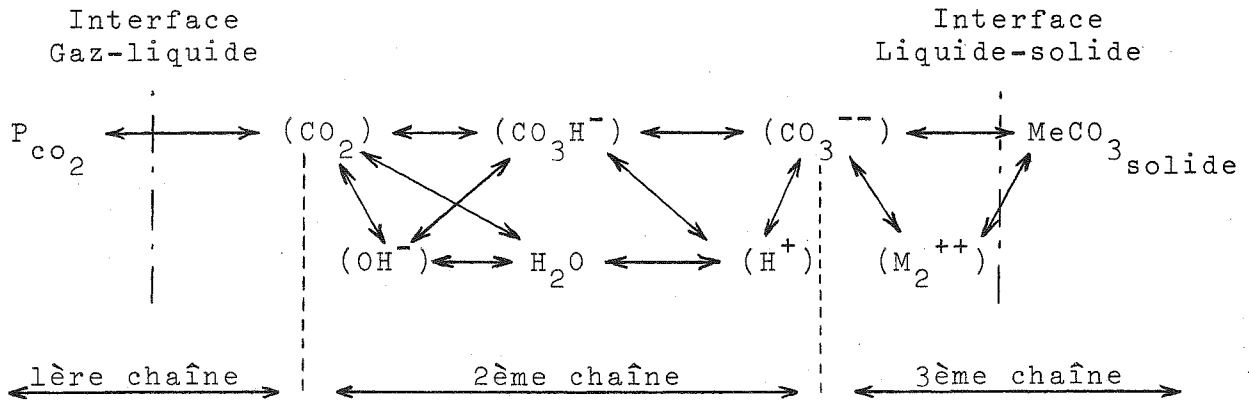
- c.- le CO_2 physiquement dissous s'ionise à son tour (fig. 10,c). La formation d'ions H^+ provoque une remise en marche des phases b et a;
- d.- Le CO_2 physiquement dissous dans l'eau s'épuisant, un déséquilibre s'établit avec l'atmosphère et du CO_2 diffuse de l'air dans l'eau (fig. 10,d). Ceci rompt 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 "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 fig. 11.

2. Les "chaînes" de H. Roques.

Considérant les modifications des équilibres du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MeCO}_3$, H. Roques (1964) montre que l'évolution globale du système procède d'une série de réajustements d'équi-

libre de plusieurs systèmes partiels qu'il présente comme suit :



PHASE DE LA DISSOLUTION	a - b	c	d
VITESSE DE DISSOLUTION	[Graph showing a decreasing curve from phase a to b, then a flat line through phases c and d]		
TEMPS	0	1sec.	1min. 1h. 60h.
DESEQUILIBRE CO_2 air / CO_2 eau	[Graph showing a curve that rises from 0 at t=0, peaks at t=1min, and then decays towards 0 at t=60h]		

FIG. 11 : (d'après A. Bögli, 1960). Schéma du processus de dissolution du calcaire.

La première chaîne concerne les échanges de 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.

a. la première chaîne.

La vitesse d'échange du 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 $P_{\text{CO}_2} \approx D \cdot (\text{CO}_2)$ 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 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 CO_2 entre les gouttes et une atmosphère moins riche en 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 CO_2 échangée durant la période de formation de la goutte représente 90% de la différence de P_{CO_2} entre le liquide et l'atmosphère lorsque la période de formation est de 3 ou 4 heures;
- le départ de 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 à $P_{\text{CO}_2} = 8.10^{-3}$ tombant dans une atmosphère où $P_{\text{CO}_2} = 3.10^{-4}$ perd pour une période de formation et chute de 15 sec :

38% de son CO_2 après 10 cm de chute;
56% " " après 100 cm;

pour une période de formation et chute de 4 min :

54% de son CO_2 après 10 cm;
70% " " après 100 cm;

pour une période de formation et chute de 30 min :

73% de son CO_2 après 10 cm;
82% " " 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.

b. 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 CO_2 et H_2O 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 $[H^+]$ est liée de façon bi-univoque à l'évolution générale du système.

H. Roques exprime donc en pH les variations de P_{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.

c. 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.

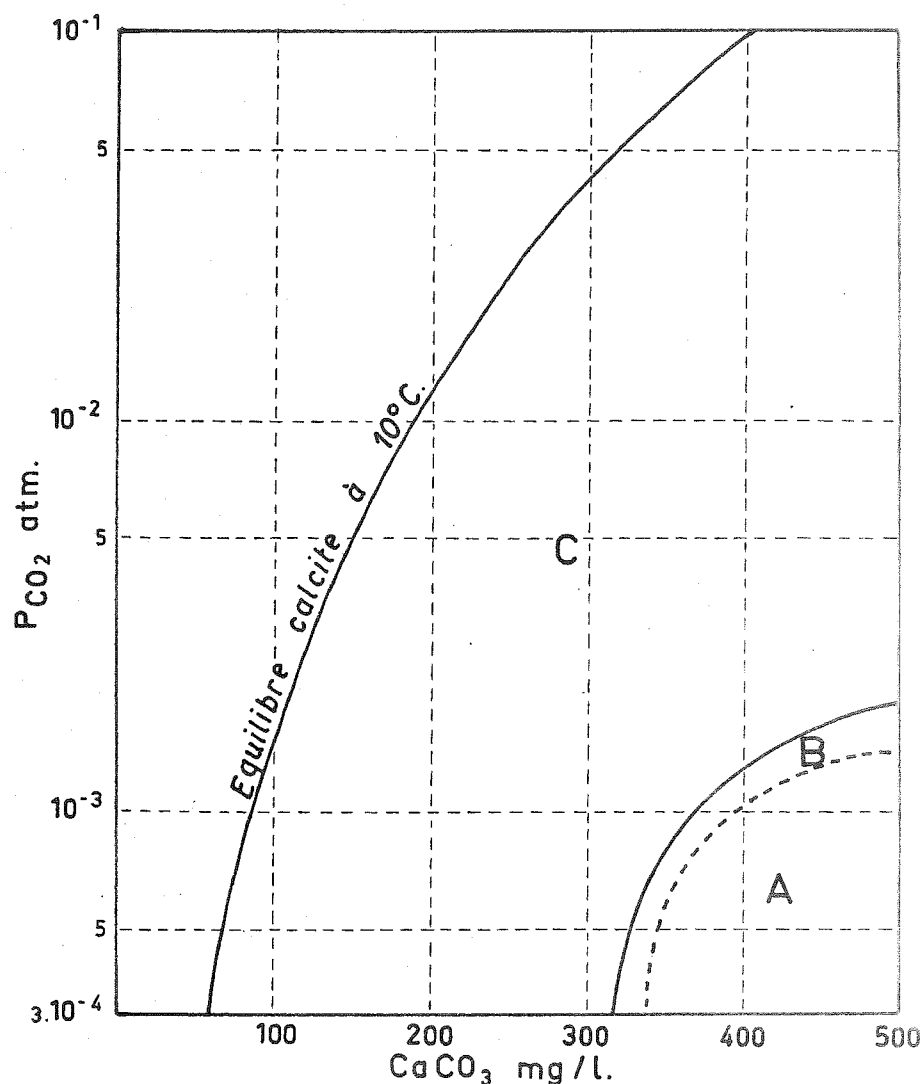


FIG. 12 : Secteur de métastabilité du CaCO₃ (sous forme de calcite ou de vaterite), C, et secteur de précipitation immédiate (sous forme de vaterite, A, ou de calcite, B). D'après H. Roques, 1964.

Dans les conditions des expériences, l'équilibre de la première chaîne était réalisé très rapidement par un barbotage énergique de CO₂ dans l'eau; cette chaîne ainsi ne présentait pas d'inertie à l'évolution du 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 $\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--} \longrightarrow \text{CaCO}_3$) 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 CO_2 de l'air dans l'eau ne soit pas très faible ou nulle.

3. 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 CO_2 diffuse lentement et les ions 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 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 :

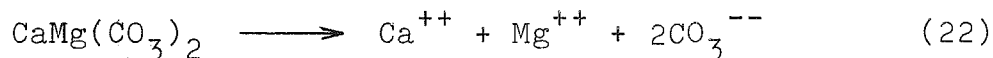
$0,57 \frac{D}{\bar{v}^a}$, où \bar{v} est la vitesse moyenne de la solution, a le rayon du capillaire, D une constante de diffusion de l'ordre de $2.10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Si, par exemple, l'eau descend librement par gravité le long d'un capillaire vertical de 0,25 mm de rayon, ℓ sera égal à 1 m. Si le rayon atteint 1 mm, la vitesse augmente fort, la turbulence apparaît et la distance ℓ augmen-

te 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.

4. 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.

5. 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 Cu^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} ont une action similaire; Mn^{++} et K^+ ont beaucoup moins d'influence; Pb^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Cd^{++} et Na^+ en ont très peu.

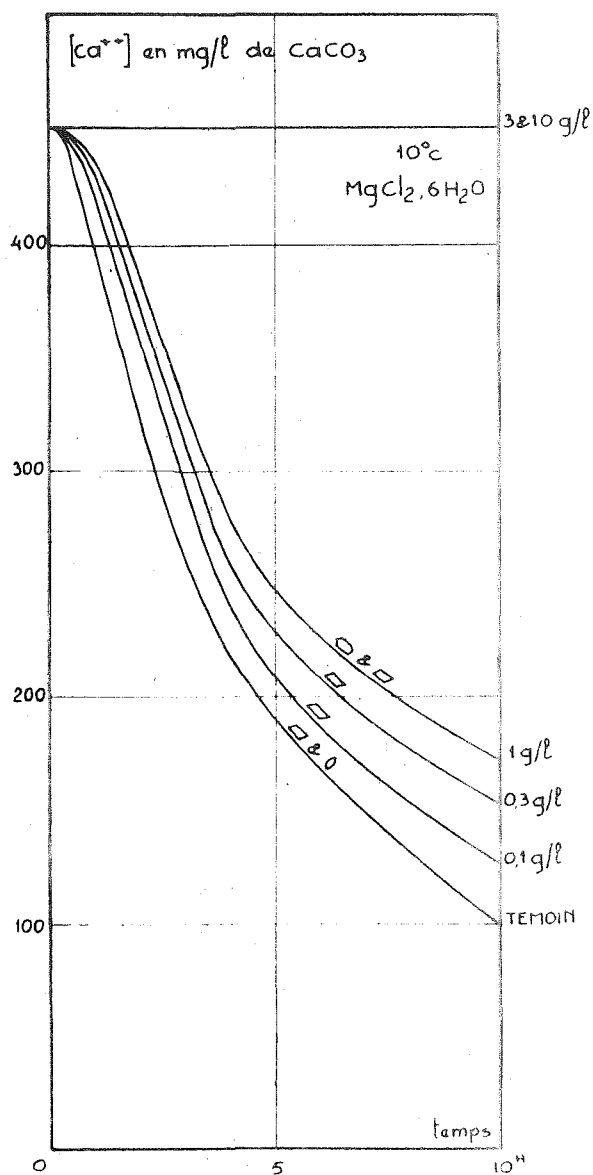


FIG. 13 : Vitesse de précipitation du $CaCO_3$ (mesurée par la diminution de la teneur en Ca dissous en fonction du temps), en présence de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ à diverses concentrations (d'après H. Roques, 1964).

Si, au lieu d'introduire l'ion Mg^{++} sous forme de chlorure ou de sulfate, on met dans la solution du $MgCO_3$, la précipitation du $CaCO_3$ est plus rapide, et, à l'équilibre, il

reste une teneur moindre en 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 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 CO_2 sur les autres acides dans les phénomènes de dissolution; la pression partielle équilibrante du CO_2 dans la phase gazeuse représente donc un facteur essentiel de la dissolution.

+

+

+

C H A P I T R E II

Méthode de travail et techniques d'étude des eaux

S O M M A I R E .

=====

Description des moyens mis en oeuvre pour l'étude de l'action actuelle de l'eau sur le calcaire.

A. METHODE : Définition du système $H_2O-CO_2-CaCO_3$ à partir de $[Ca^{++}]$, pH, et T.

Recherche de la teneur de l'eau en calcaire dissous. Cette teneur, multipliée par le débit, donne la quantité de calcaire enlevée à la roche par unité de temps. Précautions nécessaires.

B. TECHNIQUES : Techniques de prélèvement; mesures faites sur place et calculs d'erreurs; analyses chimiques; leur précision; calcul de la teneur en CO_2 .

C. PRESENTATION DES RESULTATS : Explication des tableaux d'analyses; unités qui y sont employées.

A. METHODE DE TRAVAIL.

Le but de cette première partie des recherches était de connaître l'action actuelle de l'eau sur le calcaire. Dans ce but, des mesures et des analyses ont été faites en de nombreux points, à plusieurs moments différents. L'espacement entre deux prélèvements consécutifs en vue de connaître les variations des qualités de l'eau au cours du temps, a varié, selon les besoins, entre une heure et un mois. D'autre part, des mesures faites simultanément en divers points d'un même bassin ou d'un même cours d'eau ont permis l'étude des modifications subies par une eau au cours de son trajet.

On pourrait se contenter d'exprimer l'action de l'eau par son contenu en calcaire dissous; mais il est important de connaître aussi la quantité de carbonate dissous qui pourrait encore être ajoutée dans l'eau, c'est-à-dire l'agressivité de cette dernière.

Ceci exige la connaissance de la teneur en CO_2 libre de la solution : en effet, suivant que cette teneur sera égale, supérieure ou inférieure à la quantité du CO_2 libre nécessaire pour maintenir en solution le carbonate déjà dissous, la solution sera en équilibre, ou agressive, ou sursaturée.

La teneur en CO_2 libre, et par là la teneur éventuelle en CO_2 agressif, peut s'obtenir par calcul si l'on connaît, à une température donnée, la teneur en carbonate et bicarbonate de calcium dissous et le pH. On a vu plus haut qu'en fait $[\text{Ca}^{++}]$, pH et t° suffisent à définir le système :

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

à condition que la teneur en ions carbonates soit négligeable devant celle en ions bicarbonates, ce qui est le cas pour toutes les eaux étudiées (voir Ch. I, A, 4).

On pourrait évidemment définir le système $H_2O - CO_2 - CaCO_3$ à partir d'autres variables que celles qui ont été mesurées; notre choix a été dicté par des considérations techniques : pour obtenir la même précision dans des mesures qui devaient être faites en grande partie sur le terrain, il eût fallu, pour mesurer d'autres variables, par exemple $[CO_2]$, soit beaucoup plus de temps, soit un appareillage beaucoup trop coûteux ou trop encombrant pour être transporté sous terre.

Une double réserve doit toutefois être faite à l'application de la formule (21) : ni l'eau ni le calcaire ne sont rigoureusement purs. L'eau contient d'autres anions que CO_3^{--} et HCO_3^- susceptibles de se combiner à Ca^{++} ; en outre, les calcaires étudiés contiennent fréquemment une quantité non négligeable de dolomite notamment. Pour parer au premier de ces risques d'erreurs, la teneur de l'eau en bicarbonates a été mesurée en même temps que la teneur en calcium; à plusieurs reprises en outre, la présence d'autres anions a été recherchée. La seconde difficulté, la présence de magnésium, a été levée par le titrage de la dureté temporaire totale ($Ca^{++} + Mg^{++}$) ; ceci nécessitait évidemment en outre un titrage séparé de calcium ou du magnésium, qui a été fait non dans chaque cas, mais pour plusieurs échantillons-témoins dans les différentes régions et à plusieurs moments de l'année.

Les données précédentes permettent de connaître avec une approximation satisfaisante les qualités d'une eau bicarbonatée; la mesure du débit de l'eau donne alors une indication des quantités de sel transportées à un moment donné en un point donné; de plus, si l'eau n'a encore à aucun moment précipité de carbonate, on peut calculer la quantité totale de carbonate enlevée à la roche en amont du lieu de prélèvement de l'échantillon.

La méthode appliquée est donc simple dans son principe et directe. Les premiers essais que nous avons effectués

ont cependant montré combien les techniques qu'elle comporte sont délicates : il est primordial que l'eau ne subisse aucune modification avant l'analyse, afin que les quantités de calcaire et de gaz carbonique décelées correspondent à ce qu'il y avait dans l'eau au moment du prélèvement. On verra dans les lignes qui suivent quelles précautions techniques ont été prises.

Systématiquement, la prééminence a été accordée aux mesures et analyses faites sur le lieu même du prélèvement, sur les berges des cours d'eau ou dans les grottes : cela faisait partie intégrante de la méthode que nous nous étions tracée.

B. TECHNIQUES.

On peut diviser les techniques employées en deux groupes : celui des mesures physiques qui ont été faites dans le milieu naturel même (débit, température, pH) et celui des analyses chimiques faites sur des quantités déterminées d'eau prélevée.

1. Mesures sur place et prélèvement.

a. La température.

Des thermomètres hydrologiques gradués au 1/5 de degré ont été utilisés. Dans le cours d'eau, la température était prise dans le courant, mais non dans un endroit trop turbulent.

Lors des prélèvements d'eau très peu abondante (gouttes suintant au plafond des grottes, filets dégoulinant le long de parois, flaques très peu profondes), la mesure de la température de l'air a remplacé celle de l'eau, impossible à prendre avec l'appareillage dont nous disposions; il est vrai que dans de tels cas, les deux températures sont très généralement très voisines.

Les mesures ont été estimées au 1/10 de degré, mais la comparaison des lectures faites en un même point avec les divers thermomètres et une vérification de leur zéro dans la glace fondante ont fait apparaître des discordances et des erreurs pouvant atteindre $0,2^{\circ}\text{C}$. On peut considérer que la précision est en tout cas meilleure que $0,3^{\circ}\text{C}$. Or dans tous les calculs chimiques nous n'avons jamais dépassé la précision de $0,5^{\circ}\text{C}$ -et même, en général, de 1°C - en ce qui concerne l'influence de la température sur les équilibres et les vitesses de réaction.

b. Le pH

L'instabilité du pH de certaines eaux oblige à le mesurer sur place. C'est un pHmètre portatif Métrohm E280A qui a été utilisé sur le terrain comme au laboratoire; l'appareil s'est révélé particulièrement stable, robuste et portatif. Toutes les mesures ont été faites avec une électrode de verre combinée Métrohm EA121XA.

L'électrode a été étalonnée à l'aide de deux tampons Métrohm :

- un tampon au phosphate, $\text{pH}7 \pm 0,02$ à 20°C .
- un tampon au phtalate , $\text{pH}4 \pm 0,02$ à 20°C .

L'emploi fréquent des deux tampons à la suite l'un de l'autre lors des étalonnages a montré que lorsque le pHmètre était standardisé d'après le premier, l'erreur sur le second ne dépassait jamais 0,05 unité pH, ce qui représente à peu près la somme des erreurs admises sur les tampons, et constitue aussi la précision de lecture de l'appareil, qui est pourvu d'une graduation à miroir au 1/10 unité pH.

La reproductibilité des mesures s'est avérée meilleure que 0,05 unité pH; on peut donc considérer que l'erreur absolue de mesure de l'appareil était bien inférieure à 0,1 unité de pH. Toutefois, pour des minéralisations très faibles,

H. Roques (1964, p.324) a noté qu'une erreur systématique s'introduit dans la chaîne de mesure dans le cas de milieux extrêmement peu minéralisés. Cette erreur atteindrait, pour des solutions ne comportant que 10 mg CaCO_3 /l, 0,2 ou même 0,3 unité pH (par excès); l'erreur devient négligeable vers 70 mg CaCO_3 /l (op.cit., p.321). Nous n'avons pas voulu réduire cette erreur systématique annoncée par H. Roques sur le pH des milieux très peu minéralisés. Elle ne concerne guère, dans le cadre de ce travail, que les eaux n'ayant pas encore atteint le substratum calcaire.

A l'erreur de lecture ($\pm 0,05$ unité pH), on ajoutera donc, pour des solutions très peu minéralisées une erreur systématique pouvant peut-être atteindre $+ 0,3$ lorsque la teneur en sels est de l'ordre de 10 mg/l. En dehors de cette dernière zone, si l'on ajoute à l'erreur de lecture l'erreur possible sur l'étalonnage ($\pm 0,02$ unité pH) on voit que l'erreur absolue des mesures de pH est de l'ordre de $\pm 0,07$ unité pH. Quant à la stabilité de l'aiguille, elle s'est avérée remarquable pour un appareil portatif.

La mesure du pH peut toutefois être entachée d'une erreur beaucoup plus grande que celle inhérente à l'instrument de mesure. C'est ce que montre la figure 14, empruntée à W. Back (1962). On y remarque que les pH mesurés sur le terrain et en laboratoire sont très différents dans une gamme de pH pourtant réduite. L'écart moyen entre les mesures est élevé; l'écart maximum est proche de 1 unité pH! Devant la même difficulté d'interpréter des pH mesurés en laboratoire, W. Back (1961) puis D. Smith et D. Mead (1962) considèrent cette méthode comme non satisfaisante, de même que la mesure colorimétrique du pH, inapplicable sous l'éclairage pauvre dont on dispose en grotte ou dans les ruisseaux sous bois.

Les écarts observés entre les mesures de terrain et celles du laboratoire peuvent être dus aux causes suivantes :

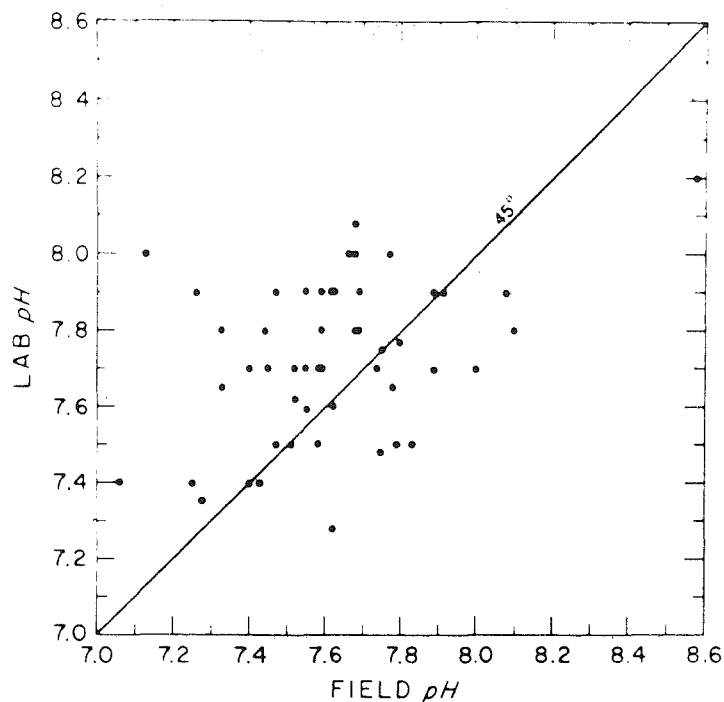


FIG. 14 : Comparaison de pH mesurés sur le terrain et en laboratoire par W. Back, 1962.

- modification de la température, entraînant une modification du pH et un déplacement des équilibres chimiques; un réchauffement provoque un départ de CO_2 dont la solubilité dans l'eau diminue de moitié entre 0 et 18°;
- départ de CO_2 par diminution de sa pression partielle dans la phase gazeuse : si le flacon n'est pas fermé hermétiquement ou si de l'air y subsiste au-dessus de l'eau, le gaz carbonique dissous se met peu à peu en équilibre avec sa pression partielle dans l'air;
- disparition d'un équilibre instable ou métastable : au cours du transport, des particules en suspension peuvent se dissoudre; des solutions sursaturées peuvent précipiter.
- enfin, on n'envisagera pas ici les conséquences d'un stockage prolongé, qui est prohibé (mise en solution de la silice

de certains flacons, développements bactériens, etc.). Il ne peut en particulier être question, dans le but qui nous préoccupe, d'admettre comme le font F. Rainwater et L. Thatcher (1960) des stockages de trois mois, ni même d'une semaine.

La plupart des mesures de pH de ce travail ayant été faites sur le terrain puis en laboratoire, nous avons calculé l'écart quadratique moyen entre ces deux données pour les 135 premières analyses faites au cours des circuits mensuels dont il sera question plus loin. L'écart quadratique moyen est de 0,14 unité pH, soit le double de l'erreur de mesure admise, bien que dans ce cas la mesure en laboratoire fût toujours prise le même jour que la mesure en milieu naturel. L'écart quadratique moyen est un peu moindre dans le cas où les mesures sont faites dans un laboratoire installé près du terrain : dans le cas de 44 analyses effectuées les 5,6 et 7 juin 1964 dans un laboratoire distant de 3 Km seulement du point le plus éloigné, l'écart quadratique moyen s'abaisse à 0,10. Par contre, les 28 premières analyses d'eaux qui ont été faites à grande distance du laboratoire (analyses dans les vallées de la Lesse, de la Lomme, de l'Eau Noire, du Hoyoux, etc...) montrent un écart quadratique moyen de 0,22. Ces différences ne peuvent s'expliquer que par la distance et la durée du transport. Les calculs d'écart nous amènent donc à considérer : 1° que la mesure en laboratoire est d'autant plus inexacte qu'un temps long et une distance importante séparent le prélèvement de l'analyse;

2° que la précision intrinsèque de l'appareil utilisé est confirmée par la diminution de l'écart (0,22 - 0,14 - 0,10) au fur et à mesure que le laboratoire se rapproche des lieux de prélèvements;

3° qu'en tout état de cause la mesure faite en milieu naturel est meilleure que la mesure en laboratoire.

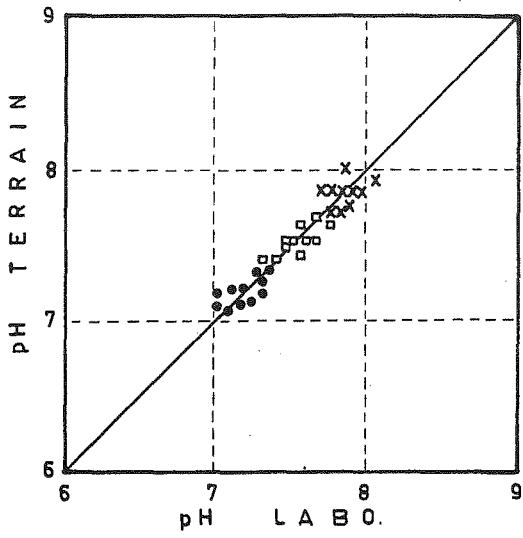


FIG. 15.

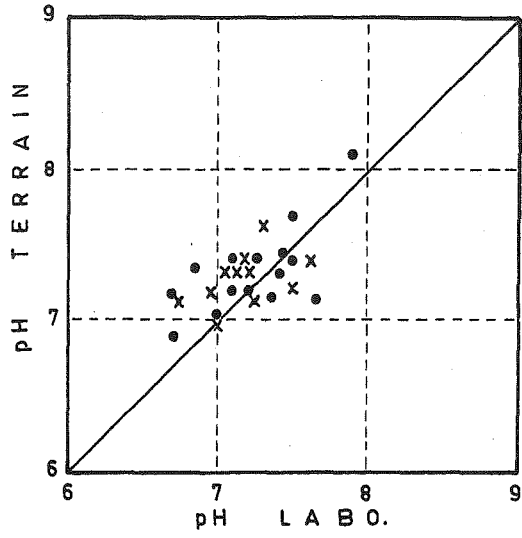


FIG. 16.

FIG 17^a

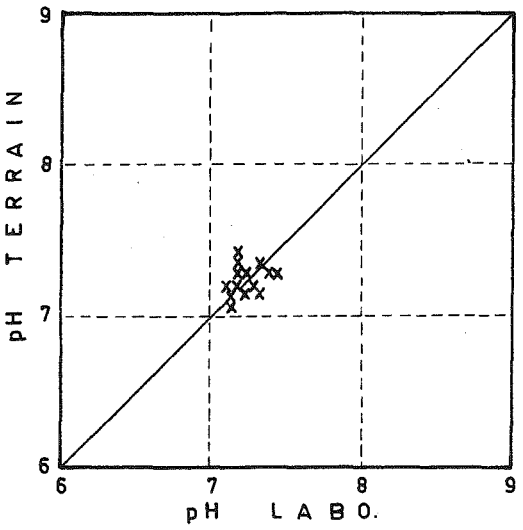
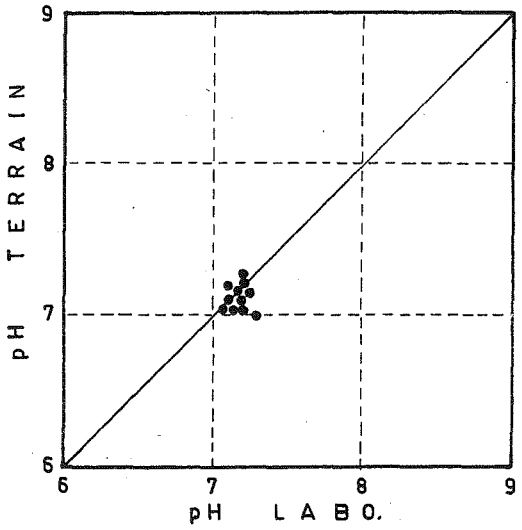


FIG 17^b



A titre de comparaison avec le diagramme de W. Back (fig. 14), nous donnons ici quelques exemples de graphiques représentant les différences entre pH de terrain et pH de laboratoire. Le premier (fig. 15) concerne les analyses de juin 1964 dont il a déjà été question plus haut; l'écart quadratique moyen est légèrement plus grand pour les deux premiers points de prélèvement (0,11) qui sont situés à l'amont de la région calcaire que pour le troisième point (0,09) qui est une résurgence en terrain calcaire, et qui présente donc une minéralisation plus importante.

Il semble donc que les eaux de la résurgence soient un peu plus stables que les eaux des ruisseaux en amont des pertes karstiques.

Cela est clairement confirmé par la comparaison des figures 16 et 17. Ces deux figures sont relatives à des eaux analysées mensuellement pendant plus d'un an. La figure 16 concerne deux points d'un ruisseau en amont des secteurs calcaires; la figure 17 concerne deux points de résurgence d'eaux karstiques. On voit que les pH des eaux douces (fig.16) varient beaucoup plus entre le terrain et le laboratoire que celui des eaux dures des résurgences (fig.17) qui sont aussi stables durant leur transport qu'au fil de l'année (les analyses ont été effectuées mensuellement en chaque lieu).

FIG. 15 : Comparaison des pH mesurés sur le terrain et en laboratoire (séance des 5,6 et 7 juin 1964)
 1 : Chantoir du fond Léval;
 2 : Chantoir de la Préalie;
 3 : Résurgence Trou bleu à Chanxhe.

FIG. 16 : Comparaison des pH mesurés sur le terrain et en laboratoire (analyses mensuelles à Sècheval).
 1 : ruisseau de Sècheval, à son passage sur le poudingue givétien;
 2 : le même, à son point de perte.

FIG. 17 : Comparaison des pH mesurés sur le terrain et en laboratoire (analyses mensuelles).
 1 : résurgence (Trou bleu) de Chanxhe;
 2 : résurgence du Moulin à Comblain-au-Pont.

Les erreurs de pH de laboratoire sont donc fonction non seulement des aléas du transport, mais aussi du degré de tamponnement de l'eau, dû à sa dureté.

Les mesures de pH en laboratoire ne peuvent donc remplacer les mesures sur le terrain; toutefois, pour des solutions assez minéralisées (plus de 100 ppm de CaCO_3 , cas général des eaux ayant eu un contact avec du calcaire), l'écart quadratique moyen, calculé sur les 100 premières mesures effectuées dans le cadre de ce travail, s'abaisse à 0,12 unité pH (erreur maximum enregistrée : 0,30 unité pH).

c. Le débit.

La mesure des débits des cours d'eau n'est pas entrée pour elle-même dans nos préoccupations; mais une mesure chimique change évidemment complètement de sens suivant qu'elle s'applique à une eau coulant goutte à goutte ou à un ruisseau en crue.

Dans les analyses d'eaux de concrétions souterraines, le débit a été mesuré en gouttes par minute, les gouttes ayant un volume compris entre 0,05 et 0,08 ml.

Le débit des ruisseaux fut estimé d'après la mesure de la section et celle de la vitesse maximum en surface sur un tronçon rectiligne du courant. Nous avons employé la formule approchée proposée par H. Schoeller (1962, p.501) : soient

S la section (dm^2)

V la vitesse maximum en surface (dm/sec)

Q le débit (l/sec)

$$Q = (0,4 \text{ à } 0,6) S.V.$$

le coefficient étant de 0,4 quand le cours d'eau est très étalé, de 0,6 quand sa profondeur est égale ou supérieure à la largeur, de 0,5 dans les cas intermédiaires.

On a négligé l'influence de la rugosité du fond. Ceci entraîne une erreur qui, d'après quelques exemples que nous avons calculés

suivant H. Schoeller (1962, p. 501), peut atteindre 30% de la valeur de Q , dans des cas extrêmes. Mais la correction de cette erreur, tout en compliquant les calculs, ne donnerait qu'une précision illusoire car la formule employée n'est qu'une approximation, et son mérite principal est qu'elle donne, sinon des valeurs absolues, du moins des proportions assez exactes, entre les différents débits d'un cours d'eau en un point, au cours de l'année; dans les comparaisons de cours d'eau à cours d'eau, surtout lorsqu'ils présentent des sections ou des vitesses d'écoulement très différentes, on ne retiendra guère que les ordres de grandeur. Telle quelle, la formule approchée proposée plus haut suffit cependant pour les enseignements que l'on tirera plus loin des mesures de débit et, en tout état de cause, cette technique est la meilleure de celles utilisables sur le terrain pour tous les types de cours d'eau et sans appareillage coûteux. Dans le cas des débits très faibles (inférieurs à 3 l/sec) nous avons toutefois pu obtenir une précision beaucoup meilleure (erreur certainement inférieure à 20%) en mesurant le temps de remplissage d'un récipient de capacité connue.

d. Le prélèvement.

Le prélèvement est la source possible d'erreurs très lourdes. Aussi une importance particulière a-t-elle été accordée au rinçage des flacons, au mode de remplissage et au soin avec lequel on a évité toute contamination de l'échantillon par de l'eau ou des matières quelconques.

L'échantillon une fois prélevé dans un flacon de verre blanc, celui-ci était immédiatement bouché (sous l'eau si possible) à l'aide d'un bouchon de verre rodé, et sans que subsiste de bulle d'air (contrairement à ce que préconisent : F. Rainwater et L. Thatcher, 1960). Placé à l'abri de la lumière et des chocs dans une caisse-thermos, le flacon était alors immédiatement amené au lieu d'analyse.



PHOTO 1. Prélèvement d'eau dans la Grotte de Comblain-au-Pont. pHmètre avec son électrode combinée, et thermomètre hydrologique.

Lors des analyses faites sous terre ou en campagne, les analyses étaient toujours terminées moins de deux heures après le prélèvement. Dans de tels cas, le pH au lieu d'analyse s'est fréquemment avéré strictement égal au pH au lieu de prélèvement; la température ne variait guère de plus d'un degré ou deux. Lorsque les analyses étaient faites au laboratoire, le laps de temps pouvait atteindre une demi-journée, et, dans des cas rares, l'analyse a parfois dû être reportée au lendemain. Dans ce laps de temps, les caisses thermo-isolantes se sont révélées très efficaces.

Il est certain cependant que le temps qui sépare l'analyse du prélèvement, et plus encore la distance (donc les chocs et les cahots) et la différence de température sont des sources probables d'erreurs. C'est pourquoi l'installation du laboratoire aussi près que possible des eaux analysées, et parfois au lieu même des prélèvements, est une opération dont les avantages valent largement les difficultés qu'il y a parfois à opérer le déplacement du matériel et l'analyse en campagne.

2. Les analyses chimiques.

a. Calcium et magnésium.

Le calcium et le magnésium ont été dosés ensemble par complexométrie, à l'aide d'EDTA (G. Schwarzenbach, 1955; G. Duyckaerts, 1957; F. Rainwater et L. Thatcher, 1960; D. Smith et D. Mead, 1962).

La teneur en calcium a également été mesurée seule, par complexométrie également, et suivant la méthode décrite dans les mêmes ouvrages.

L'indicateur utilisé était constitué des pastilles d'indicateur-tampon Merck 8430 pour l'analyse calcium-magnésium, et de murexide pour l'analyse du calcium seul (G. Duyckaerts, 1957). Le virage du murexide n'est pas très net et nous avons eu recours plusieurs fois au titrimètre photométrique (cf. p. 49).

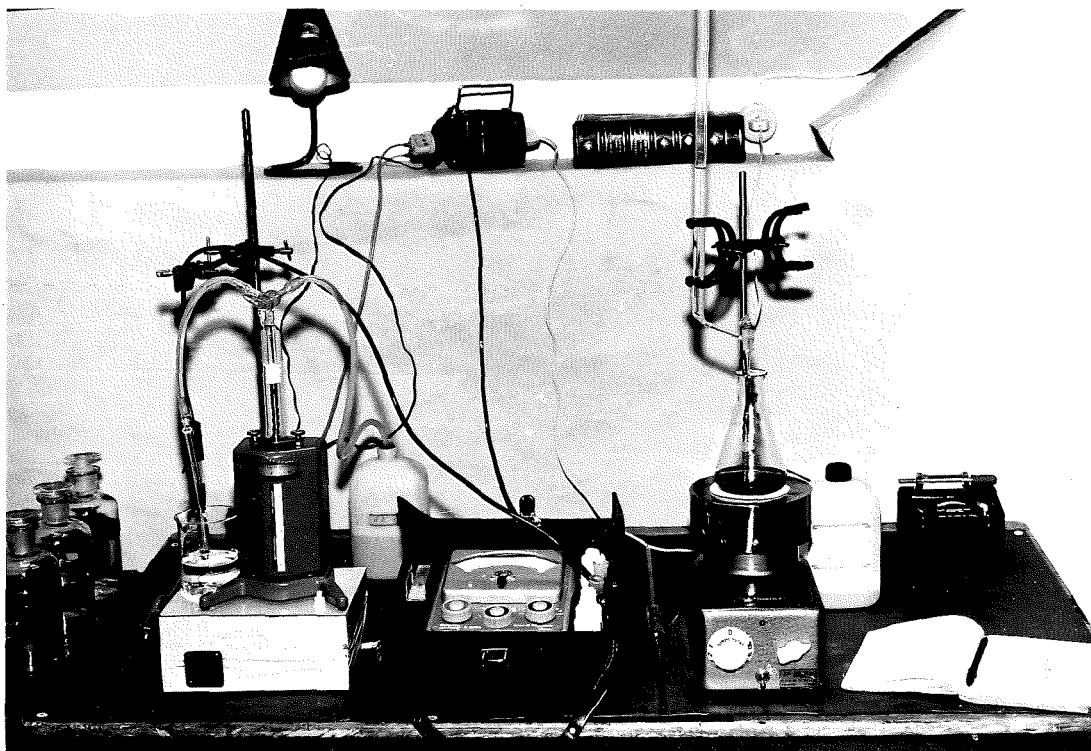


PHOTO 2. Laboratoire de campagne. De gauche à droite :
flacons de verre pour prélèvements; sur un socle à agitateur magnétique, burette à piston pour mesure du titre alcalin complet (par HCl); pHmètre pour repérage du terme du titrage d'alcalinité; sur un second socle à agitateur magnétique, burette pour le titrage complexométrique du calcium et du magnésium (par EDTA); résistivimètre.

La précision des analyses peut s'estimer comme suit : l'erreur maximum possible sur le titrage des eaux est de deux gouttes de réactif. Ces deux gouttes représentent une erreur de 0,18 mg sur la teneur en CaCO_3 de l'échantillon de 50 ml soumis à l'analyse, soit donc une erreur de 3,6 mg CaCO_3 /l. Les autres erreurs : erreur de titration du réactif, erreur sur le volume d'eau analysé, etc... sont négligeables devant la première, et on admettra donc que les eaux ont été titrées à 4 mg CaCO_3 /l près; dans le cas d'eaux d'une dureté ordinaire dans les cours d'eau souterrains analysés, ceci représente une erreur de 2% environ.

b. Alcalinité.

L'alcalinité englobe la totalité des substances à réaction alcaline dissoutes. Dans les eaux étudiées, les bicarbonates forment de loin la part la plus importante de ces substances; aux pH inférieurs à 8,3, les hydroxydes et les carbonates de calcium et de magnésium sont très peu solubles, et les autres ions à réaction alcaline sont en quantité très faible par rapport aux bicarbonates. Le T.A.C. (titre alcalin complet) revient donc à fort peu de chose près à un dosage des bicarbonates; c'est la valeur maximum de la teneur en bicarbonates. Le T.A.C. a été déterminé suivant les normes de l'Institut belge de Normalisation : NBN 343; toutefois, nous avons modifié le mode opératoire sur deux points : le titrage a été effectué avec une solution d'acide chlorhydrique qui, au lieu d'être 0,1 N, a été 0,05 N à 0,033 N, suivant le degré d'alcalinité des eaux étudiées. Un acide 0,1 N ne permet en effet pas, à la burette de Mohr, et sur des échantillons d'eau de 50 ou 100 ml, de dosage aussi précis que l'exigeait notre propos. D'autre part, nous avons remplacé le méthylorange par le pH mètre, ce qui supprimait l'incertitude de la zone de virage de l'indicateur. Le mode opératoire NBN 343 est reproduit dans le Livre de l'Eau édité par le CEBEDEAU (1954, p. 295, et 1964, p. 349).

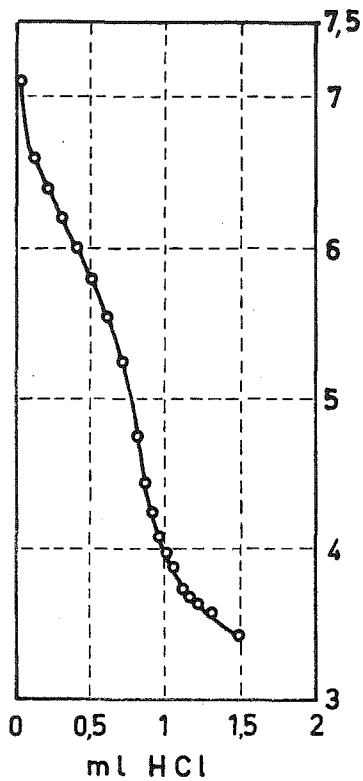


FIG. 18.

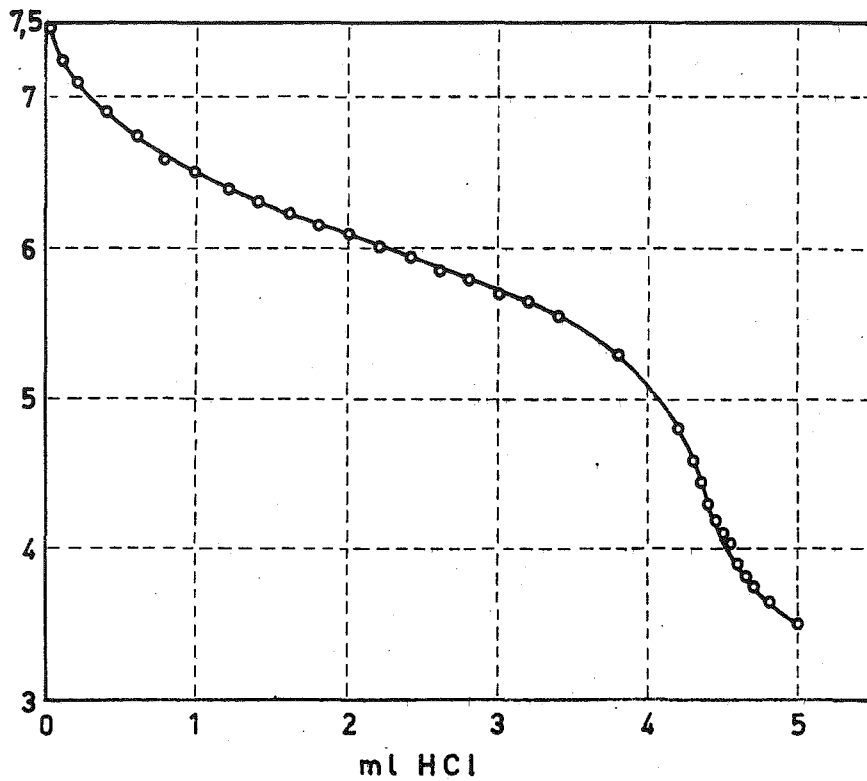
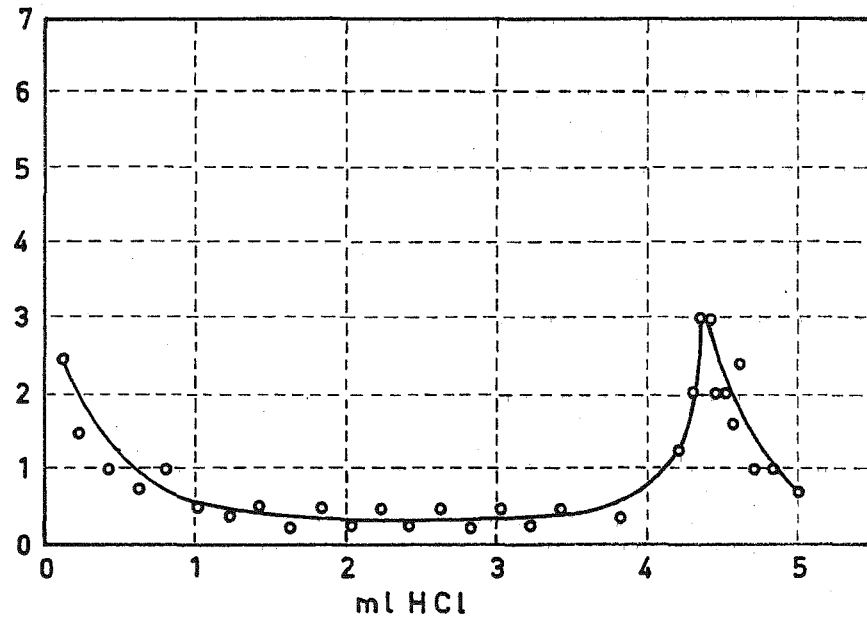
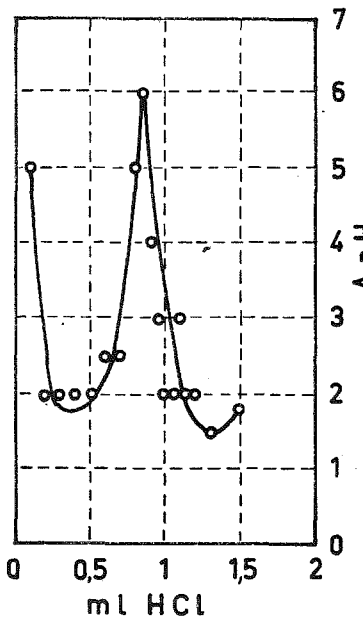


FIG. 19.



L'erreur de titrage sur l'alcalinité est en principe plus faible que celle sur la dureté; en effet, les analyses ont été faites avec une erreur de moins de deux gouttes d'acide; deux gouttes réagissent avec 0,18 mg CaCO_3 , et le titrage est opéré sur 100 ml; l'erreur est donc inférieure à 1,8 mg/l. Mais il faut ajouter une erreur sur le pH, dont la lecture détermine le terme de l'analyse (calcul d'erreur sur le pH : voir plus haut); nous avons déterminé expérimentalement que la reproductibilité des mesures de titre alcalin est en réalité de quatre gouttes d'acide, soit de 3,6 mg CaCO_3 /l. Les autres erreurs sont négligeables devant les deux premières et la précision admise est donc la même que pour la complexométrie : 4 mg CaCO_3 /l. Il faut ajouter ici que le titre alcalin s'est avéré instable dans le temps, et sa mesure plus délicate que celle de la dureté, du fait notamment de l'importance de l'agitation sur l'expulsion du CO_2 de la solution; dans toutes les analyses, un agitateur magnétique a été utilisé. Des essais nous ont montré que si l'agitation est suffisante et le titrage suffisamment lent, la teneur initiale en bicarbonates est pratiquement sans influence sur le terme du titrage (voir figures 18 à 20). Ceci confirme les résultats expérimentaux de I. Barnes (1964).

FIG. 18 : Courbe de titrage d'une eau très douce (Aisne, éch. 7 du 5.8.65 : T.A.C. 17 mg CaCO_3 /l).

FIG. 19 : Courbe de titrage d'une eau peu dure (Aisne, éch. 10 du 5.8.65 : T.A.C. 81 mg CaCO_3 /l).

c. Autres analyses.

Calcium : le calcium seul a été analysé par complexométrie, avec comme indicateur le murexide, au laboratoire du Professeur P. Michot; il a été fait usage pour ces analyses d'un titrimètre photométrique Metrohm E 1009.

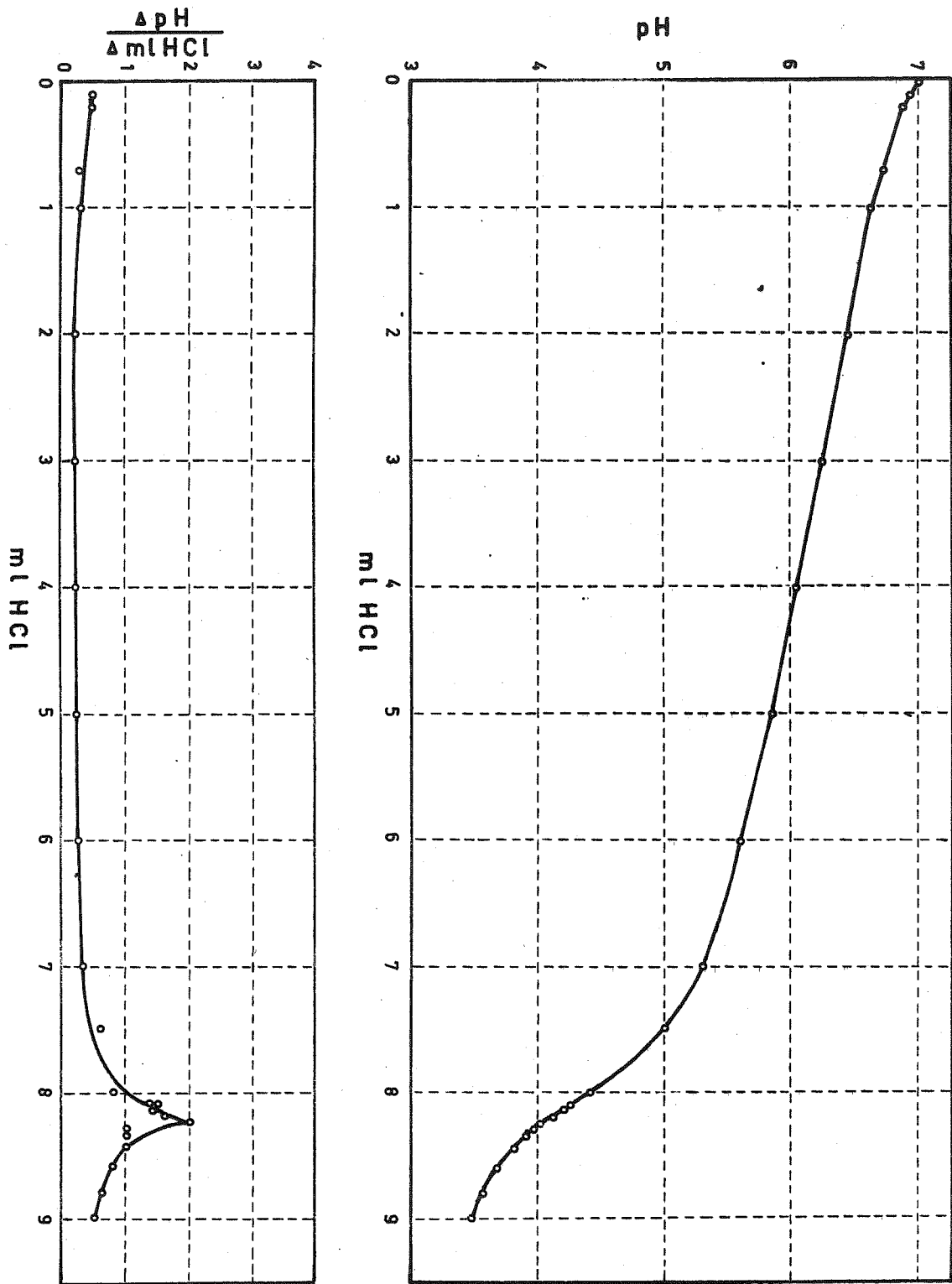


FIG. 20 : Courbe de titrage d'une eau dure (éch. eau de Presseux, 5.8.65 : T.A.C. 146 mg $CaCO_3/l$).

Fer : par colorimétrie semi-quantitative, au diméthylglyoxime.

Silice : par colorimétrie semi-quantitative, au molybdate d'ammonium.

Ammoniaque : par colorimétrie semi-quantitative, à l'aide du sel de Seignette et du réactif de Nessler.

Sulfates : recherche qualitative au chlorure de baryum.

Chlorures : recherche qualitative au nitrate d'argent.

Phosphates : analyse colorimétrique semi-quantitative, au molybdate d'ammonium.

Matières organiques : par volumétrie, au permanganate.

3. Calcul de la teneur en CO₂.

La teneur de l'eau en gaz carbonique et la pression partielle de ce gaz dans l'air n'ont pas été mesurées. Aucune méthode ne nous a semblé satisfaire à la triple exigence de fournir une bonne précision, d'utiliser un appareillage peu coûteux et d'être réalisable dans un laps de temps raisonnable, pour permettre des mesures en série.

L'appareillage très simple mais très fragile récemment proposé par I. Holm-Jensen (1960) en particulier exige un temps très long. Le dispositif mis au point par H. Roques (1962) est beaucoup plus robuste, plus rapide, mais exige pour son étalonnage des moyens que nous n'avions pas.

Nous avons donc calculé, pour un grand nombre d'analyses, la teneur en CO₂ de l'eau à partir du pH et de la teneur en Ca⁺⁺. Le calcul de la pression partielle de CO₂ dans une atmosphère en équilibre avec l'eau considérée a également été fait pour de nombreux échantillons. Ces calculs ont été réalisés comme suit.

On a vu dans le chapitre I que :

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

Cette équation est vraie à condition que le pH soit inférieur à 8,3, condition effectivement réalisée pour tous les échantillons pour lesquels ce calcul a été utilisé.

On trouvera dans H. Roques (1963 a) le moyen de calculer la force ionique de la solution, dont dépend f_1 , coefficient d'activité de CO_3H^- . Toutefois, pour les eaux analysées, l'erreur faite en négligeant f_1 est négligeable, et on peut donc, en transposant en logarithmes l'équation (21), écrire :

$$\log [\text{CO}_2] = \log 2 + \log [\text{Ca}^{++}] + \text{pK}_1 - \text{pH} \quad (23)$$

Comme, d'autre part, sous les réserves faites au chapitre précédent, $P_{\text{CO}_2} = D [\text{CO}_2]$ (7)

on peut écrire :

$$\log P_{\text{CO}_2} = \log 2 + \log D + \log [\text{Ca}^{++}] + \text{pK}_1 - \text{pH}.$$

et, si l'on pose, avec H. Roques (1963 a) :

$$A = \log 2 + \log D + \text{pK}_1 \quad (24)$$

il vient : $\log P_{\text{CO}_2} = A + \log [\text{Ca}^{++}] - \text{pH}$ (25)

Les valeurs de A, tirées du même travail, sont les suivantes (nous y ajoutons les valeurs par nous calculées pour 0 et 16°C) :

°C	A	°C	A	°C	A
0.....	8,064	7.....	8,125	12.....	8,161
3.....	8,088	8.....	8,133	13.....	8,167
4.....	8,097	9.....	8,140	14.....	8,174
5.....	8,111	10.....	8,147	15.....	8,180
6.....	8,117	11.....	8,154	16.....	8,186

C. PRESENTATION DES RESULTATS.

La plupart des résultats des analyses et des calculs effectués sont présentés en tableaux.

Les recherches n'ont pas porté sur les mêmes caractéristiques pour tous les échantillons étudiés. Mais dans tous

les tableaux, les résultats sont présentés dans le même ordre; simplement, lorsqu'un élément n'a pas été recherché, la colonne qui le concerne a été supprimée.

Les colonnes des tableaux fournissent dans l'ordre les renseignements suivants :

Numéro de l'échantillon.

Désignation de l'endroit du prélèvement et de la nature de l'échantillon (eau de ruisseau, eau de stalactite, etc...); cette indication est reportée en tête du tableau lorsque celui-ci concerne des prélèvements périodiques en un seul et même lieu.

Date, parfois reportée en tête du tableau lorsque toutes les analyses ont été faites le même jour.

Heure du prélèvement.

Débit (Q) en litres par seconde ou en mètres cubes par seconde, avec une précision variant de $\pm 20\%$ pour les débits faibles à $\pm 30\%$ pour les débits des rivières.

Température (T) en degrés C, $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$.

pH mesuré sur place $\pm 0,07$ unité pH en général; parfois plus grande lorsque la minéralisation est très faible et pouvant atteindre $\pm 0,3$ dans le cas d'eau de pluie ou d'eau de fonte des neiges, par exemple.

pH mesuré au lieu d'analyse (pH lab) avec le même pHmètre; même précision.

Titre alcalin complet (T.A.C.) : titration des bicarbonates, exprimés en $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$ ± 4 mg/l .

Dureté temporaire totale, ou titre hydrotimétrique (TH); $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$, exprimé en $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$ ± 4 mg/l .

Dureté calcique (Ca) et dureté magnésienne (Mg), en % de la dureté temporaire totale.

Fer, en mg/l.

Silice, en mg/l.

Ammoniaque, en mg NH_4OH par litre.

Sulfates : qualitativement : 0, t ou + suivant qu'il n'y a pas de traces, ou qu'il y a des traces faibles ou notables.

Chlorures : comme les sulfates.

Phosphates : en mg PO_4 par litre.

Matières organiques : en mg O_2 (par litre) utilisé à les oxyder

Teneur en CO_2 : en mg/l.

Pression partielle de CO_2 : dans une atmosphère qui serait en équilibre avec l'eau analysée; exprimée en fractions d'atm.

Indice de saturation : cet indice n'est pas celui de Langelier (différence entre le pH mesuré et le pH de saturation pour la même minéralisation) mais celui de Roques (1963 a) : rapport entre la dureté totale mesurée et la dureté totale à saturation, pour la pression partielle de CO_2 et à la température observée.

Tous les tableaux d'analyses sont rassemblés en annexe.

C'est de ces tableaux d'analyses qu'est tirée la substance des chapitres suivants. Comme ceux-ci font appel à un grand nombre d'analyses, nous n'avons indiqué, dans le texte, que la ou les données nécessaires à la compréhension. C'eût été alourdir considérablement -et, croyons-nous, inutilement- le texte que de citer à propos de chaque échantillon toutes les données. Le lecteur qui les désirerait, ou qui voudrait simplement savoir la date ou le lieu d'un prélèvement, quand ils ne sont pas cités, pourra se référer au tableau d'analyse, auquel nous renvoyons chaque fois.

Les tableaux d'analyses de l'annexe sont numérotés en chiffres romains, et les échantillons analysés au sein de chaque tableau en chiffres arabes. Les renvois aux échantillons et à leur analyse seront faits dans les chapitres suivants sous la forme : (éch. IV, 5) et (an. IV, 5).

†

†

†

C H A P I T R E III

Caractères généraux des eaux étudiées

S O M M A I R E .

=====

A. COMPOSITION.

Les produits de la dissolution des carbonates sont de loin les ions les plus abondants en solution. Le gaz carbonique physiquement dissous est à des teneurs beaucoup plus fortes que ne le permettrait un équilibre avec l'air de l'atmosphère libre; il est d'origine biologique. Parmi les anions autres que les bicarbonates, ce sont les sulfates et les chlorures qui dominent, parmi les cations autres que le calcium et le magnésium, mais en quantités bien moindres : fer, sodium, potassium; la silice et les matières organiques sont peu abondantes. Place des eaux étudiées dans le cadre des grandes classifications des eaux. Discussion de l'influence (modeste) des ions étrangers sur la solubilité de CaCO_3 . Influences humaines possibles : discussion de quelques cas de pollution; ces cas peuvent être décelés. La présence des substances étrangères n'altère pas la précision des analyses mais met en évidence le caractère purement indicatif des courbes d'équilibre théoriques.

B. LES TRAITES GÉNÉRAUX DE L'ÉVOLUTION DES EAUX DANS LEUR TRAVERSEE DE LA RÉGION ÉTUDIÉE.

Faible concentration des eaux de pluie ou de ruissellement avant leur contact avec le calcaire. Forte concentration des eaux percolant à travers le calcaire. Lenteur de l'évolution des rivières subaériennes. Rapidité de l'action des ruisseaux. Grande rapidité de l'action des cours d'eau souterrains au début de leur enfouissement. Etude de divers cas de sursaturation. Essai de première synthèse des faits observés : effets de la loi de Nernst; les réajustements d'équilibres; d'où vient le CO_2 libre dans l'eau.

L'attaque chimique du calcaire par l'eau se fait de façon extrêmement variable, dans son intensité, dans sa vitesse, dans ses modes. Cette grande variabilité provient de la diversité de l'origine des eaux qui traversent les calcaires (eaux de pluie, eaux de sources...), de la diversité des débits et des conditions d'écoulement, des changements des conditions météorologiques, etc.

Les facteurs de la dissolution sont ainsi si nombreux qu'il est souvent difficile d'isoler celui qui est à l'origine d'une variation de la teneur de l'eau en calcaire dissous.

Aussi avons-nous voulu ici sérier les problèmes.

Nous déterminerons d'abord les caractères généraux de la composition chimique des eaux étudiées : les eaux qui traversent les régions de Belgique où affleurent des formations paléozoïques carbonatées; nous définirons leurs traits communs et les situerons dans les grandes classifications en usage pour les "types d'eau".

Nous verrons ensuite dans ce chapitre quelles sont les grandes lignes de l'évolution des eaux entre le moment où elles abordent les régions étudiées et le moment où elles les quittent.

C'est dans le chapitre suivant seulement que nous considérerons les influences de la diversité des calcaires et de la diversité plus grande encore des formations qui les entourent et qui contribuent à leur alimentation en eau (Chapitre IV).

Puis nous étudierons les variations de la dissolution imposées par les facteurs climatiques et par les conditions météorologiques (Chapitre V).

A. COMPOSITION.

Les eaux étudiées contiennent de très nombreuses substances en solution (1). Parmi ces substances, celles qui proviennent de l'attaque des carbonates sont présentes dans toutes les eaux analysées, et nous intéressent au premier chef.

1. Les produits de la dissolution des carbonates.

Le gaz carbonique, présent dans toutes les eaux considérées, permet la mise en solution des carbonates de calcium et de magnésium en quantités parfois importantes. Ces substances peuvent passer à l'état dissous sous forme d'hydroxyde, de carbonate, ou de bicarbonate. Toutefois, aux pH observés, toujours inférieurs à 8,3 (2), les hydroxydes sont tout à fait négligeables et les carbonates forment moins de 1% des anions (H. Roques, 1962 b): les eaux sont donc bicarbonatées. Les teneurs ont cependant été exprimées conventionnellement en mg de carbonate par l, puisque c'est du carbonate qui est attaqué et dont on cherche ici à étudier le comportement. Pour chaque analyse, il est facile de calculer les pourcentages de CO_3^{--} et de HCO_3^- en présence à partir des tables publiées par H. Roques (op.cit.).

Les bicarbonates sont dans les eaux étudiées en quantités variant de 4,7 à 174,5 mg HCO_3^- /l. Si on veut exprimer les résultats d'analyses en mg CaCO_3 /l, ces chiffres deviennent 7,7 et 286 mg/l.

Des teneurs plus faibles ne s'observent que dans les eaux de pluie, la glace et dans certains ruisselets de Haute Ardenne.

(1) *Il ne sera pas question ici des matières contenues en suspension, qui seront évoquées plus loin.*

(2) *Sauf deux exceptions (an. XLIII, 8 et 13).*

Une fois que la teneur en bicarbonates atteint l'ordre de grandeur de $100 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$, un effet de tampon se manifeste nettement sur le pH de l'eau. Les eaux sortant d'une zone calcaire ont presque toujours une teneur supérieure à $100 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$, sauf certaines grandes rivières épigées, dont la surface de contact avec le calcaire est faible par rapport à la masse d'eau concernée.

Le calcium est de loin le cation le plus important des produits mis en solution. C'est pourquoi c'est en carbonate de calcium que sont exprimées les quantités de bicarbonates en solution. La teneur en cations alcalino-terreux équivaut à une teneur en CaCO_3 allant de 18 à 342 mg/l ; cela représente en fait, p. ex., entre 7,2 et $136,8 \text{ mg Ca/l}$.

Le calcium est fréquemment accompagné de magnésium; la teneur en magnésium varie entre 8 et 46% de la teneur totale en calcium et magnésium; ces deux chiffres sont des extrêmes atteints une seule fois et la proportion de magnésium est très généralement de 10 à 25%. De telles teneurs sont certes suffisantes pour diminuer (effet d'un sel homoïonique) la solubilité du carbonate de calcium.

Par contre, la solubilité du carbonate de magnésium, beaucoup plus grande, n'est pas affectée par la présence du sel de calcium, d'autant plus que le magnésium est présent en quantités toujours moindre que le calcium.

2. Le gaz carbonique.

Les teneurs en bicarbonates des eaux analysées impliquent évidemment la présence de gaz carbonique libre. Les concentrations de celui-ci varient de 0,6 à 127 mg/l , ce qui correspond, à l'équilibre, à des pressions partielles dans l'air allant de $3 \cdot 10^{-4}$ (air atmosphérique normal) à $5 \cdot 10^{-2}$. Les eaux présentant des teneurs en équilibre avec des atmosphères à 1% CO_2 ou davantage sont exclusivement des eaux sou-

terraines. De telles teneurs sont imputables à de l'anhydride carbonique d'origine biologique.

3. Autres substances dissoutes.

Il était important, à titre de précaution, d'avoir suffisamment d'indications sur la nature et les teneurs des autres substances dissoutes. Celles-ci ne nous intéressent pas pour elles-mêmes, mais elles pourraient influencer la solubilité des bicarbonates de calcium et de magnésium, et d'autre part elles peuvent être indicatrices d'influences anthropiques. Ces autres substances dissoutes ont surtout été recherchées occasionnellement, lorsque les eaux étudiées semblaient présenter certains caractères particuliers. Mais, pour en avoir une meilleure connaissance, nous avons prélevé deux séries d'échantillons choisis pour leur caractère représentatif de divers types d'eaux.

De ces deux séries, différentes l'une de l'autre, la première a été obligeamment analysée par M.I. Roelandts, du Laboratoire de Pétrographie et de Géochimie de l'Université de Liège (tableau LVII "suite"); la seconde série a été analysée à notre demande par le Laboratoire de Chimie et de Physique de l'Institut d'Hygiène du Ministère de la Santé Publique (tableau LVIII, a à f).

a. les anions :

Douze dosages des sulfates ont permis d'étalonner approximativement, par comparaison, les recherches qualitatives nombreuses effectuées à leur égard; les teneurs dans les douze analyses (tableaux LVII "suite" et LVIII "suite") vont de 4 à 37 mg SO_4^{--} /l; les indications t et + dans les tableaux d'analyses correspondent respectivement à des teneurs comprises entre 10 et 20 mg/l environ et à des teneurs supérieures à 20 mg/l. Les chlorures, dosés dans les douze mêmes échantillons montrent des concentrations comprises entre 3 et 12 mg Cl^- /l. (1)

(1) Le chiffre aberrant de 40 mg/l (éch. LVIII, 6) sera discuté au § 6.

Les sigles t et + de la colonne "chlorures" dans les tableaux correspondent respectivement à des teneurs de l'ordre de 5 à 10 mg Cl^- /l et des teneurs supérieures à 10 mg/l. Les phosphates, dosés dans 10 analyses, montrent des teneurs variant entre 0 et 5 mg PO_4^{3-} /l. De faibles traces de nitrites ont été décelées une seule fois (an. LVIII, 4) (1) sur six essais. Par contre, six dosages des nitrates décèlent des teneurs allant de 6 à 32 mg/ NO_3^- /l (2).

b. les cations :

Le fer (total) est généralement en teneur inférieure à 1 mg/l (35 analyses sur 40); sa teneur peut monter jusque 6,7 mg/l. La concentration en sodium (12 dosages) va de 3 à 30 mg Na^+ /l (3). Le potassium est, sur 12 analyses, présent en quantité inférieure ou égale à 3,2 mg/l, à une seule exception près (3). L'ammoniaque est très peu abondant : dans 27 analyses sur 32, moins de 0,5 mg NH_4OH /l; teneur maximum observée : 1 mg/l. Le manganèse (12 recherches vaines) et l'alumine (6 essais vains) sont en teneurs infimes. Le fait que l'alumine n'apparaît pas n'est pas étonnant, vu sa très faible solubilité entre les pH 5 et 8 (H. Schoeller, 1962, p. 285). L'arsenic a été recherché six fois en vain; la teneur en plomb a été trouvée six fois inférieure à 10 gamma.

c. la silice.

Sur 35 dosages, la silice s'est révélée 31 fois en teneur inférieure à 10 mg SiO_2 /l; les extrêmes sont 0,6 et 11 mg/l. Les quatre valeurs maxima s'observent dans des eaux

- (1) Pour rappel, la référence (an. LVIII, 4) renvoie à la quatrième analyse du tableau LVIII de l'Annexe, où l'on trouvera la localisation du prélèvement et toutes les autres données de l'analyse. Il en est de même pour toutes les références suivantes du même type.
- (2) La teneur anormale en nitrate de l'éch. LVIII, 6 sera discutée au § 6.
- (3) La teneur anormale en sodium et potassium de l'éch. LVIII, 6 sera discutée au § 6.

où la concentration en CO_2 est forte (en équilibre avec une teneur dans l'air supérieure à $3 \cdot 10^{-3}$ atm) (1).

d. matières organiques :

Quatre dosages à froid seulement ont été effectués; ils ont donné des valeurs de 0,2 à 1,1 mg O_2 /l (nécessaire pour oxyder à froid les substances). Six dosages de l'oxydabilité à chaud ont donné de 1,1 à 7,4 mg/l. On ne peut considérer ces chiffres que comme une première approche, mais il est très probable que les matières organiques n'ont en général pas, quantitativement, une place importante dans les eaux étudiées.

4. Place des eaux dans quelques classifications.

Les eaux étudiées sont, pour la plupart, des eaux essentiellement riches (ou s'enrichissant) en bicarbonates alcalino-terreux.

Pour pouvoir les situer dans un cadre géochimique général, nous avons voulu les définir en fonction des critères de classification des eaux généralement employés. On trouvera ici la dénomination de quelques échantillons dans les classifications d'Alekine (1953) et de Schoeller (1962). Il a semblé suffisant de se référer à ces deux systèmes, qui reprennent d'ailleurs les éléments de diverses classifications antérieures. Ces deux classifications - comme d'ailleurs la grosse majorité des autres classements récents - sont basées sur les rapports entre les concentrations de quelques ions seulement, exprimées en milliéquivalents par litre (2). Le ta-

(1) Des mesures plus nombreuses confirmeraient peut-être l'influence de l'acidité sur la vitesse de dissolution des silicates (expériences de C. Correns, rapportées par H. Schoeller, 1962, p. 285).

(2) Le nombre de milliéquivalents s'obtient en divisant le poids en milligrammes par l'équivalent de l'élément (ou du radical) considéré, l'équivalent étant le poids atomique (ou le poids moléculaire, s'il s'agit d'un radical) divisé par sa valence.

bleau donne, exprimées en milliéquivalents, les concentrations des ions considérés dans la classification d'Alekine comme dans celle de Schoeller, pour douze échantillons d'eaux (dont les analyses complètes figurent dans les tableaux LVII et LVIII).

Aux eaux définies par ces concentrations, nous avons appliqué successivement les critères d'Alekine (tableau 2) et ceux de Schoeller (tableau 3).

Du classement d'après Alekine, il ressort que toutes les eaux sont "calciques", que dix sur douze sont "hydrocarbonatées" et deux "sulfatées". Les subdivisions en types concernent la concentration en Ca + Mg par rapport aux concentrations anioniques.

Schoeller considère dans son classement non seulement l'anion le plus important et le cation le plus important, mais également les différences de concentration entre les anions (chiffres) et les cations (lettres) moins abondants.

Si les grandes classifications permettent d'intégrer nos analyses dans un cadre chimique très vaste, elles ne peuvent toutefois y situer que très sommairement les eaux concernées par cette étude. En effet, les eaux "hydrocarbonatées calciques" d'Alekine comprennent, dans les douze échantillons présentés, des eaux aussi douces que l'Aisne à la Roche-à-Frène (f; 22 mg de CaCO_3 /l); d'autre part, le ruisseau de Sècheval est dit "sulfaté" (a; 20 mg de SO_4^{--} /l, tandis que les sulfates ne se retrouvent pas dans la dénomination de l'eau du Trou Bleu, à Chanxhe (e), où il y en a pourtant 30 mg/l. Enfin, si une partie des eaux sont classées dans le type 2 et une autre dans le type 3 d'Alekine, presque toutes sont en fait à la limite entre ces deux types qui créent ici une subdivision assez arbitraire. De plus, du fait que les rapports des teneurs sont seuls envisagés, et non les concentrations absolues, et du fait que le CO_2 libre n'est pas pris en considération, ces classifications ne sont pas adéquates pour la présente étude. Nous avons cependant tenu à y situer

douze échantillons typiques, afin de situer globalement, dans les systèmes de référence les plus employés, les catégories d'eaux ici concernées. C'est dans le même but que les échantillons a à f du tableau 1 ont été représentés sur un diagramme triangulaire après réduction en % des milliéquivalents (fig. 21).

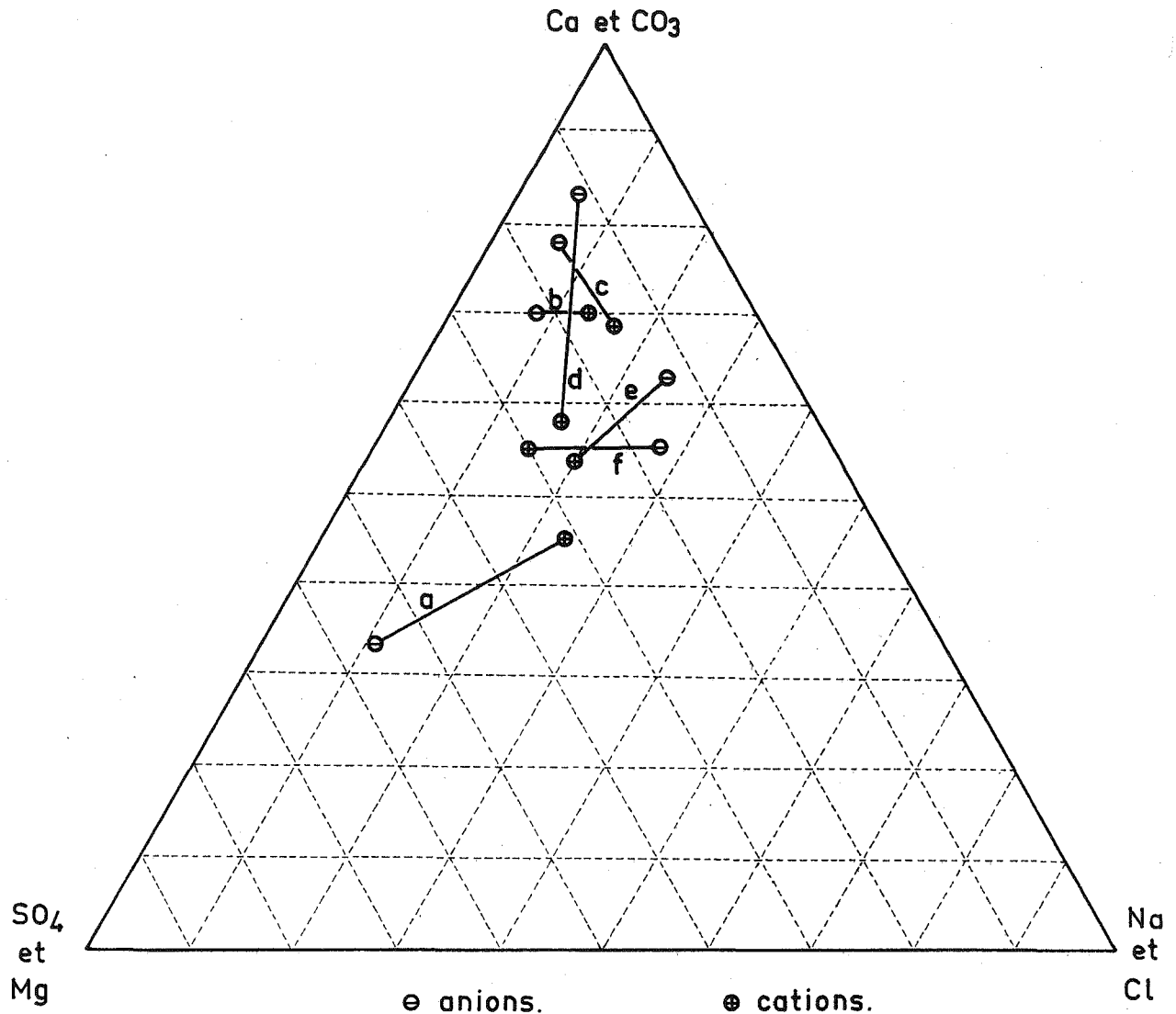


FIG. 21 : Représentation sur un diagramme triangulaire des eaux a à f (an.LVII, 1 à 6).

Ce diagramme a, tout comme les deux classifications employées plus haut, l'inconvénient - pour nous - de représen-

ter des rapports entre teneurs et de ne pas tenir compte de concentrations absolues.

TABLEAU 1.
CONCENTRATION DE QUELQUES IONS POUR DOUZE ECHANTILLONS
D'EAUX ETUDIEES.

<u>au</u>	rCa	rMg	rNa	rCO ₃	rSO ₄	rCl
a. R ^{au} de Sècheval, sur Giv.inf. an.LVII 1 du 28-8-65.....	0,36	0,26	0,19	0,26	0,42	0,08
b. R ^{au} Trou du Coq, sur Fa ₁ an.LVII 2 du 28-8-65.....	1,64	0,40	0,28	1,59	0,48	0,19
c. Rubicon, extr.amont, Frasn. an.LVII 3 du 28-8-65.....	2,30	0,46	0,48	2,20	0,50	0,19
d. Trou bleu, résurg., Viséen an.LVII 4 du 28-8-65.....	4,22	1,86	1,30	4,62	0,64	0,31
e. Lomme à Forrières, Couv. an.LVII 5 du 29-8-65.....	0,46	0,22	0,16	0,50	0,84	0,19
f. Aisne à la Roche-à-Frêne, Ems. an.LVII 6 du 29-8-65.....	0,44	0,26	0,13	0,56	0,17	0,28
g. Trou Bleu, résurg., Viséen an.LVIII 1, du 31-7-66.....	4,44	1,64	0,29	5,00	0,54	0,28
h. Perte à Sprimont, Tourn. an. LVIII 2 du 31-7-66.....	3,36	1,20	0,26	3,80	0,54	0,28
i. Ourthe à Tilff, Frasn. an.LVIII 3 du 1-8-66.....	1,32	0,36	0,29	1,35	0,31	0,28
j. Chaweresse à Tilff, Frasn. an.LVIII 4 du 1-8-66.....	2,40	0,44	0,43	2,20	0,77	0,34
k. Riv.sout.Ste Anne, Frasn. an.LVIII 5 du 1-8-66.....	3,28	0,56	0,38	3,15	0,63	0,34
l. Gour Ste Anne, Frasn. an.LVIII 6 du 1-8-66.....	7,86	0,44	2,00	5,75	0,71	1,13

TABLEAU 2.

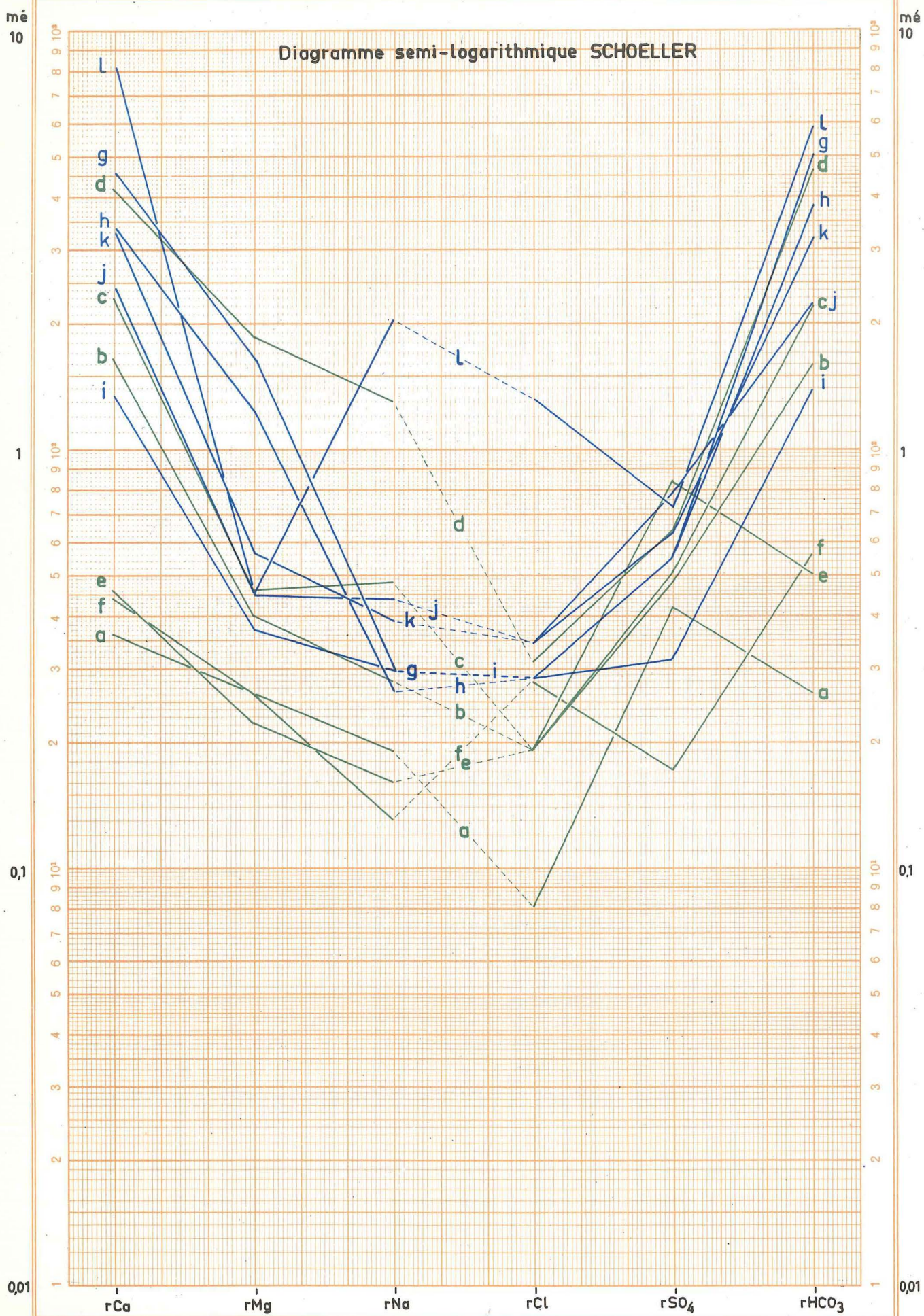
CLASSIFICATION DES 12 ECHANTILLONS DU TABLEAU 1,
D'APRES ALEKINE, 1953.

- Classification d'Alekine, 1953 -		
Critères		Dénomination
a	$rSO_4 > rCO_3 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3 < rCa+rMg < rCO_3+rSO_4$	eau sulfatée calcique du 2ème type
b	$rCO_3 > rSO_4 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3 < rCa+rMg < rCO_3+rSO_4$	eau hydrocarbonatée calcique du 2ème type
c	$rCO_3 > rSO_4 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3+rSO_4 < rCa+rMg$	eau hydrocarbonatée calcique du 3ème type
d	$rCO_3 > rSO_4 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3+rSO_4 < rCa+rMg$	eau hydrocarbonatée calcique du 3ème type
e	$rSO_4 > rCO_3 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3 < rCa+rMg < rCO_3+rSO_4$	eau sulfatée calcique du 2ème type
f	$rCO_3 > rCl > rSO_4$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3 < rCa+rMg < rCO_3+rSO_4$	eau hydrocarbonatée calcique du 2ème type
g	$rCO_3 > rSO_4 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3+rSO_4 < rCa+rMg$	eau hydrocarbonatée calcique du 3ème type
h	$rCO_3 > rSO_4 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3+rSO_4 < rCa+rMg$	eau hydrocarbonatée calcique du 3ème type
i	$rCO_3 > rSO_4 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3+rSO_4 < rCa+rMg$	eau hydrocarbonatée calcique du 3ème type
j	$rCO_3 > rSO_4 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3 < rCa+rMg < rCO_3+rSO_4$	eau hydrocarbonatée calcique du 2ème type
k	$rCO_3 > rSO_4 > rCl$ $rCa > rMg > rNa$ $rCO_3+rSO_4 < rCa+rMg$	eau hydrocarbonatée calcique du 3ème type
l	$rCO_3 > rCl > rSO_4$ $rCa > rNa > rMg$ $rCO_3+rSO_4 < rCa+rMg$	eau hydrocarbonatée calcique du 3ème type

TABLEAU 3.
 CLASSIFICATION DES 12 ECHANTILLONS DU TABLEAU 1,
 D'APRES SCHOELLER, 1962.

- Classification de Schoeller, 1962 -		
<u>Critères</u>		<u>Dénomination</u>
<u>a</u>	rSO ₄ > rCO ₃ > rCl rCa ₄ > rMg ₃ > rNa	eau sulfatée (et carbonatée) calcique (et magnésienne); "type 4f"
<u>b</u>	rCO ₃ > rSO ₄ > rCl rCa ₃ > rMg ₄ > rNa	eau carbonatée (et sulfatée) calcique (et magnésienne); "Type 6f"
<u>c</u>	rCO ₃ > rSO ₄ > rCl rCa ₃ > rNa ₄ > rMg	eau carbonatée (et sulfatée) calcique (et sodique); "type 6 e"
<u>d</u>	rCO ₃ > rSO ₄ > rCl rCa ₃ > rMg ₄ > rNa	eau carbonatée (et sulfatée) calcique (et magnésienne); "type 6f"
<u>e</u>	rSO ₄ > rCO ₃ > rCl rCa ₄ > rMg ₃ > rNa	eau sulfatée (et carbonatée) calcique (et magnésienne); "type 4f"
<u>f</u>	rCO ₃ > rCl > rSO ₄ rCa ₃ > rMg > rNa	eau carbonatée (et chlorurée) calcique (et magnésienne); "type 5f"
<u>g</u>	rCO ₃ > rSO ₄ > rCl rCa ₃ > rMg ₄ > rNa	eau carbonatée (et sulfatée) calcique (et magnésienne); "type 6f"
<u>h</u>	rCO ₃ > rSO ₄ > rCl rCa ₃ > rMg ₄ > rNa	eau carbonatée (et sulfatée) calcique (et magnésienne); "type 6f"
<u>i</u>	rCO ₃ > rSO ₄ > rCl rCa ₃ > rMg ₄ > rNa	eau carbonatée (et sulfatée) calcique (et magnésienne); "type 6f"
<u>j</u>	rCO ₃ > rSO ₄ > rCl rCa ₃ > rMg ₄ > rNa	eau carbonatée (et sulfatée) calcique (et magnésienne); "type 6f"
<u>k</u>	rCO ₃ > rSO ₄ > rCl rCa ₃ > rMg ₄ > rNa	eau carbonatée (et sulfatée) calcique (et magnésienne); "type 6f"
<u>l</u>	rCO ₃ > rCl > rSO ₄ rCa ₃ > rNa > rMg	eau carbonatée (et chlorurée) calcique (et sodique); "type 5e"

Diagramme semi-logarithmique SCHOELLER



Il en va autrement des diagrammes semi-logarithmiques préconisés par Schoeller, et dont celui-ci a donné un grand nombre d'exemples d'utilisation en 1955. Sur l'axe des abscisses sont reportés, régulièrement espacés, les radicaux Ca, Mg, Na, et Cl, SO_4 , $\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$; au droit de chacun de ces six points, on porte en ordonnée les concentrations respectives, en milliéquivalents, suivant une échelle logarithmique (fig.22). On relie, pour chaque échantillon traité, les six points représentatifs par des segments de droites. Chaque ligne brisée ainsi obtenue caractérise les rapports entre les ions d'une eau (par la pente des traits), et aussi la teneur absolue (par la hauteur des différents points).

Ces diagrammes permettent de faire aisément plusieurs observations, dont nous n'explicitons ici que celles qui permettent de situer les types d'eau dans un cadre général.

1°. Le calcium est toujours le métal le plus abondant; le bicarbonate est l'élément négatif principal sauf dans deux cas; mais ces deux ions sont surtout ceux dont la teneur présente, d'un échantillon à l'autre, les plus grandes variations.

2°. Malgré cela, toutes les courbes présentées sont concentrées dans une zone relativement étroite du diagramme, alors que les échantillons choisis représentent des types d'eaux très variés dans le cadre de la région étudiée.

3°. Une certaine similitude se marque entre toutes les courbes représentatives; elle est certainement renforcée par le relatif groupement des teneurs en chlorures, et surtout par l'uniformité des teneurs en sulfates.

FIG.22 : Représentation sur un diagramme semi-logarithmique Schoeller des eaux a à f (an. LVII, 1 à 6) et g à l (an. LVIII, 1 à 6).

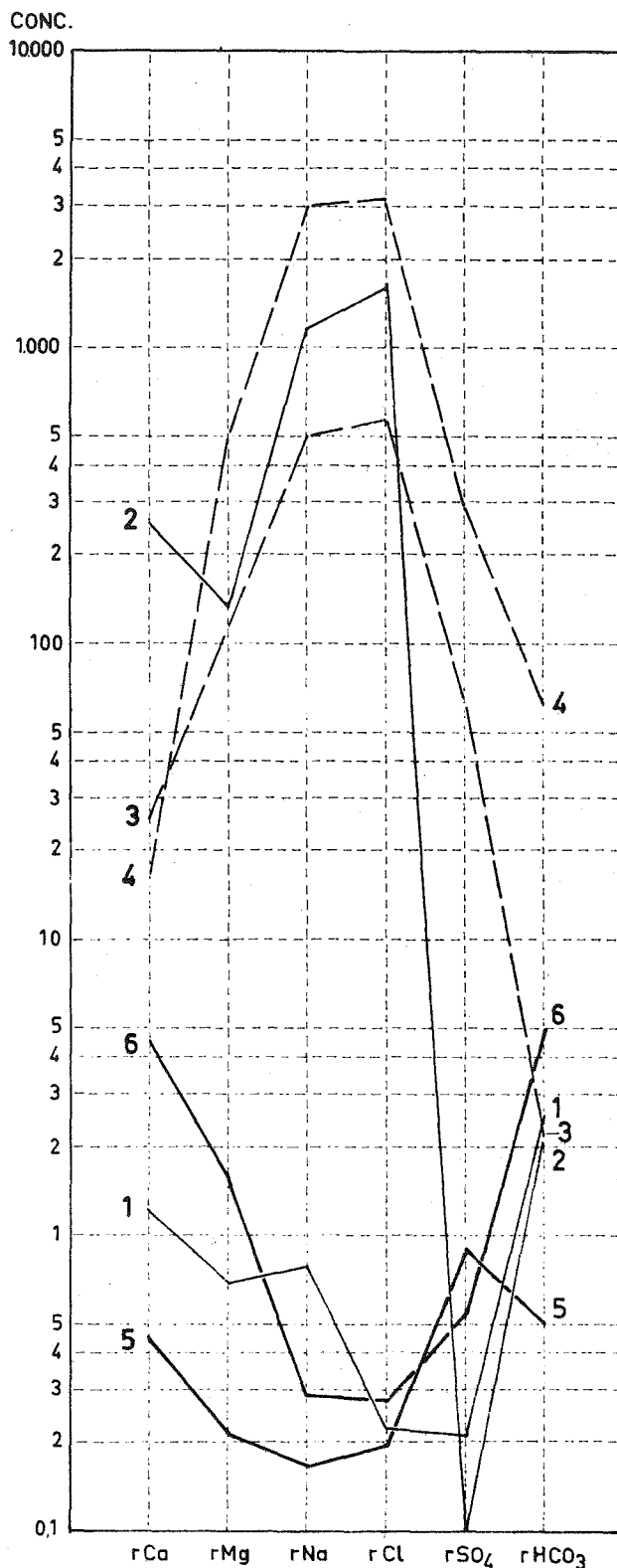


FIG. 23 : Diagramme semi-logarithmique Schoeller, pour divers types d'eaux.

1 : eau de la nappe de l'Albien du Bassin de Paris (à Grenelle);
 2 : eau salée, bassin houiller franco-belge (charbonnage de marchiennne); 3 : Méditerranée; 4 : Grand Lac Salé (Utah); 5 : rivière ardennaise (la Lomme à Forrières; voir e, fig. précédente);
 6 : résurgence dans le Calcaire Carbonifère (à Chanxhe; voir g, fig. précédente). Les n° 1 à 4 d'après Schoeller, 1955.

4°. Le parallélisme entre certaines lignes représentatives traduit une similitude des proportions des divers ions; on verra plus loin que dans plusieurs cas cela est relié à la similitude d'origine (ou d'évolution) des eaux.

5°. Il est cependant aisé de distinguer deux groupes d'échantillons différents : les eaux a, e, f, venant de l'Ardenne sont beaucoup plus pauvres en Ca, Mg, et HCO_3 que les autres échantillons; en outre, leur rapport $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ est beaucoup plus élevé (voir la pente du trait joignant $r\text{Ca}$ à $r\text{Mg}$).

6°. Enfin et surtout, le diagramme semi-logarithmique permet à la fois par sa précision de discriminer des eaux qui sont, d'après les grandes classifications, de type semblable, et d'autre part, par sa souplesse, de situer ces eaux dans un cadre très vaste, par rapport, par exemple, à des eaux de pluie, des eaux thermales, marines, etc. (voir, par exemple, fig.23).

Ce type de diagramme s'avère donc un mode très suggestif - quoique partiel - de représentation des analyses.

5. Influence des ions étrangers sur la réaction de dissolution des carbonates.

a. Le magnésium.

L'action du magnésium sur la solubilité et sur la vitesse de dissolution du carbonate de calcium dépend de l'état sous lequel Mg est introduit : sous forme de nesquehonite (donc, de sel homoionique), il diminue la solubilité du carbonate de calcium. Beaucoup de roches carbonatées traversées par les eaux étudiées comportent des niveaux dolomitiques (à des degrés très divers, allant jusqu'à la composition dolomitique presque pure). L'examen des rapports entre $r\text{Ca}$, $r\text{Mg}$, $r\text{HCO}_3$ dans les analyses montre clairement la présence de dolomite dans les eaux. La solubilité est alors diminuée (on se rappellera que les produits de solubilité sont respectivement de l'ordre de 10^{-9} pour la calcite, 10^{-5} pour la nesquehonite, 10^{-17} pour la

dolomite). Il y a toutefois quelques cas, plus rares, où il n'y a visiblement pas assez de bicarbonate pour se combiner à Ca et Mg, et où l'on ne peut considérer que les deux métaux ont le même anion (voir par exemple le tableau I, p.64, échantillons j, k, l). Dans ces cas, Mg doit, par effet-sel et par son action complexante, augmenter la solubilité du carbonate de calcium; ceci nous a amené à indiquer en traits interrompus sur plusieurs des graphiques représentant les eaux en fonction du pH et de la dureté, la courbe d'équilibre de solubilité de CaCO_3 en présence de Mg (ajouté expérimentalement par H. Roques, 1964, sous forme de MgCl_2), à la concentration de 24 mg Mg/l, ce qui est de l'ordre de grandeur des concentrations observées.

On verra plus loin que des eaux apparemment en équilibre ont, dans des graphiques pH/ CaCO_3 , leur point représentatif non loin de la courbe d'équilibre théorique pour CaCO_3 pur; cependant c'est surtout comme des repères commodes que nous avons tracé des courbes d'équilibre théoriques sur nos graphiques.

b. Autres cations.

Le sodium est présent en quantité de l'ordre de 3 à 12 mg/l en général (on notera sur la fig.22 deux exceptions dont il sera reparlé plus loin); une telle concentration, si l'on admet que le Na a été ajouté sous forme de chlorure, provoque une augmentation modeste de la solubilité. H. Roques (1964) montre que l'addition de 200 millimoles provoque une augmentation de solubilité du carbonate de calcium d'environ 65%; une addition de 20 millimoles augmente la solubilité de moins de 30%; or les concentrations observées correspondent en général à une demi-millimole et moins et les augmentations de solubilité sont minimes (H. Roques, 1964, p. 472). Tous les autres cations sont en concentrations trop faibles pour modifier de façon sensible l'équilibre de dissolution. En général, leur action est cependant

d'augmenter très légèrement la solubilité du carbonate de calcium si l'on admet qu'ils n'ont pas été introduits sous forme de carbonate. On notera qu'ils sont en tout cas présents dans les eaux en quantités très généralement beaucoup trop faibles pour que l'on risque de voir se précipiter le carbonate correspondant.

c. Anions.

Si l'on s'en réfère non aux solubilités calculées, mais aux solubilités mesurées, dans des eaux naturelles ou des solutions synthétiques y ressemblant, l'accord ne semble pas fait sur l'action des anions. H. Roques (1964) considère que leur action est beaucoup plus faible que celle des cations (sauf pour les anions susceptibles de précipiter en présence de Ca^{++} , comme les phosphates). G.W. Akin et J.V. Lagerwerff (1964, a et b) mettent par contre l'accent sur l'augmentation de solubilité due aux sulfates et, dans deux eaux assez semblables apparemment à celles qui nous préoccupent (leurs échantillons 2 et 6, à comparer, par exemple, à nos échantillons j et h du tableau 1) ils notent des augmentations de solubilité du bicarbonate de calcium de l'ordre de 25 et de 90%; malheureusement les analyses sont fort incomplètes quant aux cations étrangers présents dans ces eaux naturelles.

De toute façon, l'influence des anions étrangers sera d'augmenter la solubilité du carbonate de calcium; mais les données numériques expérimentales sur ce sujet concernent toujours (sauf les ouvrages cités supra) des concentrations beaucoup plus fortes que celles des échantillons recueillis par nous. La comparaison des teneurs en Ca^{++} et SO_4^{--} dans nos analyses montre effectivement que les eaux les plus dures contiennent aussi généralement le plus de sulfates; mais cette corrélation provient essentiellement de ce que ces deux concentrations, comme toutes les autres, sont fondamentalement liées aux mêmes facteurs : le temps dont l'eau a disposé pour s'élaborer, et les contacts

qu'elle a eus avec l'ensemble des sels minéraux présents. Des variations de teneur en sulfate du simple au double se trouvent dans des eaux dont les teneurs en calcium ne varient que de quelques pourcents; mais dans ce domaine, le nombre des ions en présence dans les eaux analysées et le nombre restreint de nos analyses totales ne permettent pas de tirer de conclusion générale.

L'influence des anions autres que les sulfates, toujours en quantités bien moindres, est encore moins nette. La littérature ne fournit ici encore que des données concernant des concentrations incomparablement plus fortes que celles qui nous intéressent (voir à ce propos A. Cigna, L. Cigna et L. Vido, 1963, et la bibliographie donnée par ces auteurs).

6. Influences humaines. Les pollutions.

a. Pollutions d'origine industrielle.

On sait l'importance que revêt actuellement la pollution de nos grands cours d'eau. Il n'est que d'observer la quantité de détergent et d'hydrocarbures que véhicule régulièrement la Meuse pour en être convaincu. Les variations énormes de la teneur en chlorures, dans des proportions de 1 à 22 au cours des seules années 1964 à 1966 (1), confirment clairement le fait. Dans la Vesdre, le prélèvement d'échantillons s'est toujours fait dans une eau nauséabonde, trouble et pleine de matières organiques en suspension.

Dans les autres rivières, par contre, la pollution est beaucoup moindre, et, les agglomérations industrielles étant à la fois moins nombreuses et moins importantes, l'auto-épuration y est beaucoup plus satisfaisante, facilitée au reste par la quasi absence d'hydrocarbures et la rareté des détergents; nos analyses n'y ont jamais détecté de concentration anormale en produits dissous.

(1) D'après des analyses aimablement communiquées par M. Diericks, du Laboratoire d'analyses de la centrale électrique des Awirs.

Dans les cours d'eau plus petits, il est aisé de s'assurer de l'absence d'influences industrielles par la connaissance du bassin-versant; la très grosse majorité de nos mesures s'est faite dans de telles conditions et les rares pollutions industrielles ont été aisées à déceler. On n'en voudra pour exemple que la résurgence dits "le Trou Bleu", à Chanxhe-Sprimont. Cette résurgence d'un important réseau souterrain s'est à deux reprises trouvée troublée par des déchets provenant des scieries de pierres situées en amont ; du sable quartzueux est utilisé comme abrasif pour le sciage des calcaires, et, lorsqu'il est par trop mélangé de poussières calcaires, il est jeté dans des dépressions, fréquemment des points d'engouffrement temporaire des eaux sauvages. Une forte crue peut alors mobiliser ces déchets. L'introduction de calcaire finement broyé est certainement de nature à augmenter la vitesse de dissolution - mais non la solubilité -; la présence du sable s'est par contre révélée sans influence chimique.

Pour l'ensemble des analyses, et sauf exceptions spécifiées, on peut considérer qu'il n'y a pas d'influence sensible de produits industriels sur la dissolution du calcaire.

b. Influences agricoles.

Les pratiques culturales augmentent la production de CO_2 dans les horizons superficiels. Mais, à partir d'une profondeur de 50 cm, les différences des teneurs entre sols cultivés et sols boisés ou en friche sont nettement moins visibles (Schoeller, 1962) et vers 1 m, les teneurs sont du même ordre de grandeur. Cependant, certaines pratiques peuvent modifier de façon notable la chimie du sol.

Chaulage et épandage de scories basiques : un épandage de 1000Kg de chaux éteinte par ha apporte, sur cette superficie, 540 Kg de calcium; un épandage de 1000 Kg de scories basiques à 40% de chaux apporte 300 Kg de calcium; ces deux amendements sont assez couramment pratiqués, mais non chaque année et par une partie

seulement des exploitants. Si toute cette quantité de matière est emportée par le ruissellement ou l'infiltration, cela représente un apport important de calcium; mais cela ne pourrait se produire que lors de crues importantes, qui sont peu fréquentes en automne, moment où se font généralement ces apports; en général, ces éléments sont en très grande partie fixés par la végétation.

Par contre, nous avons noté dans la rivière souterraine qui draine le Vallon des Chantoirs à Remouchamps une teneur en carbonates-bicarbonates et une dureté tout à fait anormales par rapport au débit en mars 1964 (an. III,8 et IV,8). L'augmentation des concentrations est particulièrement spectaculaire; nous avons pu, après information, attribuer cette hausse à l'enlèvement d'un amendement local de carbonate double (1) (dont l'épandage est recommandé au printemps) qui avait été épandu au moment d'un adoucissement de température, suivi de chutes de neige fondant rapidement. Il s'agit ici d'un cas exceptionnel, et la nature de l'amendement est indiquée par les hausses parallèles du TAC et du TH.

Engrais chimiques composés : vu la nette prédominance, en général des prairies sur les cultures, dans la superficie agricole de la région étudiée, nous avons calculé, à titre d'exemple, ce qu'apporte d'éléments l'épandage de 750 kg/ha d'un engrais complexe parmi les plus complets, pour prairie (2) : cela représente, par ha traité : 1,5 kg NO_3 , 3 kg NH_4 , 7,5 kg P_2O_5 , 6 kg K_2O , 3,7 kg MgCO_3 , 18 kg CaSO_4 . Si l'on tient compte de la périodicité très espacée de tels apports, et de la superficie ainsi traitée, l'influence sur la composition des eaux, déjà modeste si ces substances passent en totalité dans les rivières, est vraiment minime, compte tenu aussi de la consommation qui est

(1) Probablement du genre du "Fertimag" Bataille, dont la composition correspond à peu près à $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

(2) Les calculs sont faits d'après la composition de la "Fertililine Bataille "6.9.8 + 5 + 24".

faite par les végétaux, auxquels ces substances sont fournies sous une forme très assimilable. Les teneurs normalement trouvées dans les eaux (voir par ex. les tableaux LXVII et LXVIII) sont supérieures aux concentrations que ces substances seules pourraient introduire dans les eaux, mais restent très faibles (1). Ceci est certainement dû à l'importance de la fixation de ces ions par la végétation.

Engrais naturels : nous avons analysé à plusieurs reprises des eaux polluées par des engrais naturels. L'effet de ces engrais sur la composition de l'eau est particulièrement bien mis en évidence par les analyses du 2 avril 1964 (an. I,9 et II,9) du ruisseau de Sècheval : l'épandage de fumier en amont et son enlèvement par les eaux de ruissellement au cours d'une légère crue a fait hausser anormalement le titre alcalin de l'eau dans le ruisseau; à quelques mètres du Chantoir de Sècheval, un écoulement de purin important provenant d'un fumier proche amène le TAC à $133 \text{ mgCaCO}_3/\text{l}$, ce qui constitue une hausse assez extraordinaire (fig. 24); il faut préciser que dans des cas aussi extrêmes l'odeur de l'eau est révélatrice.

Le ruisseau d'Adseux a montré le même phénomène : comme pour tous les ruisseaux voisins son TAC est d'habitude légèrement inférieur à son TH (voir par exemple : analyses du ruisseau d'Adseux XVI, 3, XXXIII, 1 à 12, L, 1 à 7); mais, le 17 août, du bétail pataugeant dans le ruisseau avait fortement augmenté le TAC ($194-211 \text{ mg/l}$), qui dépassait largement le TH ($112-128 \text{ mg/l}$) an. XL, 1 à 13); le repos nocturne du bétail puis son changement de pâturage ont ramené le TAC vers des valeurs normales (an. XL, 6 à 12).

Ces influences coïncident avec les chiffres que donne H. Schoeller (1962, pp. 340-341, p.346); la comparaison d'une

(1) On peut les comparer aux nombreuses analyses d'eaux diverses présentées dans : H. Schoeller (1962).

parcelle engraisée avec une autre, semblable, sans engrais, montre là également une augmentation notable du TAC sans modification de la teneur en Ca^{++} .

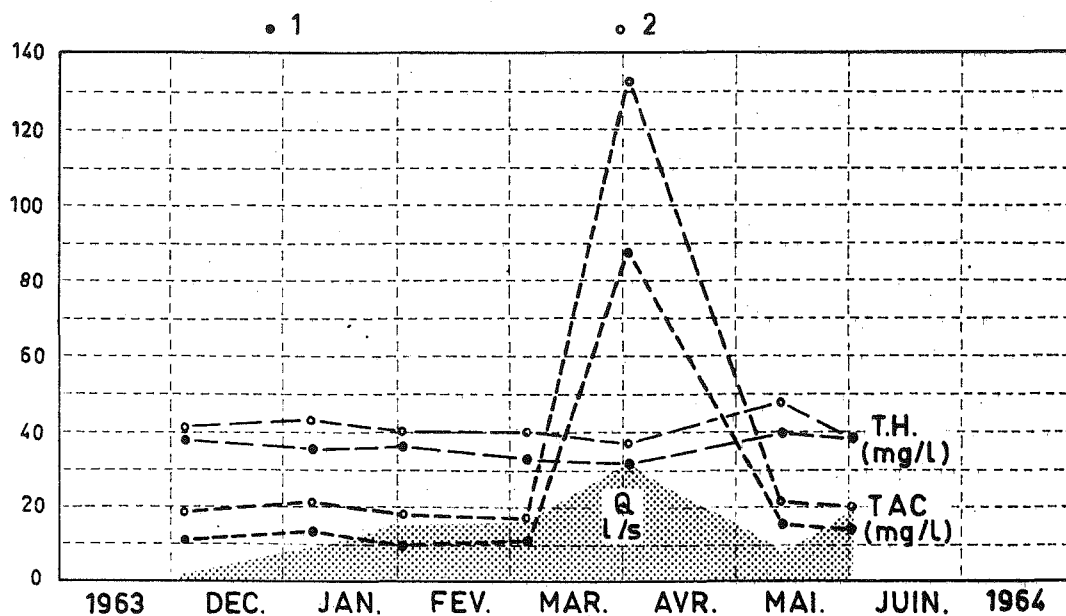


FIG. 24 : Incidence de l'épandage de fumier sur le TAC du ruisseau de Sècheval (1) et d'un écoulement de purin sur le TAC du même cours d'eau à quelque 80 m en aval (2) du premier point.

Les phosphates fournis en abondance par les engrais naturels ne se retrouvent guère dans les eaux (voir § 3); sans doute subissent-ils le même sort que les nitrates, rapidement fixés par la végétation (H. Schoeller, *op.cit.* p. 349).

c. Déchets ménagers.

L'analyse LVIII, 6 est l'analyse totale d'une eau polluée. L'échantillon provient de la Grotte Sainte-Anne, à Tilff, et a été prélevé dans un "gour" (petite étendue d'eau, retenue par un barrage naturel de calcite) dont l'eau était quasi stagnante, et à proximité immédiate duquel étaient visibles de nombreuses traces de pas et des reliefs de repas (coquilles d'oeufs, etc.); l'endroit est parcouru par de nombreux groupes de jeunes

Diagramme semi-logarithmique SCHOELLER

mé
10

mé
10

1

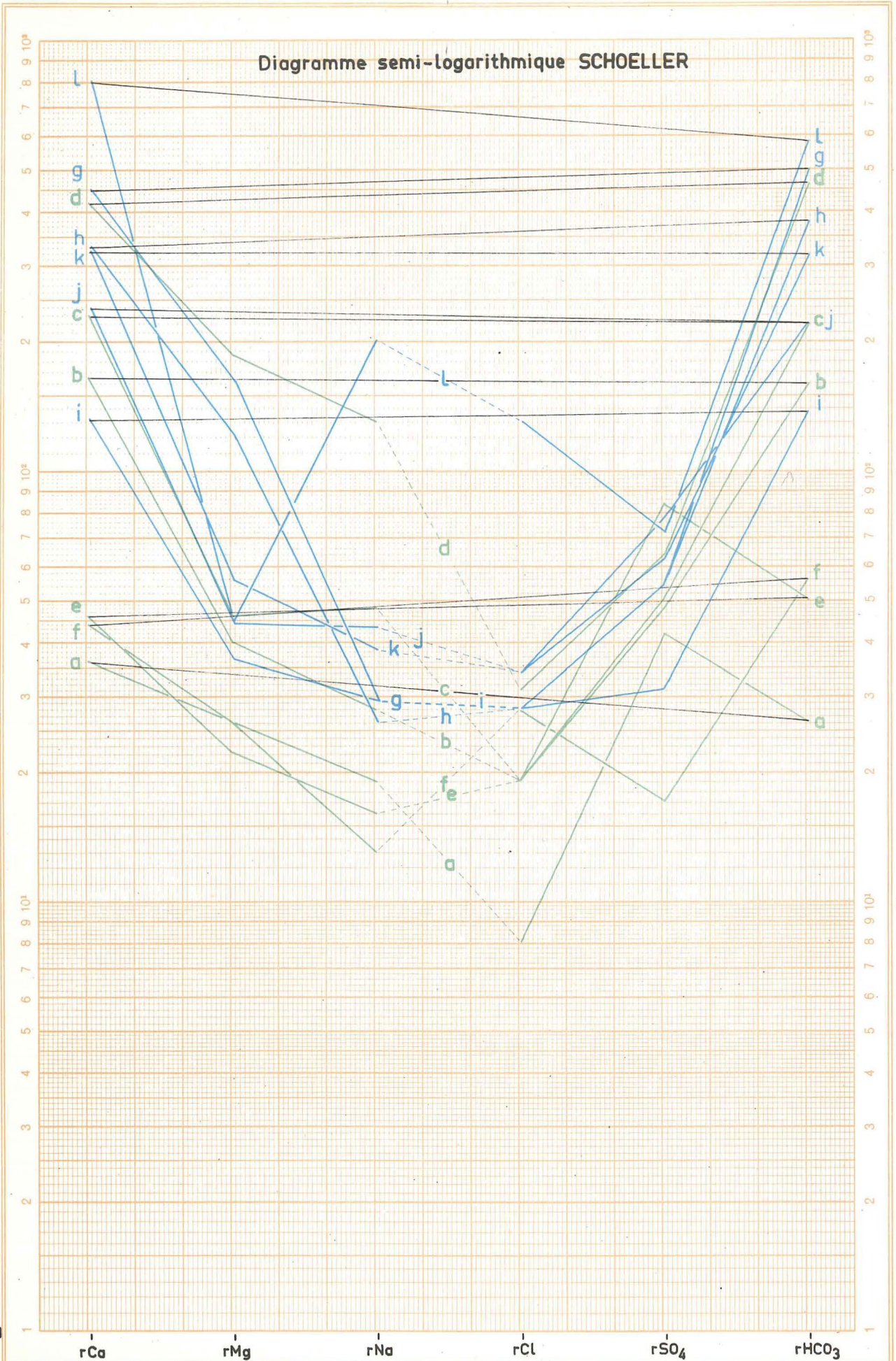
1

0,1

0,1

0,01

0,01



prospecteurs de cavernes. L'échantillon prélevé montre, outre un TAC et TH élevés, ce qui est normal dans les "gours" (voir p. ex., an. XXIX, 1 à 20) des teneurs tout à fait anormales en chlorures ($40 \text{ mg Cl}^-/1$) en nitrates ($186 \text{ mg NO}_3^-/1$), en sodium ($46 \text{ mg Na}^+/1$) et en potassium ($6,7 \text{ mg K}^+/1$); les phosphates n'ont pas été dosés; les autres constituants sont à des concentrations non anormales. A part dans cet échantillon, choisi pour sa pollution caractéristique, des chiffres comparables n'ont jamais été atteints. D'autre part, un cours d'eau que nous savions légèrement pollué par des déchets ménagers (an. XXIV, 1 à 3 et XXI, 1 à 17) n'a donné lieu à aucune anomalie dans ses teneurs en calcium et en bicarbonates. Aussi peut-on considérer, compte tenu de l'examen soigneux qui a toujours été fait des sections situées à l'amont des points de prélèvement, que les influences des déchets ménagers sur les analyses sont dans l'ensemble pratiquement nulles.

7. Premières conclusions sur la composition des eaux analysées.

- a. Les eaux étudiées sont des solutions très diluées, dans lesquelles le bicarbonate de calcium est la principale substance dissoute.

La teneur totale en sels est très généralement inférieure à $0,5 \text{ mg}/1$; la figure 25 montre d'une part la nette prédominance de Ca et de HCO_3 ; seules quelques eaux ardennaises (a, e), n'ayant pas encore eu de contact avec les assises calcaires, font exception; en outre, la correspondance des teneurs en Ca et HCO_3 , bien que non parfaite, est nette et en tout cas très supérieure à toute autre relation entre deux des ions analysés.

FIG. 25 : Diagramme semi-logarithmique Schoeller pour 12 échantillons d'eau (voir fig. 22). La ligne noire joint, pour chaque échantillon, $r\text{Ca}$ et $r\text{HCO}_3$.

mé
10

mé
10

Diagramme semi-logarithmique SCHOELLER

1

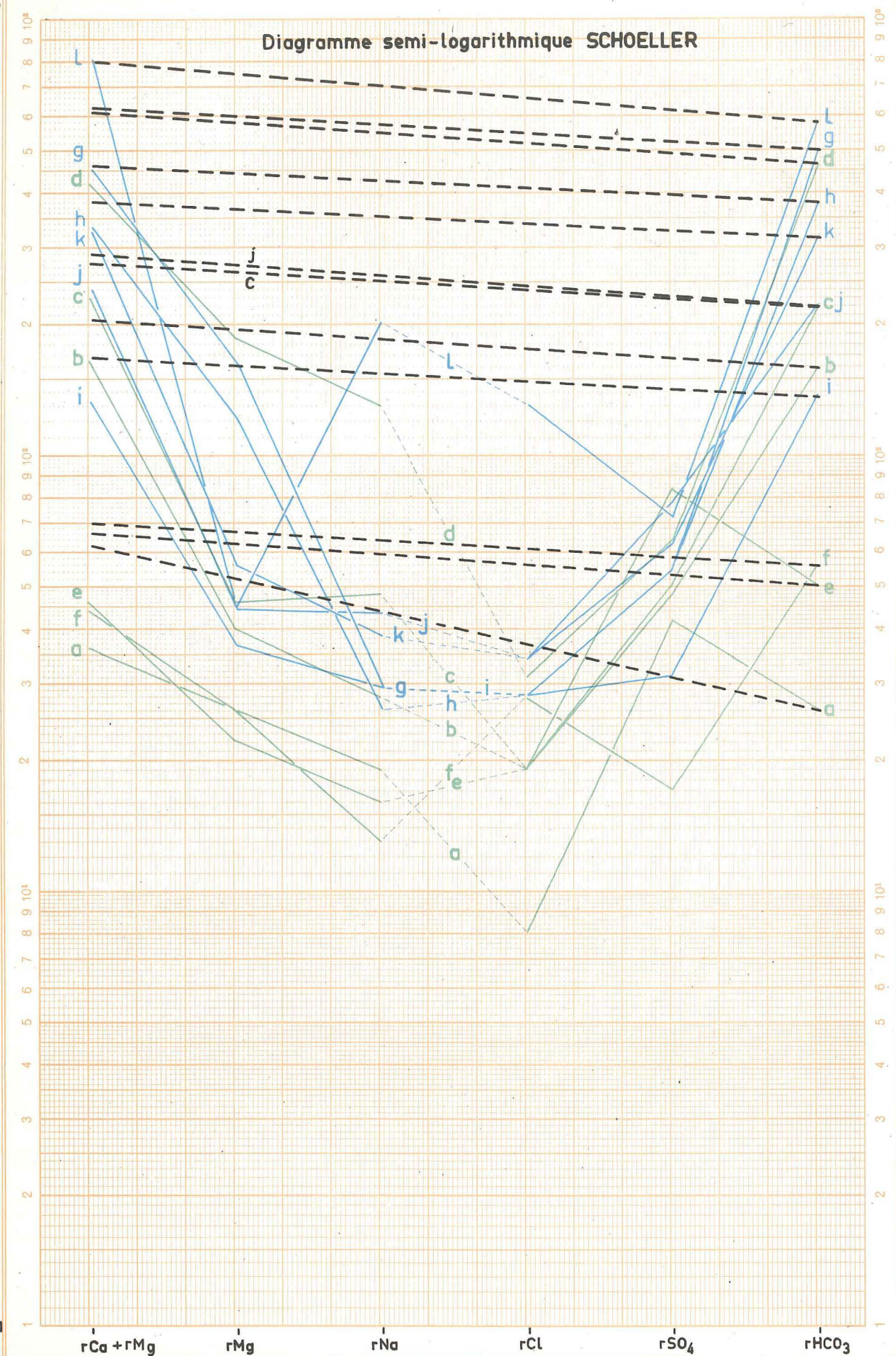
1

0,1

0,1

0,01

0,01



Si l'on additionne les milliéquivalents de Ca et Mg (fig. 26), on constate que leur somme représente systématiquement un excès par rapport à $r\text{HCO}_3$. Ce fait se remarque également dans la plupart des autres échantillons pour lesquels nous disposons des dosages séparés de Ca et Mg. Nous ignorons la cause du phénomène, mais trois remarques peuvent être faites à ce sujet :

- 1°) les ions Ca^{++} et Mg^{++} , une fois en solution, ne sont en général plus soumis à aucune réaction, tandis que les teneurs en CO_3^{--} , HCO_3^- et CO_2 , liées les unes aux autres par des équilibres, sont tributaires, par exemple, d'un éventuel dégagement de CO_2 , qui entraîne une nouvelle formation de CO_2 au dépens de HCO_3^- (et, éventuellement, de CO_3^{--}); la teneur en CO_2 est normalement assez instable dans un système que son écoulement met en contact avec des phases gazeuses ("atmosphères") de composition variable;
- 2°) une partie non négligeable de Mg (de l'ordre de 40% d'après H. Roques, p. 334) se trouve sous forme de "complexes" (1) parmi lesquels CO_3HMg^+ ;
- 3°) les échanges d'ions, communs et bien connus dans les eaux souterraines (voir, par exemple, une mise au point récente dans H. Schoeller, 1962, p. 302) peuvent amener divers remplacements (2).

On ne peut perdre de vue, d'autre part, que ce déséquilibre (fig. 26) est en général très modeste - sauf peut-être pour des solutions extrêmement diluées (éch. a : an.LVII, 1).

FIG. 26 : Diagramme semi-logarithmique Schoeller pour 12 échantillons d'eau (voir fig.22). La colonne de gauche porte cette fois la somme $r\text{Ca} + r\text{Mg}$. La ligne noire joint, pour chaque échantillon, $r\text{Ca} + r\text{Mg}$ et $r\text{HCO}_3$.

(1) *Sensu Greenwald* : voir H. Roques, 1964, p. 263.

(2) Par exemple un apport de Ca^{++} ou Mg^{++} au dépens d'autres cations, ou un remplacement d'ions carbonés par d'autres anions.

- b. Les autres substances dissoutes d'origine naturelle ou anthropique influencent modérément la solubilité des carbonates de calcium et de magnésium et les vitesses de réaction.

Les substances dissoutes autres que CaCO_3 et MgCO_3 ne sont pas intrinsèquement en quantités négligeables, on l'a vu. Mais leur influence sur la solubilité des sels étudiés est à la fois complexe - les unes l'augmentent, les autres la diminuent - et surtout modérée, le plus souvent très modérée.

Les apports de substances par l'homme ont été l'objet d'une attention spéciale :

- 1°) apports anthropiques de Ca, Mg et CO_3 : ces apports d'ions communs aux sels étudiés, mais d'origine différente, sont surtout indirects : la culture augmente généralement la production de CO_2 des sols et donc l'agressivité des eaux; mais cette augmentation n'est réelle que dans les horizons tout à fait superficiels : le CO_2 est bientôt réutilisé par les organismes et, à un mètre de profondeur, les influences anthropiques ont pratiquement disparu. Les apports d'acides dans les rivières, dans la Vesdre en particulier, ont en fait été surestimés eux aussi (voir an. X, 1 à 13 : pH toujours légèrement alcalin). Les apports directs de Ca, Mg et CO_3 sont surtout ceux des engrais et de la chaux. Ces apports dans les eaux courantes sont évidemment inversement proportionnels à la réussite des pratiques agricoles, qui ont pour but de fournir ces sels aux plantes; nous les avons décelés à l'occasion du lessivage de certaines terres par des pluies abondantes; les engrais sont épandus au printemps, certains en automne; la chaux et les scories basiques en automne. Les effets du lessivage de ces produits ont été observés dans des petits ruisseaux ardennais; ces effets sont temporaires et locaux et ne se marquent pas dans les cours d'eau plus importants.
- 2°) apports anthropiques d'autres substances : ces apports ont été constatés dans divers cas décrits plus haut, mais nulle part n'ont été décelées des teneurs permettant des modifications notables de la solubilité des sels étudiés.

- c. La présence des substances étrangères n'altère pas la précision des analyses présentées, mais elle met en évidence le caractère seulement indicatif, pour notre usage, des courbes d'équilibre théoriques.

Dans plusieurs diagrammes ici présentés, il a semblé bon d'indiquer, à titre de repère et pour faciliter les comparaisons, des courbes de solubilité. Il importe de considérer que les solutions ne peuvent être dites simplement et catégoriquement agressives ou sursaturées suivant qu'elles sont d'un côté ou de l'autre de la courbe, mais qu'elles sont d'autant plus agressives ou saturées qu'elles sont plus éloignées, dans un sens ou l'autre, de la courbe; les réactions éventuelles ralentissent fortement au fur et à mesure que l'eau approche de l'équilibre. De plus, les différences de température ou les teneurs en sels étrangers font que la courbe devrait fréquemment être très légèrement déplacée vers le haut ou le bas du diagramme. Il ne semble pourtant pas indiqué de remplacer les courbes par des zones, d'abord parce que dans chaque cas le déplacement de la courbe - et donc celui de la zone - serait différent, ensuite parce qu'il n'était pas possible de faire de chaque échantillon une analyse totale et que par conséquent dans la plupart des cas les teneurs exactes en certains sels étrangers ne sont pas connues, enfin et surtout parce que les limites de la zone eussent été purement conventionnelles elles aussi.

Les courbes de solubilité s'avèrent cependant, comme on le verra, de précieux repères dans la comparaison de différents groupes d'eau. Les recherches ont en effet systématiquement porté sur des groupes d'échantillons présentant des caractères communs, et la forme comparative des recherches a permis d'une part, d'éliminer les facteurs d'erreur constants et, d'autre part, de détecter certains facteurs d'erreur, dont l'effet était localisé dans une fraction seulement des échantillons.

B. LES TRAITES GENERAUX DE L'EVOLUTION DES EAUX DANS LEUR TRA-
VERSEE DE LA REGION ETUDIEE.

La première section de ce chapitre a considéré la composition de l'ensemble des eaux étudiées, prises comme un tout. Mais, en fonction de la localisation des prélèvements, les eaux se divisent en plusieurs types, qui marquent souvent en fait des stades divers d'évolution. C'est cette évolution qu'on va suivre ici dans ses grandes lignes, réservant pour les chapitres suivants les problèmes particuliers.

1. Les eaux avant leur arrivée en terrain calcaire.

Les eaux de pluie contiennent très peu de bicarbonate et très peu de calcium en solution; nous avons dosé, par exemple, 7 mg CaCO_3 /l (an. LVI, 1 et 2), dans une eau de pluie recueillie au-dessus d'un pré à Sprimont (Condroz); ces résultats concordent avec les nombreux chiffres recueillis par H. Schoeller (1962) et les analyses publiées par M. Sweeting (1966), par exemple.

Les eaux de source sont plus chargées en sels et il n'y a guère qu'en Haute Ardenne, dans le Gedinnien et le Cambrien-Trémadocien, et dans les sols parfois tourbeux qui les surmontent que nous avons trouvé des eaux d'une douceur comparable à l'eau de pluie :

7mg CaCO_3 /l à la source de Woignifa (an. XVII, 2)
 9mg CaCO_3 /l à la source de l'Aisne (an. XVII, 3)
 18mg CaCO_3 /l à la source de la Goutte (an. XVII, 4)
 (par temps sec depuis 36 heures)

Très généralement, même dans les roches gréseuses et schisteuses du Dévonien inférieur de l'Ardenne, la dureté de l'eau de source est notablement plus élevée :

66 mg CaCO_3 /l à la source de la Gervova (an. XXV, 1, 2)
 54 mg CaCO_3 /l à la source du Griry (an. XXV, 3, 4)
 50 mg CaCO_3 /l à la source du Gauche (an. XXVI, 7 à 9).
 (par temps pluvieux).

L'eau de pluie, ruisselant sur les pentes, dilue les eaux de source et l'on observe durant la pluie, respectivement à 2,2 et 2,9 km en aval des sources :

56 mg CaCO_3 /l dans le ruisseau de la Gervova (an. XXV, 7, 8)
 50 mg CaCO_3 /l dans le ruisseau du Griry (an. XXV, 9, 10)

ce qui représente une diminution légère mais très nette de la dureté des deux ruisseaux, du fait d'un apport d'eau de pluie ayant ruisselé sur prairie ou sur sol forestier.

L'évolution de l'eau, une fois qu'elle entre en contact avec les formations calcaires, varie suivant que l'eau forme de minces filets diffus, des ruisseaux ou des rivières, et suivant qu'elle s'enfonce sous terre ou qu'elle continue à couler à l'air libre.

Dans une première approche, nous envisagerons ici les deux cas extrêmes : celui de l'infiltration de l'eau en minces filets au sein du calcaire, et celui de l'écoulement des rivières traversant à l'air libre les régions calcaires.

2. Les eaux d'infiltration.

L'eau qui percole à travers la masse calcaire acquiert en général une grande dureté sur un trajet minime : à Hotton, par exemple, nous avons mesuré à l'eau stillant aux stalactites des duretés de :

240 mg/l après une traversée de 30 m environ de roche
 (an. XXVII, 1 à 5)
 265 à 288 mg/l après une traversée de 45 m environ
 (an. XXVII, 6 à 20)
 280 mg/l après une traversée de 50 m environ (an. XXVIII, 1 à 4)

A Comblain,

220 mg/l sous une épaisseur de roche de 28 m environ

(éch. XXXI, 7).

A Remouchamps, les teneurs s'échelonnent entre 215 et 320 mg/l (éch. XLVI, 1 à 13, XLVIII, 1 à 3, LIV, 1 à 5 et 9 et 10), pour des eaux ayant traversé des épaisseurs de 25 à 60 m de calcaire.







Il est difficile, évidemment, de juger de la distance réellement parcourue par l'eau entre la surface et le point où elle sourd dans la grotte; il semble cependant probable, d'après l'aspect des fissures et diaclases dans les cavités que le trajet parcouru n'est pas plusieurs fois plus grand que l'épaisseur de roche estimée à la verticale du point d'apparition du filet dans la grotte.

Quant au temps mis à traverser la roche, il est évidemment variable; il peut être long, ainsi qu'en témoignent certains écoulements se faisant après plusieurs jours de sécheresse, voire plusieurs semaines, mais le tableau XXXVII et la fig. 27 montrent que le temps du trajet peut être très court. Il s'agit d'un filet d'eau percolant à travers 45 m de calcaire avant de sourdre à une stalactite à l'extrémité de la grotte de Remouchamps.

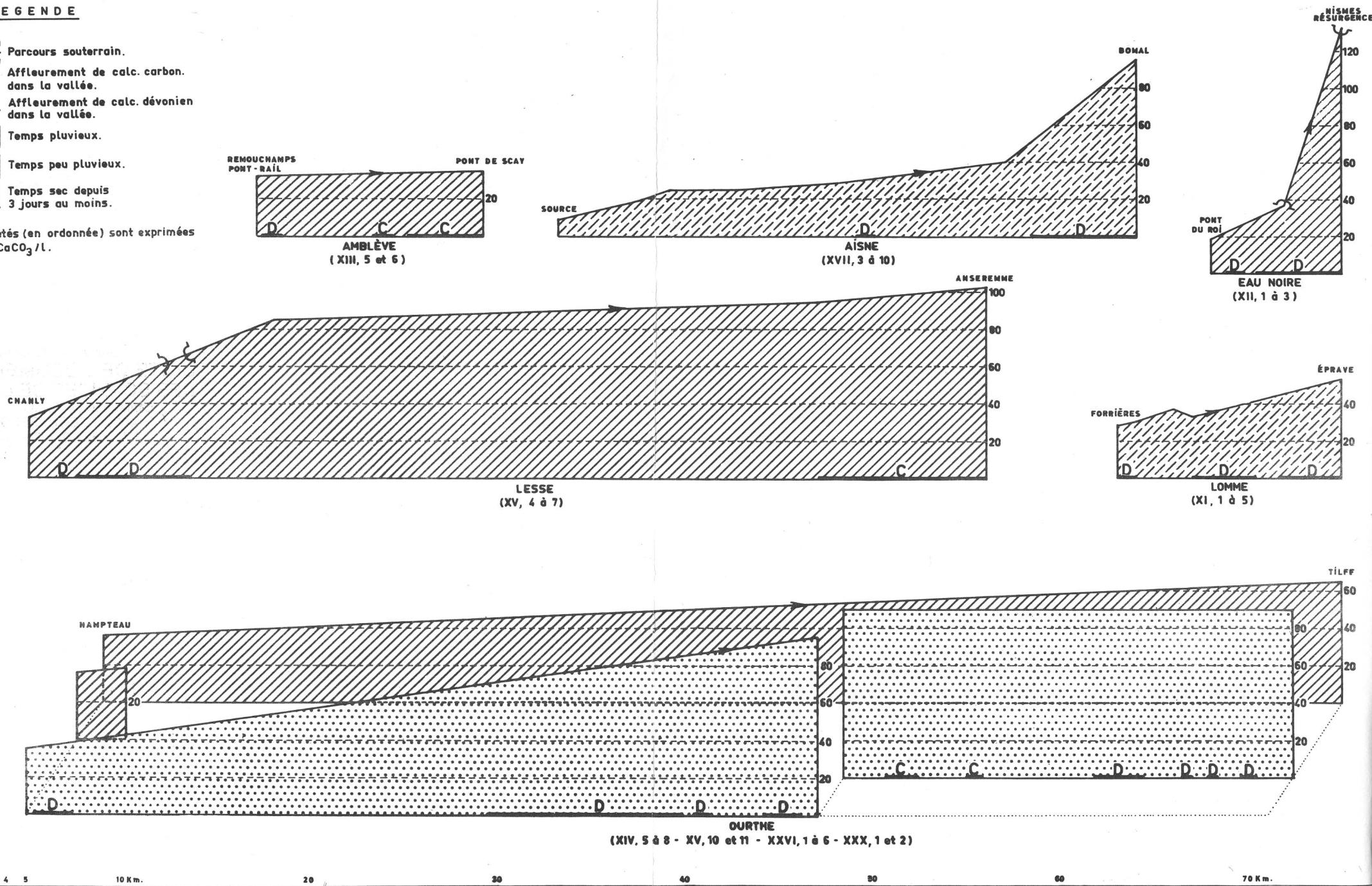
On voit que moins de 5 heures après le début de l'orage, le débit a fortement augmenté; il pourrait évidemment s'agir de l'arrivée rapide, du fait d'une mise en charge des conduits, d'une eau se trouvant déjà emmagasinée depuis longtemps; mais l'évolution de la dureté, qui atteint son minimum vers 1 heure du matin indique bien qu'il s'agit d'une arrivée d'eau récente, qui a donc traversé 45 m de calcaire en moins de 10 heures, et acquis une dureté très élevée (1).

(1) *S'il s'agissait d'un mélange d'eau de pluie récente avec une réserve aquifère, la dureté continuerait à diminuer au cours du temps par suite de l'apport d'eau de pluie et de la diminution concomitante de la proportion d'eau déjà dure provenant de la réserve.*

LEGENDE

-  Parcours souterrain.
-  Affleurement de calc. carbon. dans la vallée.
-  Affleurement de calc. dévonien dans la vallée.
-  Temps pluvieux.
-  Temps peu pluvieux.
-  Temps sec depuis 3 jours au moins.

Les duretés (en ordonnée) sont exprimées en mg CaCO₃ / l.



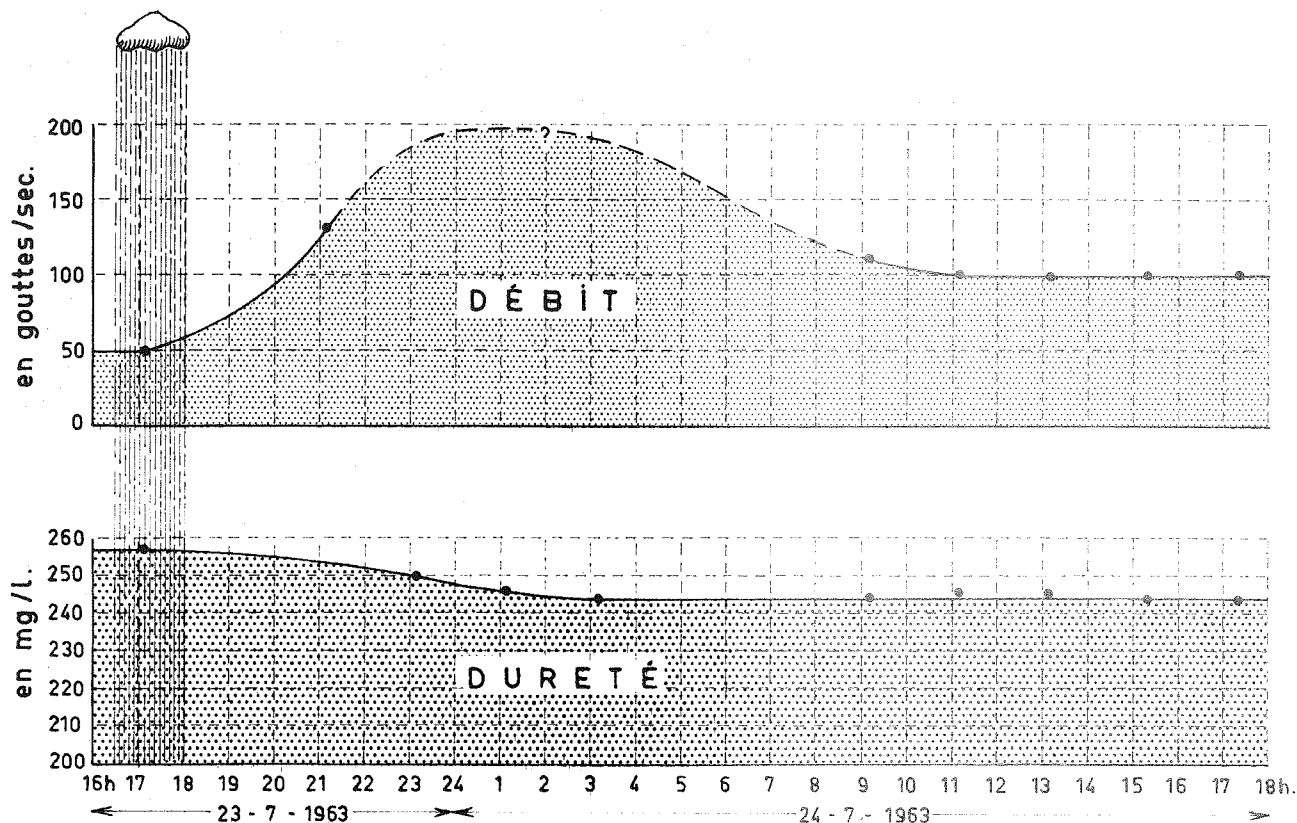


FIG. 27 : Les effets d'un orage sur le débit et la dureté d'un filet d'eau percolant à travers 45 m de calcaire frasnien (secteur du Pactole, Grotte de Remouchamps, an. XXXVII, 1 à 12).

3. Les rivières subaériennes.

L'évolution des rivières est beaucoup plus lente.

Ainsi, par exemple, l'Ourthe, qui sort des roches gréseuses et schisteuses de l'Ardenne avec 30 à 40 mg de calcaire dissous par litre, ne montre, après avoir traversé les calcaires dévoniens et carbonifères, qu'une dureté de 90 mg/l par temps sec, et de 65 mg/l par temps pluvieux (fig. 28).

FIG. 28 : Evolution des eaux de rivières épigées durant la traversée des régions calcaires.

La Lesse (même fig. 28) aborde la section aval de sa vallée, située entièrement dans le calcaire, avec une dureté de 95 mg/l et en sort avec 103 mg/l. Par temps pluvieux, l'Amblève aborde avec 33 mg/l (même fig. 28) les régions comprenant des formations calcaires; 12 km plus loin, après avoir coulé dans une vallée constituée pour une moitié par des grès et schistes et pour l'autre moitié par des calcaires, ses eaux contiennent 35 mg/l, soit deux mg de plus seulement.

La grande différence d'évolution entre les eaux des rivières épigées et les eaux percolant dans des fissures est mise en évidence dans la fig. 29, où sont repérées, d'une part les eaux d'infiltration dont il a été question plus haut, et d'autre part, quelques eaux de rivières analysées après leur passage à travers des formations calcaires, et dont les duretés viennent d'être citées ci-dessus.

On voit que, d'après les courbes de Tilman (modifiées par H. Roques), la sursaturation des eaux percolant dans les cavités souterraines est aussi nette que la sous-saturation des eaux de rivière. Les deux domaines sont non seulement distincts, mais éloignés; d'une manière générale, on peut considérer que les eaux suivant aux plafonds fissurés des grottes acquièrent sur un parcours de l'ordre de 50 m une dureté de l'ordre de 250 mg/l; par contre, après avoir traversé sur un parcours de 20 à 60 km des formations calcaires totalisant 10 ou 20 km d'affleurement le long de la vallée, les cours d'eau subaériens n'emportent que 30 à 100 mg/l.

La teneur en calcaire des rivières est donc 3 à 8 fois moins forte que celle des eaux d'infiltration, après un parcours à travers les terrains calcaires quelque 200 ou 400 fois plus long.

Evidemment, l'eau a dans les fissures une surface de contact beaucoup plus grande avec la roche, proportionnellement au débit, que dans les lits des rivières, où seuls les filets d'eau passant sous les alluvions sont au contact direct

du calcaire; la masse de la rivière n'a guère l'occasion de dissoudre que les versants calcaires baignant dans le lit mineur, et les blocs arrachés aux berges ou descendus des versants; en fait, une partie importante du calcaire qui circule à l'état dissous dans les rivières provient des affluents locaux qui s'y jettent après avoir traversé souterrainement ou en surface les formations calcaires, ou des dérivations souterraines suivies par une partie des eaux de la rivière.

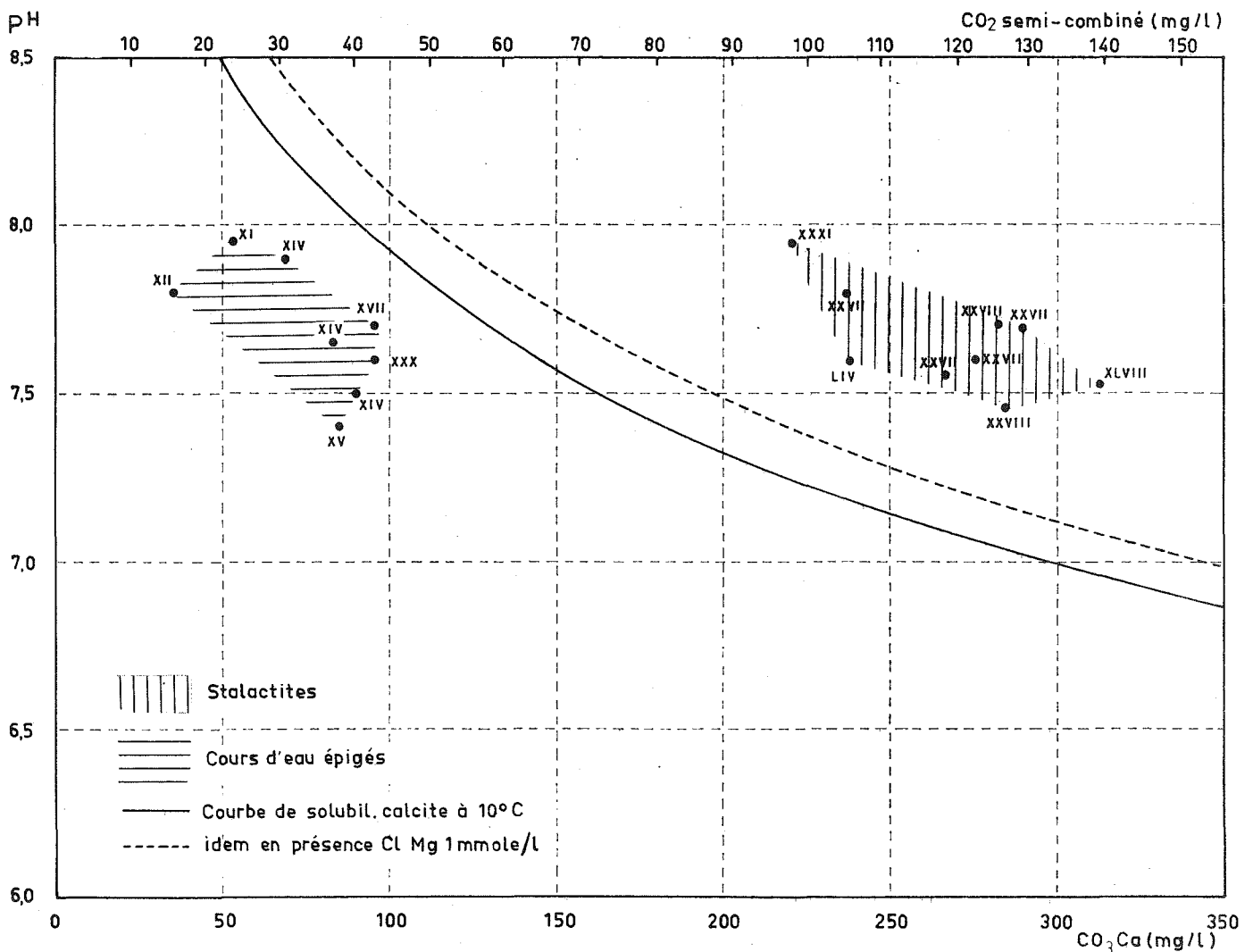


FIG. 29 : Eaux d'infiltration, eaux de rivière.
 Comparaison de leurs points représentatifs sur un diagramme de Tilman (courbes modifiées d'après H. Roques, 1964).

4. Les ruisseaux subaériens.

Les ruisseaux attaquent le calcaire rapidement, dès le contact :

En 80 m, la dureté du Ruisseau du Rouge-Thiers passe de 38 à 42 mg/l, ce qui représente un gain de 4 mg/l (an. XVIII, 5 et 6);

- sur les 100 m suivants, il n'y a plus d'évolution décelable dans ce même ruisseau (an. XVIII, 4);
- en 1000 m, la dureté du Ruisseau de Gauche passe de 50 à 160 mg/l (an. XXVI, 7 à 12) : gain de 110 mg/l;
- sur 40 m, le Ruisseau du Fond-Leval voit sa dureté augmenter de 10 mg/l (206 à 216 mg; an. XIX, 12 et 13); de ces 40 m, 30 sont sur calcaire crinoïdique; un autre jour le gain mesuré est de 7 mg/l (an. XXIV, 2 et 3).

Ces chiffres, dans leur disparité même, montrent la rapidité de l'attaque du calcaire par les ruisseaux, rapidité inversement proportionnelle au débit : 15 l/s pour le Ruisseau du Rouge-Thiers, et 2 l/s pour celui du Fond-Leval. On voit l'importance de l'apport des ruisseaux dans les cours d'eau principaux.

5. Les cours d'eau sous terre.

Au moment où ils pénètrent sous terre, les ruisseaux augmentent en général rapidement leur dureté. C'est ainsi que le Ruisseau du Rouge-Thiers, après un parcours souterrain de moins de 200 m a une dureté de 104 mg/l après avoir pénétré sous terre avec 42 mg de calcaire/l seulement; encore l'enfouissement des eaux est-il réparti entre plusieurs points d'engouffrement successifs et une partie des eaux n'a en réalité fait que 110 m sous terre environ.

La fig. 30 montre combien est rapide l'évolution de la dureté juste après l'enfouissement de l'eau; le travail de dissolution ralentit ensuite notablement.

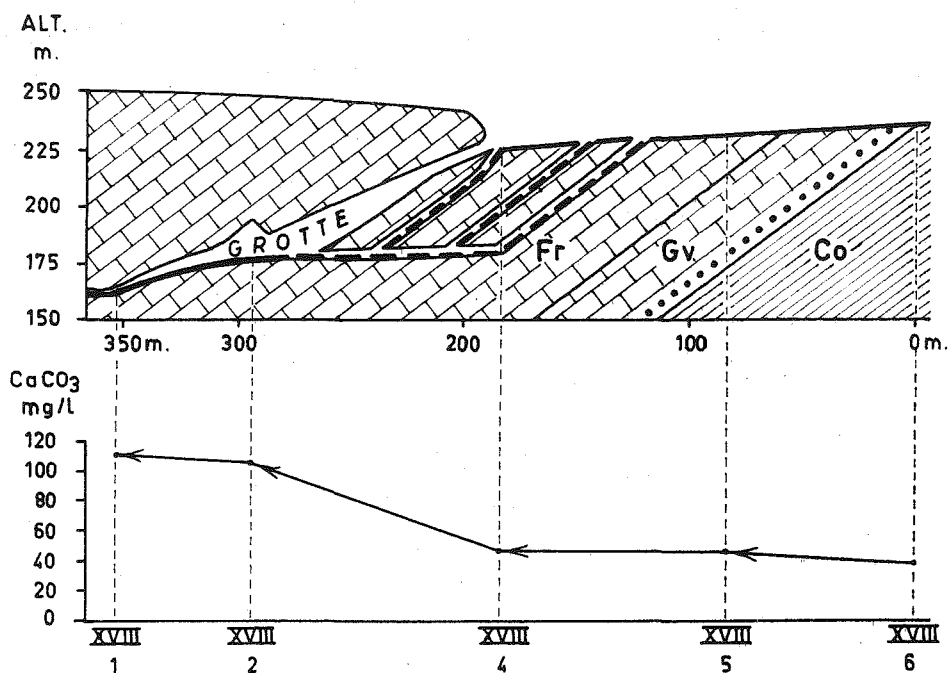


FIG. 30 : Le chantoir du Rouge-Thiers.

Au-dessus : profil schématique du ruisseau et coupe géologique.

En dessous : évolution de la dureté le long du cours d'eau (an. XVIII, 1 à 6).

Le Ruisseau de Wisgrifond se perd à la limite des territoires de Gomzé-Andoumont et de Louveigné; l'eau reparait au jour 150 m plus loin. Cette distance suffit, comme le montre la fig. 31 pour que la dureté augmente de 38 mg/l (XIX, I et XX, I) ou même lorsque l'eau coule très lentement, de 152 mg/l (XIX, 3 et XX, 4).

Les chiffres sont beaucoup moins spectaculaires lorsqu'on analyse des cours d'eau plus importants et des distances plus grandes. Considérons, par exemple, le Vallon des Chantoirs (au N. de Remouchamps). Un grand nombre de ruisseaux confluent sous terre pour former le "Rubicon", le cours d'eau qui parcourt la grotte de Remouchamps. Les points d'engouffrement sont distants de la résurgence de 1 à 5 km environ. Le tableau XVI donne les analyses d'une série d'affluents, totali-

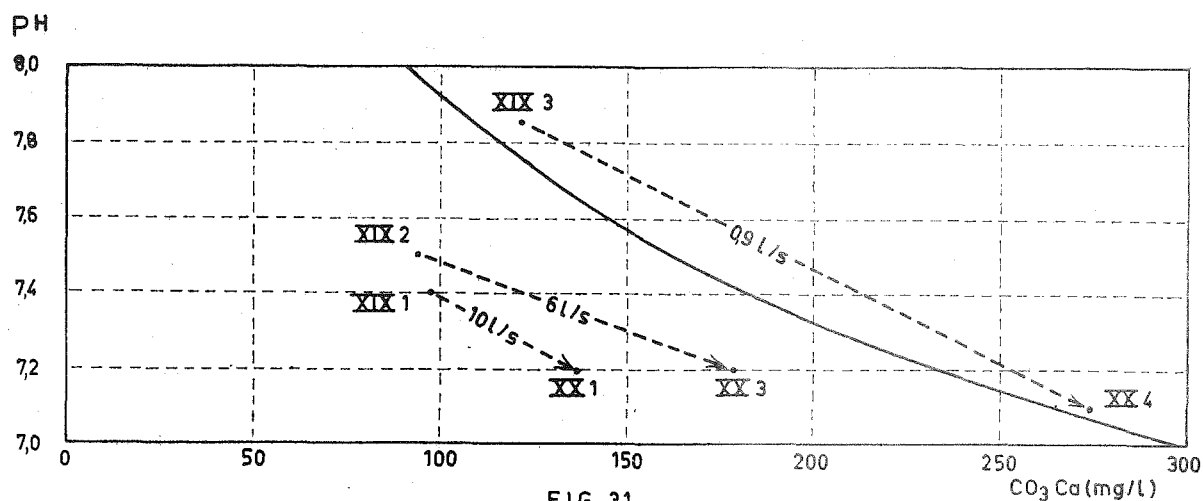


FIG. 31.

FIG. 31 : Le Ruisseau de Wisgrifond. Evolution de l'eau entre la perte et la résurgence. En trait plein, la courbe d'équilibre de dissolution (en CaCO_3).

sant un débit de 285 l/s, alors que la résurgence débitait environ 400 l/s; on peut considérer que les six tributaires étudiés sont représentatifs de l'ensemble des cours d'eau affluents, dont ils représentent près des 3/4. La moyenne (pondérée en fonction des débits) des duretés des tributaires est de 55 mg/l, et la dureté à la résurgence est de 101 mg/l. Tout en étant importante, la dissolution est donc ici moins intense que dans les deux cas précédents.

Le ralentissement de l'attaque dans les sections aval des cours d'eau souterrains est très bien illustrée par le grand nombre de mesures faites dans le "Rubicon", tronc commun des ruisseaux du Vallon des Chantoirs : en deux points distants l'un de l'autre de 500 m exactement, et dont le plus aval est à une centaine de mètres seulement de la résurgence, les analyses ont montré avec une remarquable constance que la teneur en bicarbonate de calcium n'évolue pas entre ces deux endroits (tableaux III et IV, XXV, XLIV et XLV); les très faibles différences notées se produisent dans les deux sens et ne dépassent jamais l'amplitude des erreurs de mesure.

La stabilisation de la dureté de l'eau dans les secteurs aval des cours souterrains accessibles peut être due à trois facteurs, qui agissent d'ailleurs le plus souvent ensemble : augmentation du débit par confluences successives, ce qui diminue le rapport surface de contact eau-roche/volume eau; diminution de la teneur de l'eau en CO_2 libre dans les secteurs plus spacieux, moins confinés; et enfin, fort ralentissement des réactions en vertu de la loi de Nernst : l'eau ayant déjà dissous une quantité notable de calcaire est beaucoup moins éloignée de la saturation qu'au départ et son agressivité en est fortement diminuée.

Ce qui vient d'être dit à propos des affluents souterrains des rivières est vrai aussi à propos des cours hypogés des grandes rivières.

Ainsi, dans la Lesse, qui traverse le massif de la Grotte de Han sur un peu plus de 1 km, nous avons mesuré à la traversée du massif une augmentation de 7 mg/l (éch. XIV, 2 et 3), en période peu pluvieuse et après trois jours secs, donc dans une eau non diluée par des pluies récentes. Une si modeste augmentation de dureté est certes due en grande partie aux dimensions spacieuses des conduits qui permettent un transit rapide de l'eau et ne présentent pas une surface de contact importante à l'eau par rapport au volume d'eau débité.

Par contre, la prise en charge de calcaire est forte dans la déviation souterraine d'une partie de la Vesdre entre Flère et Goffontaine, ainsi que le montre la fig. 32.

Il existe en effet, à Flère, des pertes en bordure de la Vesdre, qui absorbent une partie du débit pour la restituer à 1 km en aval; des analyses faites mensuellement pendant plus d'un an ont montré que l'augmentation de dureté est en moyenne de plus de 100 mg/l (fig. 32 et tableaux IX et X). Mais ce réseau est inaccessible à l'homme par l'amont, et pénétrable en scaphandre seulement (L. Philips) à l'aval : il

s'agit donc de conduits étroits, au moins par places, et offrant très probablement à l'eau une grande surface de contact par rapport à la section des passages, d'où la plus forte augmentation de dureté.

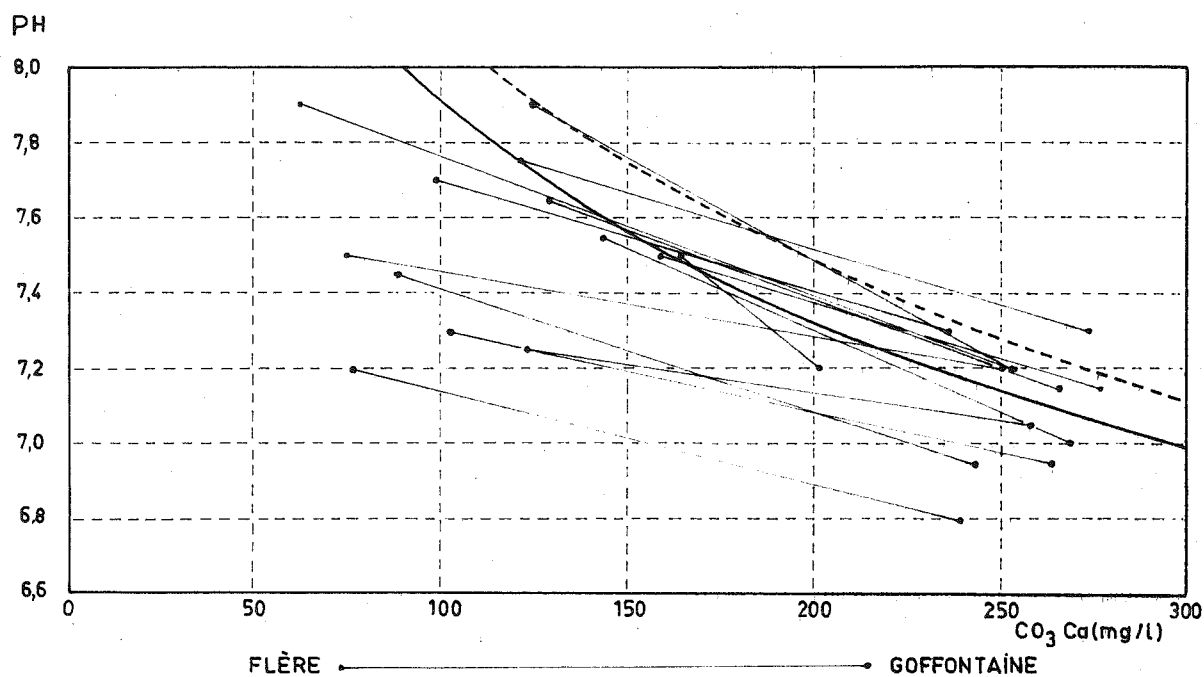


FIG. 32 : Dérivation souterraine d'une partie de la Vesdre. Evolution du pH et de la dureté.

Aussi impénétrables, et donc probablement aussi exigües d'une façon générale, sont les galeries qui donnent passage au cours souterrain de l'Eau Noire entre Couvin et Nismes : cela explique très bien la notable augmentation de teneur en calcaire que montre la fig. 28, augmentation qui n'est sans doute pas sans rapport non plus avec le débit assez modeste de la résurgence le jour de la mesure (an.XII, I à 3).

L'évolution de la teneur en bicarbonate de calcium que nous venons d'observer dans les cours d'eau souterrains - augmentation notable de la dureté, puis, là où la partie

aval des conduits est accessible aux mesures, ralentissement progressif de la dissolution - peut se poursuivre par la réaction inverse si l'eau dépasse le point de saturation.

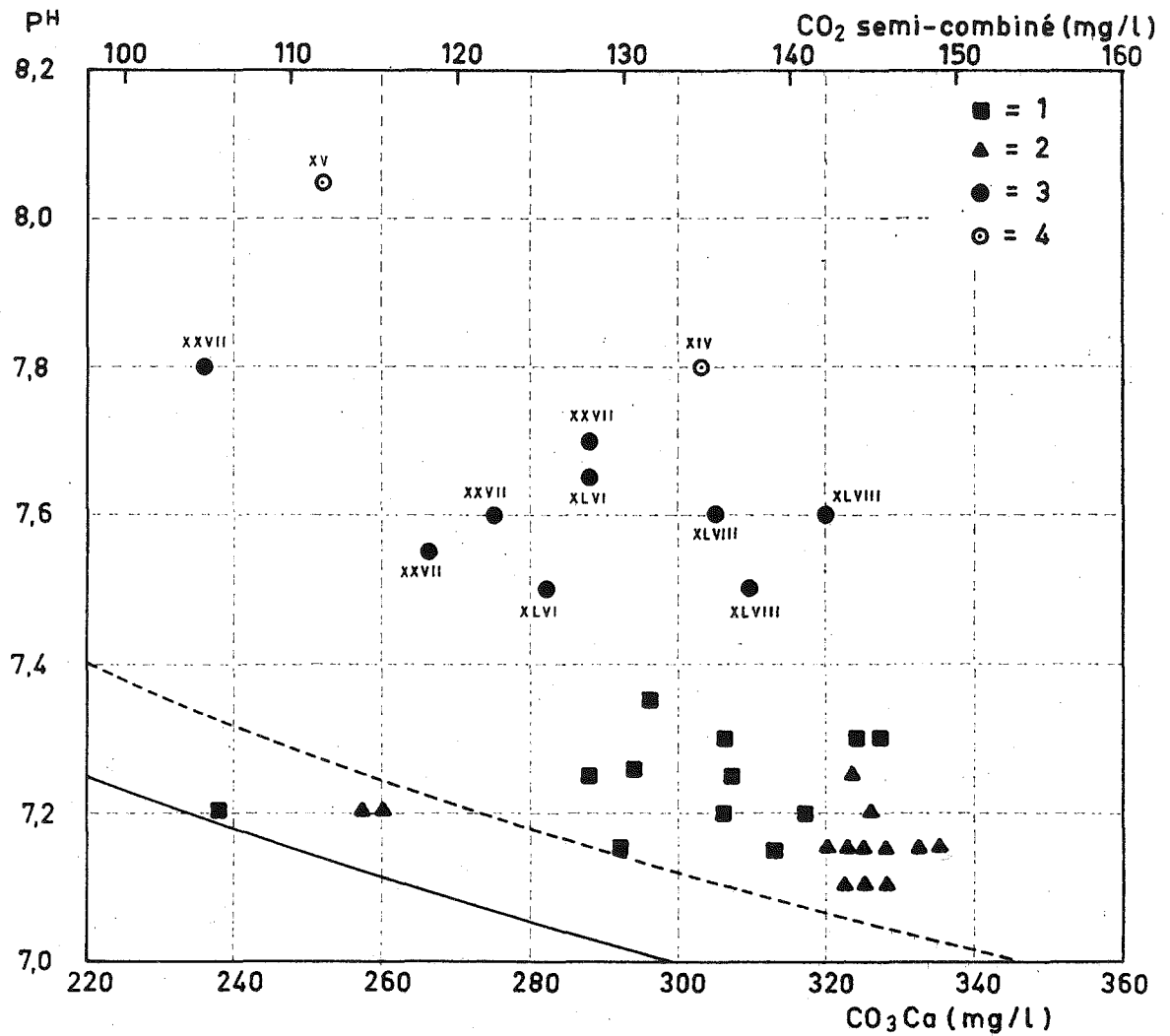


FIG. 33 : Exemples d'eaux sursaturées. 1 : Trou Bleu, résurgence à Chanxhe (V, 1 à 23); 2 : Trou du Moulin, résurgence à Comblain-au-Pont (VI, 1 à 17); 3 : eaux percolant dans diverses grottes, le long de fissures; 4 : le Hoyoux, à Barse (XIV), à Modave (XV).

6. Sursaturation et précipitation.

Le report de certaines analyses sur des diagrammes

dits de Tillmans (1) montre des eaux sursaturées (Fig.33).

Certaines résurgences, telles le Trou Bleu à Chanxhe ou le Trou du Moulin, à Comblain-au-Pont, sont légèrement sursaturées. Ce déséquilibre, assez modeste, n'entraîne pas, en général, la formation de travertin. Il en va autrement pour les eaux d'infiltration qui stillent aux plafonds des cavités souterraines : ces eaux sont très généralement incrustantes et forment - actuellement en de nombreux endroits - des concrétions calcitiques. La fig. 33 montre le degré notable de sur-saturation de certaines de ces eaux. Or, nous avons observé, conformément à la loi de Nernst, que plus on approche du point d'équilibre, plus la réaction de dissolution se fait lente jusqu'à l'extrême; il serait donc très peu vraisemblable que cette réaction dépasse pour une raison quelconque l'équilibre; la cause de la sursaturation observée nous semble plutôt être le dégagement soudain du CO_2 lors de l'arrivée à l'air libre de la solution. Ainsi, l'analyse ne saisit pas un état de sursaturation, mais un moment du passage d'un état à l'autre. Le changement de pH est assez rapide : nous avons mesuré deux jours de suite en août 1963 une hausse de pH de 0,05 unité sur 10 m de distance à la résurgence dite Trou du Moulin à Comblain-au-Pont. La dureté évolue beaucoup plus lentement et, sur quelques dizaines de mètres en aval des résurgences, il est fréquent de ne pas déceler de changement. Le déséquilibre exprime donc simplement le fait que le pH évolue plus vite que la teneur en bicarbonates et en ions calcium. On comprend aussi que le déséquilibre soit en général moins violent à l'exutoire des conduits aquifères importants qu'à l'orifice des fissures : plus le passage est important et plus on a de chance qu'un diverticule, une diaclase ouverte ou tout autre conduit, permette dès avant la résurgence, certains échanges, même lents, avec l'air libre; plus la fissure est étroite et plus il est probable que le film d'eau qui s'y écoule l'obturera entièrement par

(1) Les graphiques portent en fait comme courbes de référence les courbes établies expérimentalement à 10°C par H. Roques (1964) : voir fig. 29.

places; plus aussi les échanges seront difficiles, plus grands donc les déséquilibres possibles.

La rivière souterraine de la grotte de Hotton montre très bien l'exemple d'une eau qui, à peu près saturée, ajuste progressivement sa dureté à l'évolution de son pH dès avant l'émergence : la fig. 34 montre l'évolution de l'eau de la rivière au fur et à mesure qu'elle progresse dans la partie accessible et spacieuse de la grotte, où des échanges sont possibles avec une grande masse d'air, elle-même en relation par des couloirs avec l'extérieur.

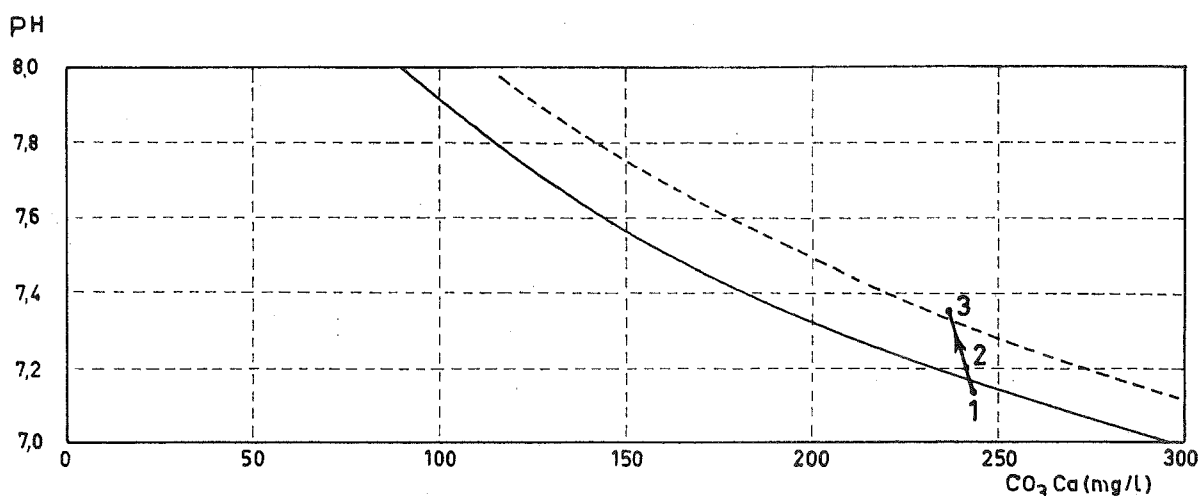


FIG. 34 : La partie accessible de la rivière souterraine de la Grotte de Hotton. Evolution de l'eau; 1 : à proximité du siphon amont; 2 : à mi-parcours dans la partie "aérée" du cours souterrain; 3 : à proximité du siphon aval (an. XXX, 3 à 5).

Alors que le pH s'élève rapidement, sans doute par évaporation de CO₂ libre de l'eau, tendant à faire basculer le point représentatif de l'eau de l'autre côté de la courbe de saturation, la dureté diminue, mais beaucoup plus lentement.

On voit que, d'une façon générale, les mouvements du CO₂ apparaissent comme l'élément moteur dans les réactions.

Il faut enfin signaler ici la dureté très élevée et l'état de nette sursaturation de certains cours d'eau comme le

Hoyoux (an. XIV, 4 et XV, 9) et le Bocq (an. XV, 8). Les dépôts de travertin du Hoyoux sont célèbres; les deux cours d'eau sont nettement sursaturés, leurs eaux sont incrustantes; ils sont très différents de la plupart des rivières : les causes de ce comportement tiennent aux particularités hydrologiques des synclinaux de Calcaire Carbonifère, particularités qui seront étudiées au chapitre suivant.

La sursaturation et la précipitation de calcite qui peut en résulter témoignent d'une évolution extrême de la dureté de l'eau, et ne sont le fait, tant pour les eaux des fissures que pour les cours d'eau souterrains ou pour les rivières épiquées, que d'une partie des eaux étudiées et, sauf pour l'eau des fissures, de la plus petite partie de ces eaux.

7. Essai de première synthèse et d'interprétation des faits observés.

Les eaux qui arrivent douces ou peu dures sur le calcaire acquièrent assez rapidement une teneur en calcaire nettement plus forte; ensuite l'augmentation de la dureté devient de plus en plus lente.

Les cas extrêmes, en ce qui concerne le gain de teneur en calcaire, sont respectivement celui des eaux percolant à travers des fissures qui, pour des débits élémentaires généralement inférieurs à 1 ml/s, peuvent augmenter leur dureté de quelque 250 mg/l sur une cinquantaine de mètres et à l'opposé, le gain des eaux de rivières, au débit supérieur à 1 m³/s, qui prennent 50 à 100 mg/l en traversant 10 à 20 km de formations calcaires - si l'on exclut provisoirement du compte les parties de parcours sur substrat non proprement calcaire.

Dans les rivières, l'eau cesse pratiquement d'évoluer à partir d'un moment où pourtant, d'après les courbes de saturation, l'équilibre n'est pas encore atteint. Ce qui a été dit plus haut de l'intervention des ions étrangers montre

qu'on ne peut leur imputer un déplacement d'équilibre aussi notable. En fait, à côté de divers facteurs dont on parlera plus loin, il faut essentiellement voir là un effet de la loi de Nernst : les réactions ralentissent très notablement au fur et à mesure que diminue le déséquilibre qu'elles tendent à supprimer, et, au lieu d'une courbe d'équilibre, il serait plus juste de considérer, dans les faits, une zone d'équilibre.

Souvent, au débouché des fissures dans des cavités souterraines et, beaucoup plus rarement, dans les rivières subaériennes, du calcaire précipite. Ce n'est pas dans l'eau même que réside la cause de ce phénomène, mais dans un changement des conditions de la phase gazeuse en présence; par exemple, changement de pression partielle de CO_2 dans l'air; ou passage de la solution d'un milieu sans phase gazeuse à un milieu aéré. Dans l'ensemble, le dépôt de carbonate dans la région étudiée ne représente qu'une fraction très minime du carbonate qui a été dissous.

Les pages qui précèdent ont montré que les cours d'eau souterrains fournissent l'exemple de séries de réajustements d'équilibre; la fig. 30 en a fourni, à propos du Ruisseau du Rouge-Thiers un exemple partiel mais clair; l'eau absorbe déjà sur les terrains gréseux, pour peu qu'ils soient légèrement calcareux, un peu de bicarbonate; elle en dissout à nouveau en arrivant sur la roche calcaire; lors de la pénétration sous terre, l'absorption d'un supplément de CO_2 lui permet d'en dissoudre davantage encore; chaque fois, les réactions sont rapides au départ puis ralentissent bientôt, et restent chaque fois bien en deçà de l'équilibre théorique.

Il ne faut toutefois pas exagérer la vitesse de la prise en charge de calcaire par l'eau au premier contact. On décrit parfois des actions de dissolution extrêmement énergiques sur les premiers mètres de calcaire traversés; nous n'avons pu les constater que là où l'infiltration d'un cours

d'eau est morcelée en plusieurs petits points de perte, ce qui augmente notablement la surface de contact de l'eau et du calcaire. Il importe dans de tels bilans de tenir compte des apports possibles, entre les deux points de mesure, d'une eau peu abondante mais parfois très dure qui peut fausser le calcul de la vitesse de dissolution : les mesures de débit effectuées par temps sec au Chantoir de Wisgrifond et à la résurgence correspondante (éch. XIX, 3 et XX, 4) montrent qu'à l'émergence, il s'est ajouté à l'eau du Chantoir quelques décilitres par seconde d'une autre eau : il s'agit là très probablement d'une eau ayant filtré lentement dans les terrains calcaires et qui est susceptible d'augmenter fortement la dureté de l'eau et de donner ainsi, si les débits à l'entrée et à la sortie ne sont pas soigneusement mesurés, l'impression d'une forte et rapide dissolution par l'eau courante s'engouffrant dans la perte principale. Or, ce phénomène de collecte de filets d'eau par les drains principaux est évidemment très général.

Si les vitesses de dissolution varient grandement d'un écoulement d'eau à l'autre, et, dans un même courant, d'un lieu à l'autre, cela est dû avant tout à la présence de teneurs variables d'acide dans l'eau, et en particulier de CO_2 . Or, la teneur en CO_2 de l'eau dépend directement de sa teneur dans l'air ambiant. On a montré tout récemment (C. Ek, F. Delecour et F. Weissen, 1968) que cette teneur est, dans les cavités des calcaires, très variable, et que les maxima les plus forts, dans cinq grottes étudiées, ne se manifestent pas dans les lieux d'altitudes minima, comme ce serait le cas, en vertu de la forte densité du CO_2 , s'il y avait équilibre statique; les teneurs les plus élevées se manifestent à l'orifice des fissures qui aboutissent dans les grottes : ceci coïncide avec l'observation que les eaux des fissures peuvent dissoudre plus de calcaire que les eaux coulant au niveau le plus bas

des cavités; cela confirme d'autre part que la source principale de CO_2 est dans le sol et que, devant elle, le CO_2 de l'atmosphère libre est pratiquement négligeable. On peut dès lors, pensons-nous, expliquer le développement parfois très important des grottes par une auto-catalyse : le CO_2 permet de former dans le calcaire des cavités, et ces cavités, une fois formées, piègent le CO_2 du sol, et non pas - du moins dans la plupart des cas analysés - par densité, le CO_2 de l'atmosphère libre.

+

+

+

C H A P I T R E IV

Les influences de la lithologie

S O M M A I R E

=====

A. EAUX ARDENNAISES, EAUX CONDRUSIENNES.

Les eaux condusiennes, dures, et les eaux ardennaises, douces, constituent deux types d'eau très différents alimentant les formations calcaires. Le caractère non accidentel ou aléatoire, mais régional, de la différence est démontré. La cause en est dans une différence lithologique : la présence de carbonates dans les formations arénacées du Condroz. Cette différence a une très grande importance car les calcaires du Dévonien moyen et supérieur sont surtout alimentés, en général, par des eaux ardennaises, tandis que les formations carbonatées dinantiennes reçoivent presque toutes leurs eaux des roches arénacées du Condroz.

B. LES EAUX DANS LES CALCAIRES DEVONIENS ET DANS LES CALCAIRES DINANTIENS.

Les deux formations carbonatées donnent naissance à deux types d'eaux karstiques bien différents également : les eaux karstiques des calcaires dévoniens quittent ces derniers presque toujours nettement sous-saturées; les eaux karstiques du Calcaire Carbonifère sont à peu près toutes saturées ou sursaturées.

Une des causes de cette différence réside dans la différence d'alimentation (voir A). Une autre cause est la présence d'un abondant résidu de dissolution dans les calcaires tournaisiens, sous la forme d'un très fin gravier constitué surtout de débris d'articles de crinoïdes à travers lesquels les eaux percolent très lentement, alors que les calcaires dévoniens offrent des conduits larges et non filtrés.

Ces différences ont pour effet que la dissolution est plus importante dans les formations carbonatées du Dévonien, alimentées en eaux plus douces, que dans le Calcaire Carbonifère; et aussi que dans les conduits larges et non filtrés du Dévonien les effets des changements de temps seront plus rapides et plus marqués.

A. EAUX ARDENNAISES, EAUX CONDRUSIENNES.

Il est bien connu que les plus grandes grottes de Belgique sont dans les calcaires dévoniens. Mais le fait n'a jamais été expliqué (1). Aucune publication ne fait même état des différences de morphologie très générales entre les cavités karstiques des calcaires dévoniens et celles des calcaires dinantiens. Ces problèmes seront traités dans la Troisième Partie de notre travail ; nous les évoquons ici parce qu'on verra alors que bien des différences s'expliquent par l'action de l'eau.

Or, jamais jusqu'ici les karstologues n'ont pris en considération dans les problèmes de la genèse des cavités, la grande différence qui existe entre les eaux des calcaires dévoniens et celles des calcaires dinantiens. Pourtant, sur le plan de la microbiologie et de la potabilité, cette différence est connue de longue date (E. van den Broeck, E.A. Martel et E. Rahir, 1910).

Nous montrerons ici que les eaux de nos deux ensembles calcaires paléozoïques ont sur les roches des actions très dissemblables, et surtout que ces différences proviennent en grande partie de ce que les terrains d'où viennent les eaux qui parcourent ces deux ensembles calcaires, ne sont pas du tout les mêmes.

C'est, sur le plan des phénomènes karstiques, une cause de différenciation importante qui, à notre connaissance, n'a jamais été étudiée ni même aperçue.

(1) Si ce n'est par J. Cvijić (1960) qui attribue cette différence à la plus grande pureté des calcaires méso- et néo-dévonien. Cette explication est tout à fait inexacte, comme nous le montrerons dans la Deuxième Partie de ce travail.

1. Deux types d'eau différents.

Les ruisseaux et les petites rivières qui arrivent des régions voisines sur les formations calcaires paléozoïques étudiées proviennent essentiellement de deux régions : l'Ardenne et le Condroz.

Ces deux régions fournissent des eaux très différentes; la fig. 35 montre qu'elles occupent deux zones bien distinctes sur un diagramme pH-dureté (1).

Il eût été impossible, pour une question de clarté, de reporter sur la fig. 35 toutes les analyses de telles eaux, mais la répartition montrée pour chaque origine est caractéristique et les valeurs extrêmes observées sont toutes représentées sur le graphique, ce qui a permis de délimiter les deux domaines.

Les eaux ardennaises ont une dureté faible : 75% de ces eaux ont une dureté comprise entre 30 et 55 mg/l. Les extrêmes sont représentés par le ruisseau de Woignifa (6 mg/l : an. XVII, 2) et la Gervova (66 mg/l : an. XXV, 1 et 2).

Les eaux provenant des hauteurs du Condroz sont beaucoup plus dures : 75% d'entre elles ont une dureté comprise entre 80 et 240 mg/l. La dureté la plus faible a été observée au Chantoir de Grandchamps (62 mg/l : an. IL, 1 à 6), et la plus forte (318 mg/l : an. XXIV, 4) au ruisseau de la Préalle.

Les eaux condrusiennes ont une dureté non seulement plus élevée, mais aussi beaucoup plus variable que les eaux venant de l'Ardenne. Les pH au contraire sont beaucoup plus

(1) On ne considère ici, dans les eaux "condrusiennes" que celles qui proviennent des "grès", et accessoirement des schistes, du Famennien; les eaux des calcaires dinantiens sont karstiques et seront étudiées plus loin.

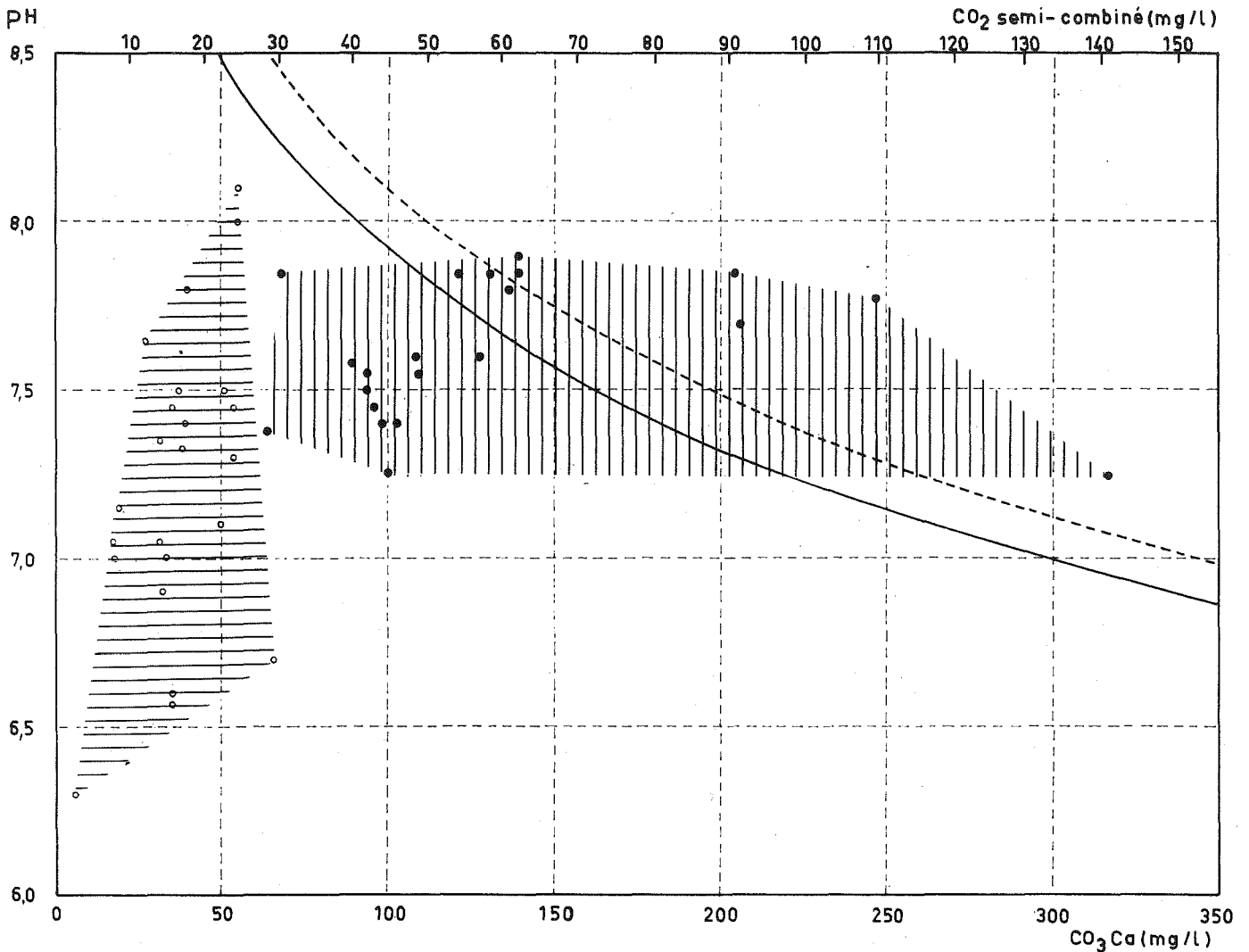
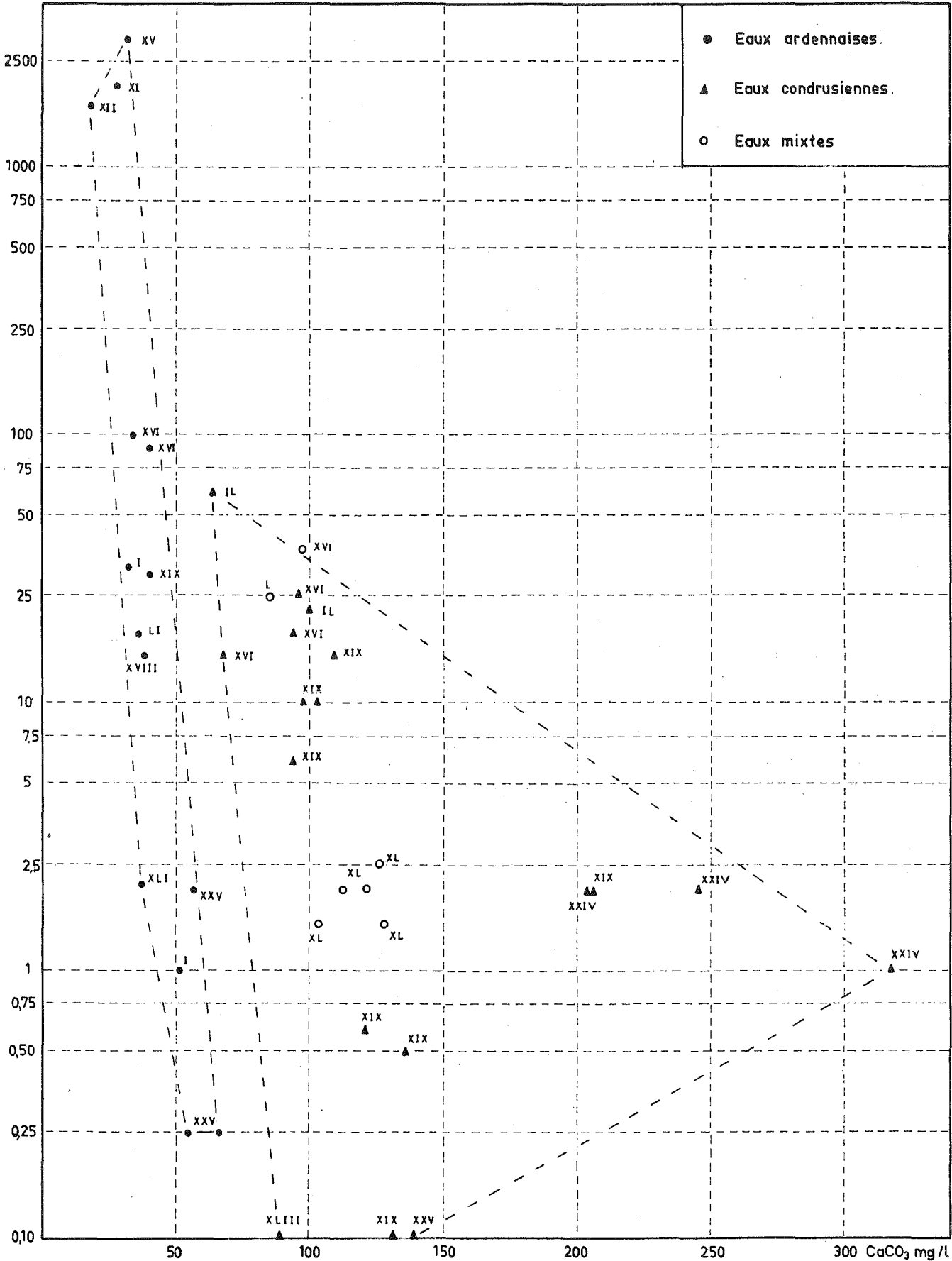


FIG. 35 : Eaux ardennaises, eaux condruisiennes. Les cercles creux représentent les eaux provenant de l'Ardenne, les cercles pleins les eaux des roches gréseuses et schisteuses du Condroz.

divers en Ardenne : ceci résulte évidemment de ce que la dureté des eaux condruisiennes a pour effet de les tamponner à des pH généralement compris entre 7,4 et 8, tandis que les eaux douces de l'Ardenne ont des pH variant de 6,3 à 8,1, mais généralement inférieurs à 7,5.

L/sec.



Les deux domaines ainsi définis sont distincts et ne se compénètrent pas (fig. 35).

Il importe évidemment de s'assurer que les différences observées ne sont pas dues au choix malencontreux de cours d'eau ayant des débits très différents : en effet, les cours d'eau importants ont généralement un rapport périmètre mouillé/section très inférieur à celui des ruisselets; ceci entraîne un contact moins intime avec les roches encaissantes et donc une dissolution moins active. C'est pourquoi nous avons reporté les points représentatifs des cours d'eau des deux régions sur un diagramme où sont représentés dureté et débit (fig. 36).

La différence entre les deux types d'eau subsiste pour tous les débits. Elle n'est donc pas un effet de différences de débits entre les cours d'eau.

Les eaux d'origine "mixte" représentées sur la fig. 36 sont celles du ruisseau d'Adseux (Louveigné) en différents endroits de son cours; ce ruisseau traverse en effet en amont des lieux de prélèvement successivement des roches ardennaises et quelques formations calcaires dévoniennes.

Une différence autre que la dureté totale et le pH se marque entre les eaux d'origine ardennaise et celles provenant des assises gréseuses et schisteuses du Condroz : l'intervention du magnésium dans la dureté totale est beaucoup plus importante en Ardenne qu'au Condroz.

FIG. 36 : Eaux ardennaises, eaux condrusiennes.
Relation entre débit et dureté. Les chiffres romains renvoient aux tableaux d'analyses de l'Annexe, où sont repris tous les renseignements (lieu et date du prélèvement, etc.) concernant les points étudiés. Les traits interrompus délimitent les domaines respectifs des eaux "ardennaises" et des eaux "condrusiennes".

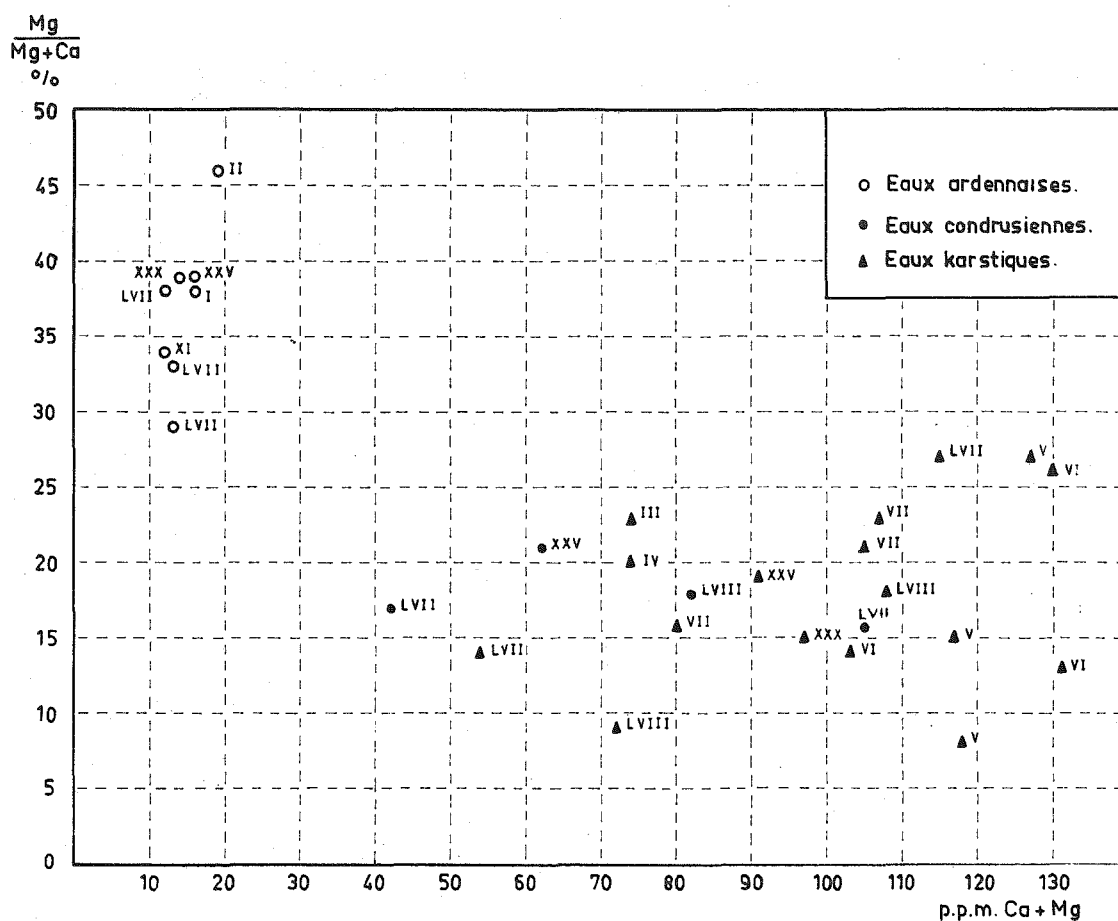


FIG. 37 : La part du magnésium dans la dureté des eaux ardennaises, des eaux condrusiennes et des eaux karstiques, en fonction de la dureté totale.

La fig. 37 montre que dans les eaux que nous avons analysées le magnésium constitue 28 à 46% des alcalino-terreux en solution dans les eaux ardennaises, et seulement 16 à 21% dans les eaux condrusiennes; à titre de comparaison, on a également représenté sur ce graphique quelques eaux karstiques dont la teneur en magnésium est, comme celle des eaux condru-

siennes, toujours inférieure à 28% (1).

La différence entre les eaux ardennaises d'une part, les eaux condrusiennes et karstiques d'autre part, est tout aussi manifeste sur un graphique sur lequel on a réparti les échantillons de la figure précédente suivant que le cours d'eau était, le jour de l'analyse, en période d'étiage, en période normale ou en crue (fig. 38). Ce graphique montre que la différence entre les types d'eau n'est pas due à des causes hydrologiques ou météorologiques, mais qu'elle est bien d'ordre régional.

2. La cause des différences entre les deux types d'eaux.

En Ardenne (sensu stricto) affleurent essentiellement des roches cambriennes, ordoviciennes et éodévoniennes. Ces formations sont essentiellement constituées de roches pélitiques et de roches arénacées; les formations calcaires ou dolomitiques y sont très rares. Le Cambrien de l'Ardenne ne comporte pratiquement aucun niveau calcaire notable; le Trémadocien (Salmien) non plus (J.M. Graulich, 1954). L'Eodévonien comporte certaines formations organogènes, mais surtout dans la partie occidentale de l'Ardenne du Sud. En excluant de nos considérations les régions qui sont drainées vers le Sud et dont les eaux ne traversent donc la région étudiée que dans le grand collecteur qu'est la Meuse, nous observons les formations calcaires suivantes (E. Asselberghs, 1946 et 1954) :

(1) Afin de pouvoir distinguer clairement entre eux les points représentatifs des eaux ardennaises, nous avons dû limiter le graphique de la fig. 37 en abscisse à la dureté totale de 140 mg CaCO_3 /l. Ceci empêche de représenter tous les points représentatifs des eaux condrusiennes et des eaux karstiques analysées; mais les points ainsi omis (qui devraient se situer à droite du graphique) restent dans les mêmes limites que les points représentés, en ce qui concerne Mg/Mg+Ca.

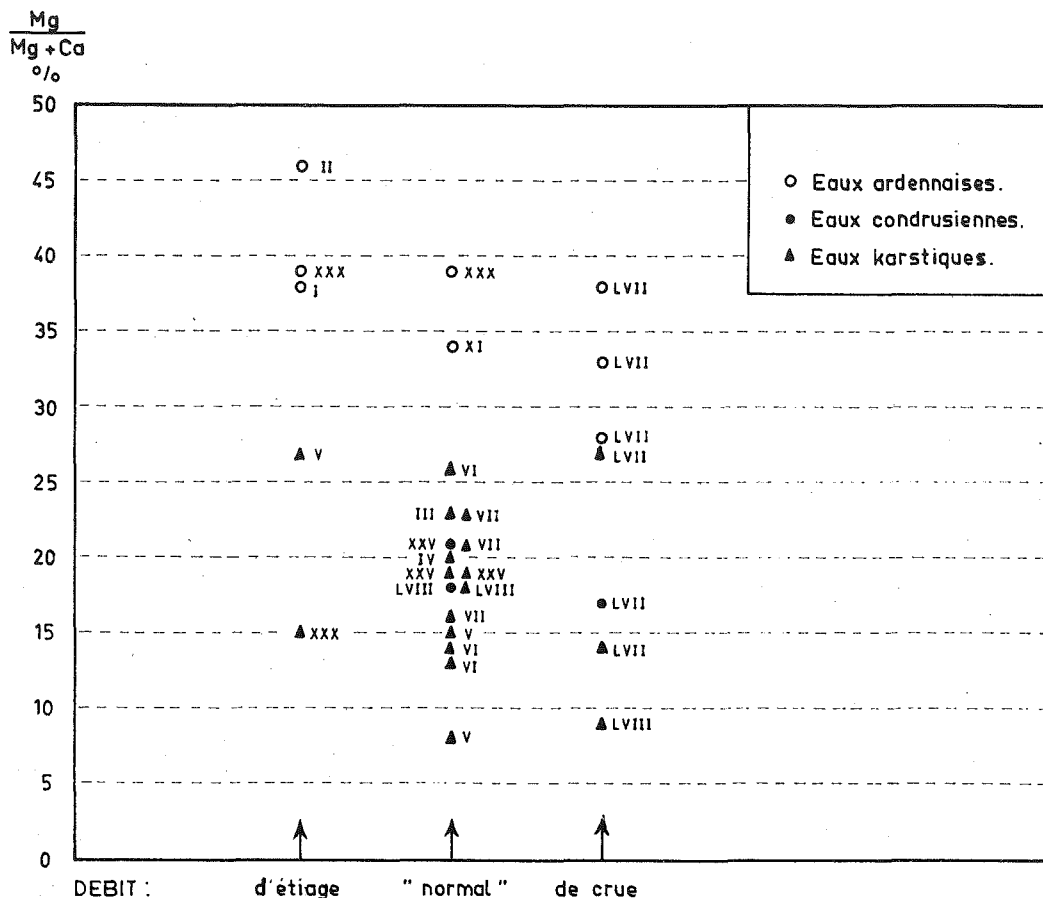


FIG. 38 : La part du magnésium dans la dureté des eaux ardennaises, des eaux condrusiennes et des eaux karstiques, en période d'étéage, en période de débit normal et en temps de crue.

- dans le Gedinnien, à part l'assise de Mondrepuits qui présente localement des strates calcaires de quelques millimètres et, très localement, 2 m de calcaire quartzeux et 2 m de schistes calcareux, il n'y a guère que dans l'assise de Fooz que le calcaire prend une certaine importance, sous forme de nodules; encore est-ce en Ardenne condrusienne dans la région d'Ombret, région dont les eaux sont directement déversées dans la Meuse;

- dans le Siegenien, entre une assise inférieure et une assise supérieure très pauvres en carbonates se situe une assise

moyenne qui comprend par endroits quelques gros bancs calcaires (faciès des Amonines, à l'Ouest de Laroche en particulier); ces gros bancs disparaissent au Nord de Laroche et la teneur en carbonates devient négligeable à la latitude de Xhoris;

- l'Emsien moyen comprend également quelques bancs de calcaire gréseux tandis que l'Emsien inférieur et l'Emsien supérieur en sont pratiquement dépourvus.

Dans l'ensemble des versants ardennais ici concernés, les carbonates n'ont donc qu'un rôle très effacé devant les roches argileuses et siliceuses et, bien que les données disponibles ne permettent pas d'établir de proportions précises, il est certain que dans l'ensemble, les carbonates constituent en tout cas une fraction infime des formations ardennaises.

Il en va autrement dans le Condroz. Dans cette région, on ne considérera pas ici les formations dinantiennes, essentiellement calcaires et dolomitiques, qui seront étudiées dans le cadre des régions karstiques, et l'on se bornera aux formations famenniennes qui entourent les synclinaux dinantiens.

Le Famennien inférieur comprend essentiellement des schistes et des psammites. Dans les deux formations essentiellement schisteuses ("couches de Senzeilles" et "couches de Mariembourg") (1), les éléments carbonatés sont peu abondants,

(1) Nous n'entrerons pas ici dans la discussion de la validité des subdivisions du Famennien; l'échelle adoptée en 1929 par le Conseil Géologique de Belgique est contestée par plusieurs stratigraphes; une nouvelle subdivision proposée en 1952 par le même conseil n'a pas reçu non plus l'approbation générale (voir, par exemple, J. Bellière, 1954, P. Sartenaer, 1957 et 1958, C. Monty, 1967, etc.). Nous employons ici les termes de la légende de 1952 du Conseil Géologique, sans nullement préjuger de leur valeur stratigraphique, valeur sur laquelle le terme de "couches" fait par lui-même une réserve expresse; c'est pourquoi ces termes sont placés entre guillemets.

mais apparaissent notamment sous la forme de nodules ou de rognons calcareux (en particulier par endroits dans les Zones à Pugnoides, P. Sartenaer, 1958).

Les "couches d'Esneux" et les "couches de Souverain-Pré" surmontent les deux précédentes; le Conseil Géologique de Belgique, dans sa légende de 1929, et P. Sartenaer (1957) placent le niveau de Souverain-Pré à la base du Famennien supérieur. Celui-ci est dans son ensemble riche en carbonates : dans les "couches de Souverain-Pré", ils sont fréquemment présents sous forme de "nodules" (ou plutôt des blocs) de calcaire souvent crinoïdique, comportant parfois des plages de dolomie, enrobés dans un sédiment psammitique ou schisteux (J. Bellière, 1951); ce ciment lui-même contient fréquemment des carbonates; le calcaire peut aussi se présenter localement sous forme de bancs calcaires bien individualisés (marbre de Baelen), ou sous diverses formes dans le sédiment terrigène.

Mais les formations "supérieures" du Famennien ("Couches de Montfort" et "couches d'Evieux") qui affleurent sur la plus grande étendue au Condroz sont de loin les plus importantes au point de vue qui nous préoccupe. Ce sont elles en effet qui entourent directement les synclinaux de calcaire dinantien du Condroz, région où les niveaux "inférieurs" du Famennien, cités ci-dessus, sont le plus souvent en profondeur; et, de plus, la résistance à l'érosion des psammites du Famennien supérieur les a en général mis en relief par rapport aux synclinaux calcaires, de sorte que ceux-ci reçoivent en abondance des eaux provenant directement du Famennien supérieur. Or les roches psammitiques de Montfort et d'Evieux comportent un très grand nombre de niveaux nettement calcareux.

La présence de calcaire dans les "couches d'Evieux", notamment sous la forme de "macignos", est connue de longue date. Dans les "couches de Montfort" la présence dans les roches psammitiques mêmes de carbonates de calcium et de magné-

sium a été signalée par Ch. Ancion et p. Macar (1947), puis par J. Bellière (1951). Les carbonates des "couches de Montfort" ont été ensuite observés avec plus de détails dans des mémoires inédits d'étudiants de l'Université de Liège, successivement par G. Vandeven, J. Thorez et C. Ek. Les occurrences des carbonates (C. Ek, 1963; J. Thorez, 1964) sont très diverses; calcite et dolomite peuvent se présenter en bancs épais parfois de plus d'un mètre où elles ne sont mêlées qu'à une fraction très minime de matériel terrigène, ou bien en cristaux isolés dans la masse des roches arénacées, ou en petits agrégats, en nodules, etc.

Dans les "couches de Montfort", la teneur en carbonates est comprise (d'après des mesures faites par nous dans la région d'Esneux et de Tavier) entre 10 et 20% pour l'ensemble de la formation. On voit qu'il s'agit là d'une teneur importante. Les bancs se trouvant depuis longtemps en affleurement présentent une teneur souvent inférieure et la dissolution des carbonates y a parfois laissé des vides caractéristiques. C'est là une des sources importantes des carbonates que l'on retrouve en dissolution dans les eaux provenant des Psammites du Condroz.

Ainsi se marque la nette opposition entre les eaux fournies aux calcaires paléozoïques par l'Ardenne d'une part, et par les crêtes condrusiennes de l'autre. L'Ardenne peut fournir très peu de carbonates, le Famennien supérieur du Condroz en est beaucoup plus riche et les carbonates y sont répartis à peu près à tous les niveaux.

D'autres causes pourraient être invoquées, mais n'ont aucunement la valeur générale ni l'importance des différences lithologiques. Les tourbières des Fagnes donnent une eau très douce et très acide; mais l'acidité disparaît très rapidement vers l'aval, et des eaux très douces sont fournies aussi par des cours d'eau dans l'alimentation desquels les

tourbières n'entrent que pour une part négligeable sinon nulle (la Lomme à Forrières, an. LVII, 5; le ruisseau du Chantoir de Sècheval, an. II, 10, etc. etc.). L'affectation du sol, suivant qu'elle est en bois ou en cultures, et les épandages d'engrais (voir chapitre III) ne peuvent non plus expliquer la différence entre eaux ardennaises et eaux des Psammites du Condroz. La cause principale de cette différence est bien d'ordre lithologique.

3. Importance de la différence.

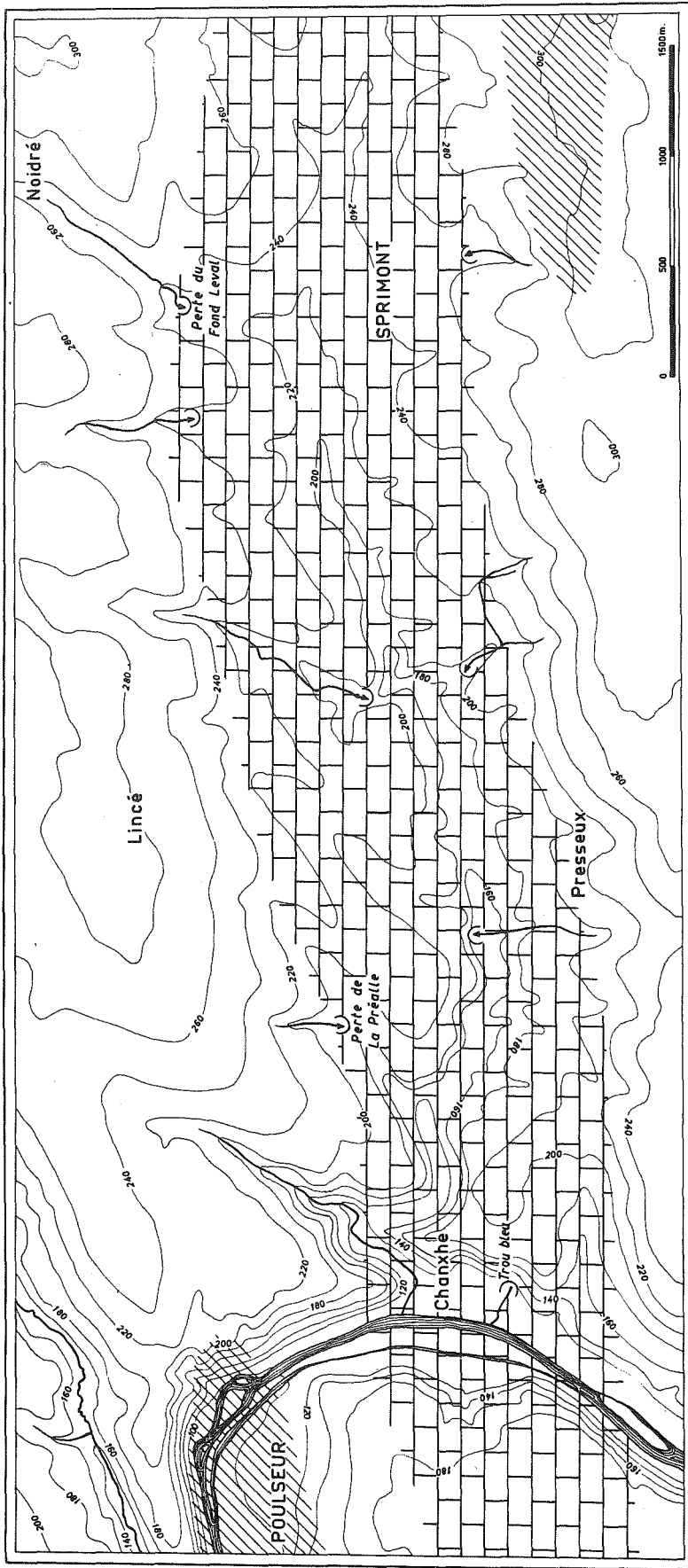
Que l'Ardenne fournisse aux calcaires de la région étudiée des eaux d'une pureté de l'ordre de 40 ou 50 mg/l, alors que les hauteurs du Condroz donnent à la même région une eau contenant en général 80 à 240 mg CaCO_3 /l est un fait d'une importance primordiale.

Les calcaires dinantiens, presque partout en position synclinale, sont en effet en dépression par rapport aux psammites famenniens qui les entourent généralement. Ils reçoivent donc en général des eaux déjà assez dures.

Les calcaires dévoniens affleurent essentiellement sous la forme d'une longue bande flanquée d'un côté de formations famenniennes, et de l'autre par les roches éodévoniennes qui fournissent une eau beaucoup plus douce et souvent plus acide et donc encore susceptible de dissoudre davantage de calcaire.

D'ailleurs, les formations famenniennes qui bordent d'un côté la bande calcaire sont le plus souvent des schistes, en dépression par rapport au calcaire. Celui-ci est ainsi alimenté très principalement par l'Ardenne, donc en eaux très douces.

Toute l'importance de cette différence apparaîtra mieux encore quand on verra plus loin que les eaux quittent fréquemment les régions karstiques avec une dureté à peine



plus élevée que celle des eaux condrusiennes pénétrant dans les régions calcaires. •

Un exemple très caractéristique du peu d'action des eaux condrusiennes sur les calcaires est fourni par l'analyse des ruisseaux qui, descendant des tiges (1) condrusiens de Lincé et de Rouvieux, s'enfouissent dans le synclinal de Calcaire Carbonifère de Sprimont-Chanxhe (fig. 39).

Des analyses faites dans une période sèche montrent que le ruisseau de Noidrè (ou du Fond Leval), qui prend sa source vers la base des couches de Montfort, a une dureté de 246 mg/l à 120 m en aval de cette source (an. XXIV, 1) et que cette dureté est de 204 à la limite Famennien - Calcaire Carbonifère; ceci est dû aux influences combinées d'un trop-plein d'étang, qui constitue un apport d'eau plus douce, et de l'évasion d'une partie du gaz carbonique que recélait l'eau de la source : la pression partielle de CO_2 baisse en effet de 6 à 4 millièmes d'atmosphère. Au contact du Calcaire Carbonifère, sur les quelques dizaines de mètres qui précèdent le point de perte, la dureté remonte un petit peu : 211 mg/l (an. XXIV,3).

Le ruisseau de la Préalles est alimenté par deux sources; l'une jaillit à la limite entre les roches psammitiques du Famennien supérieur et le colluvium psammitique qui le surmonte; l'autre source, un peu en aval, se présente à la li-

FIG. 39 : Le synclinal de Calcaire Carbonifère de Sprimont-Chanxhe. Le synclinal est alimenté en eau par les roches arénacées du Famennien supérieur, roches comportant des carbonates.

(1) *Tige* : nom régional des crêtes condrusiennes, psammitiques, qui dominent les dépressions synclinales où affleurent les calcaires dinantiens.

mite entre les calcaires tournaisiens et le colluvium (surtout psammitique) qui les recouvre. Lors de la période sèche dont il est question, ces deux sources avaient respectivement des duretés de 318 et 333 mg/l (an. XXIV, 4 et 5).

Les ruisseaux de Noidré et de la Préalles ont donc dès leur source des eaux riches en bicarbonates. Nous avons analysé, lors de la même période sèche, les eaux de ces ruisseaux à leurs points de perte respectifs; elles n'ont alors parcouru que quelques dizaines de mètres sur le calcaire; des analyses faites, durant 48 heures consécutives, toutes les 3 heures, ont donné les moyennes suivantes (an. XXI, 1-17, XXII, 1-17 et XXIII, 1-17) :

	<u>Perte du Fond Leval</u>	<u>Perte de La Préalles</u>	<u>Le Trou Bleu résurgence</u>
Débit (l/sec)	2	2	24
Température (°C)	9,6 à 14,9	9,5 à 11,4	9,6 à 10,2
pH moyen (terrain)	7,82	7,52	7,18
pH moyen (labo)	7,87	7,62	7,22
T.A.C. moy. (mg/l)	172	246	256
T.H. moy. (mg/l)	210	308	292
P _{co₂} moy. calculée	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$

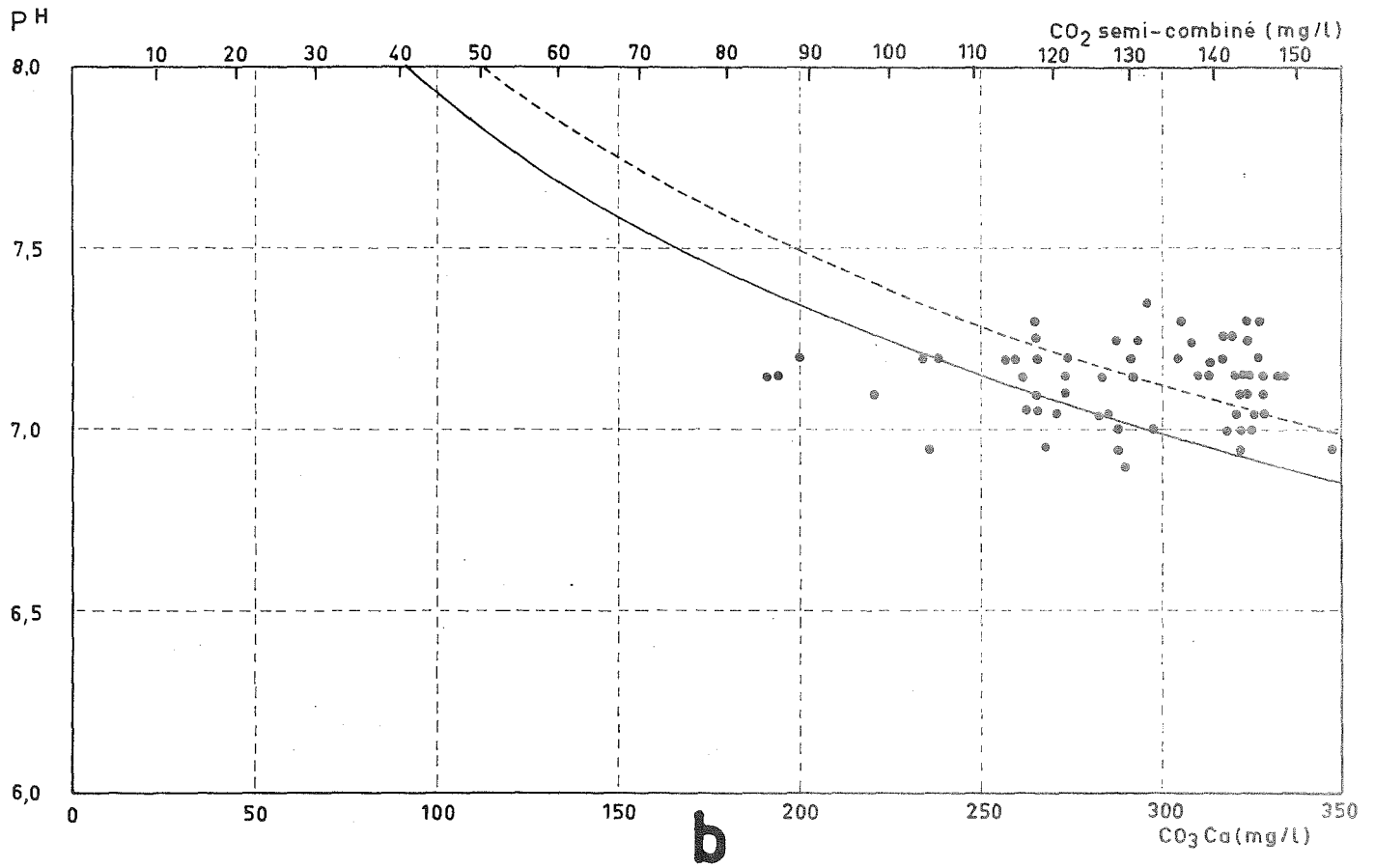
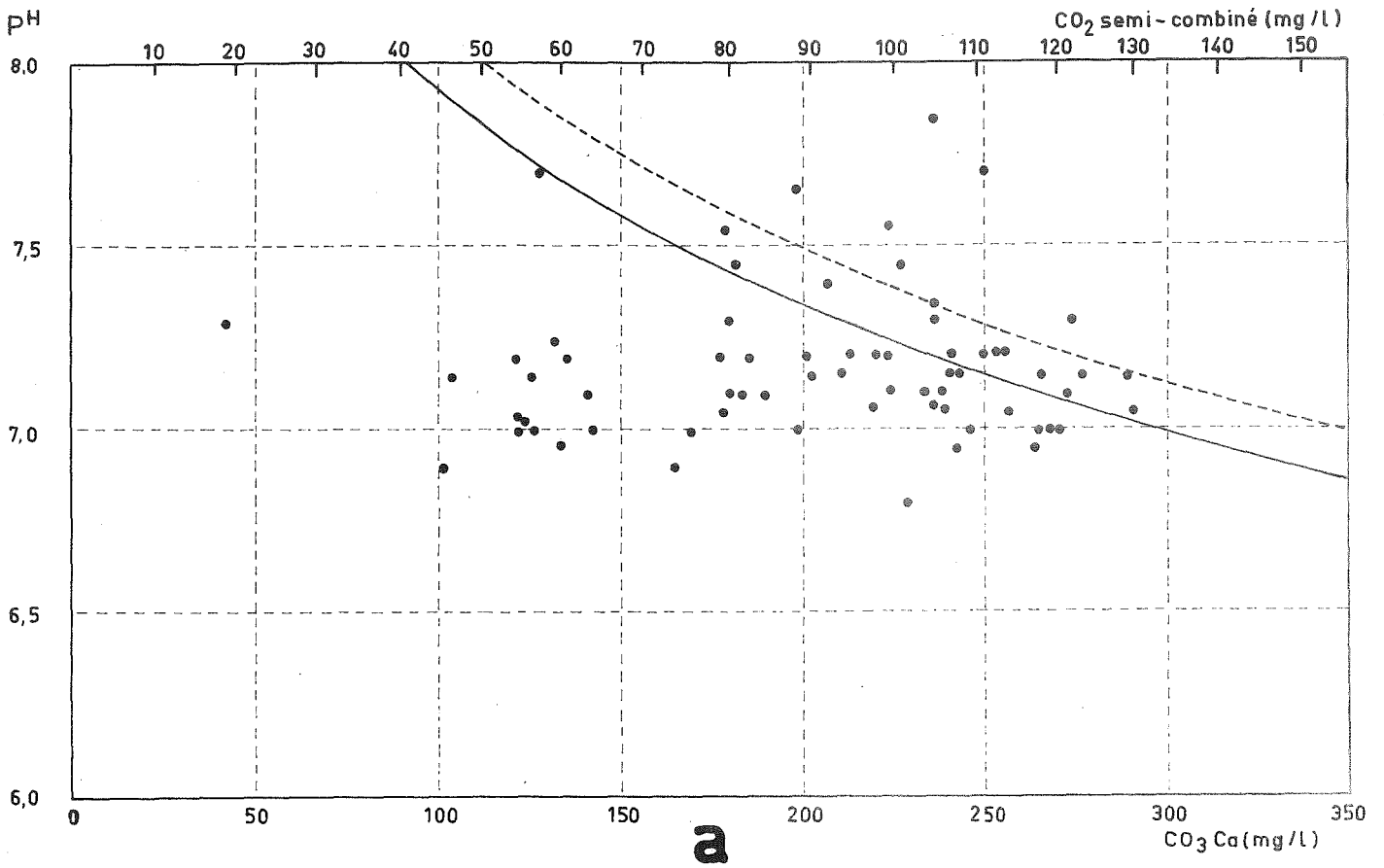
On voit que les deux pertes représentent ensemble un sixième du débit de la résurgence, mais elles sont en fait représentatives de l'ensemble des eaux engouffrées dans le calcaire. La carte (fig. 39) montre la similitude des cours d'eau affluents. Nos analyses l'ont confirmé (analyses d'autres affluents du même synclinal : voir p. ex. an. XIX, 5 à 8, LVIII, 2). Le ruisseau de Noidré, coulant essentiellement sur prairie se réchauffe beaucoup plus durant le jour que le ruisseau de La Préalles, coulant sous bois; la résurgence du cours souterrain se fait dans un petit étang, d'où la légère variation de température enregistrée : il n'est pas possible

de mesurer la température de l'eau à l'abri complet des variations diurnes. Les pH mesurés en laboratoire sont plus élevés que les pH pris sur place; cela est peut-être dû à ce que la température du laboratoire était plus élevée (de 5 à 9° de différence) que celle du terrain, ce qui était de nature à favoriser un dégagement de CO₂. La pression de CO₂ dans un air qui serait en équilibre avec les eaux étudiées serait presque trois fois plus élevée pour le ruisseau coulant sous bois, et faisant à l'air libre un très court trajet que pour le cours trois fois plus long, accompli en grande partie dans les prairies, par le ruisseau de Noidré. A la résurgence, la teneur est encore nettement plus forte : l'eau a donc acquis du gaz carbonique lors de son parcours souterrain.

Les comparaisons les plus instructives sont cependant celle des T.A.C. (teneur en bicarbonates) et celle des T.H. (teneur en calcium et magnésium). Elles montrent en effet que, si la teneur en calcaire dissous est, à la résurgence, moins d'une fois et demie la teneur de la perte du Fond Leval, la différence est encore bien moindre entre les concentrations au Chantoir de La Préalle et à la résurgence (1); la dureté totale est même très légèrement moindre à la résurgence qu'à la Préalle.

Cet exemple, basé sur des moyennes de 17 analyses effectuées en 48 heures en chacun des points envisagés montre le résultat de l'arrivée, dans les synclinaux de Calcaire Carbonifère, d'une eau dure par avance : une très faible différence entre les teneurs en sels dissous à l'entrée et à la sortie du Calcaire Carbonifère. C'est là l'effet majeur de la différence lithologique entre les formations famenniennes et les formations éo-dévoniennes et cambriennes.

(1) Comme il a été dit plus haut, le Ruisseau de La Préalle est alimenté par une source en terrain famennien et une autre de même importance, située à la limite entre le Tournaisien et un colluvium psammitique qui le surmonte.



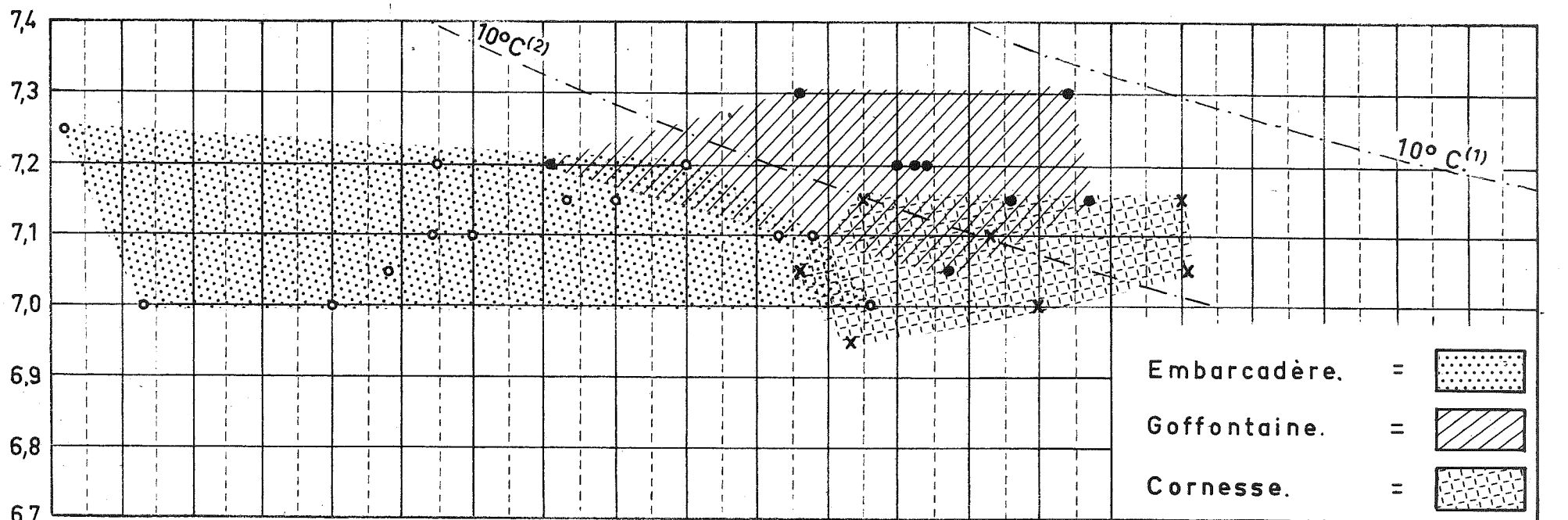
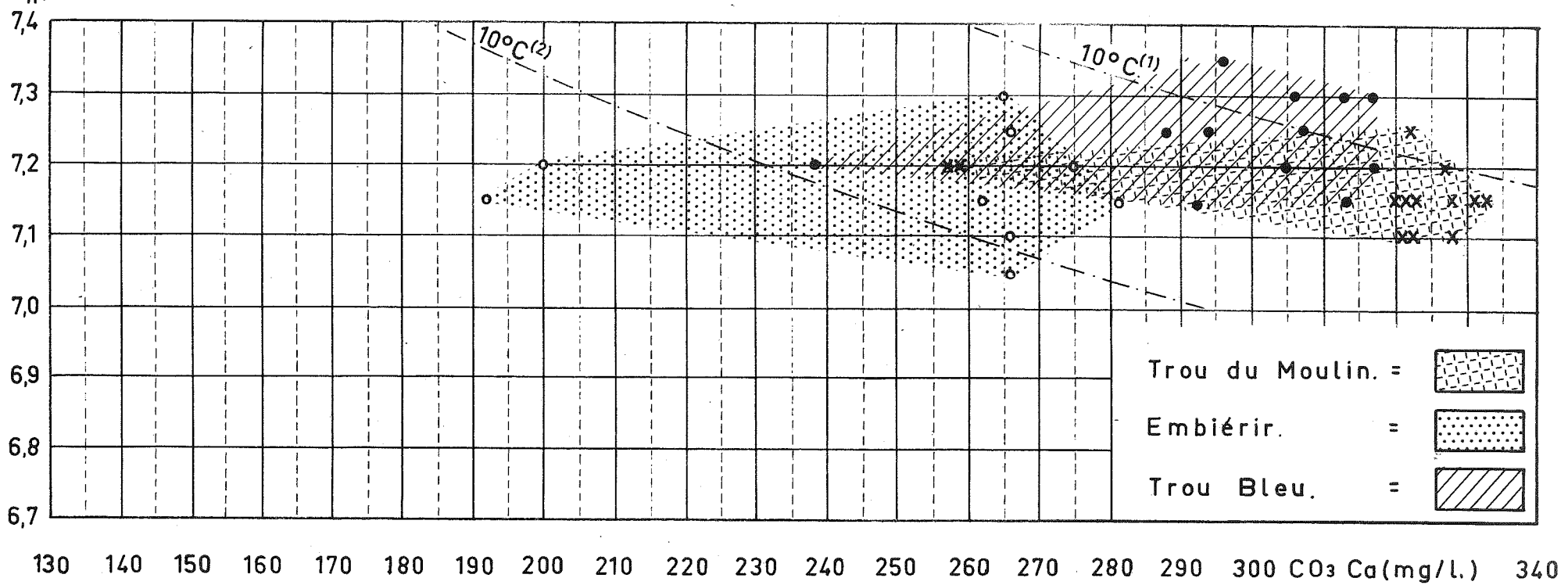
B. LES EAUX DANS LES CALCAIRES DEVONIENS ET DANS LES CALCAIRES DINANTIENS.

1. Les faits observés.

De même que les eaux qui alimentent les régions karstiques étudiées ne sont pas toutes semblables, les eaux karstiques sont très différentes suivant qu'on les prélève dans les calcaires dévoniens ou dinantiens. La fig. 40 montre la différence essentielle entre les deux types d'eaux :

la plupart des eaux analysées dans les calcaires dévoniens et à leur sortie sont sous-saturées, tandis que presque toutes les eaux analysées dans les formations carbonifères ou à leur sortie sont saturées ou sursaturées en bicarbonate de calcium. La fig. 40 représente des analyses de cours d'eau souterrains et de résurgences, à l'exclusion des eaux qui gouttent aux concrétions et des eaux souterraines stagnantes, ces deux catégories d'eau représentant des masses beaucoup plus faibles, et dont le chimisme est très différent (voir chapitres III et V). Ici encore, il a été impossible de représenter sur un seul diagramme toutes les analyses et il a fallu se borner, pour les endroits pour lesquels on disposait d'un grand nombre d'analyses, à représenter les valeurs extrêmes, ce qui a évidemment pour conséquence de donner une impression de dispersion des points beaucoup plus forte que la réalité, mais permet en revanche de définir l'extension réelle de chacun des deux domaines.

FIG. 40 : Eaux souterraines et résurgences : a, dans les formations dévoniennes; b, dans les formations dinantiennes. On voit que ces dernières sont plus dures que les premières.



(1) d'après Tillmans.

(2) d'après Roques.

Il s'agit là d'une comparaison globale; on peut la préciser d'avantage en ne comparant que des résurgences, qui fournissent donc les eaux les plus "élaborées" de chaque région, et en se limitant aux résurgences importantes. La fig. 41 représente trois résurgences dans les formations carbonifères et trois résurgences dans les formations dévoniennes. Il s'agit là de six "sources" importantes et comparables ayant chacune un débit moyen compris entre 20 et 150 litres par seconde (voir tabl. III à IX).

Non seulement les duretés sont en général plus élevées à la sortie du Dinantien, mais les pH également. De la sorte, les eaux du Dinantien présentent une tendance d'ensemble très nette à être sursaturées, tandis que les eaux sortent, le plus souvent, encore théoriquement agressives (plus exactement : théoriquement sous-saturées) des formations calcaires dévoniennes. Nous disons : théoriquement, car il a été expliqué plus haut (chapitre III section A) que les courbes d'équilibre ne peuvent servir, dans des eaux naturelles, de composition forcément complexe, que d'indication ou de repère, et c'est en outre intentionnellement que nous montrons sur la fig. 41 la différence entre les courbes d'équilibre de Tillmans (1932) et de Roques (1964).

D'autre part, nous préférons le terme descriptif sous-saturé au terme agressif car, vu le ralentissement des réactions au fur et à mesure que l'on approche de l'équilibre,

FIG. 41 : Trois résurgences dans les formations carbonifères (Trou du Moulin, "Source" d'Embiérir, Trou Bleu) et trois résurgences dans les formations dévoniennes (Rivière souterraine de la Grotte de Remouchamps, à l' "embarcadère", Résurgence de Goffontaine, Résurgence de Cornesse). Analyses mensuelles (courbes d'équilibre : d'après Tillmans, et d'après Roques).

les solutions faiblement sous-saturées sont d'une agressivité absolument imperceptible à l'échelle des phénomènes observés et de la précision des analyses que l'on peut en faire.

Une autre différence que révèlent les analyses d'eaux des terrains dévoniens et carbonifères réside dans les teneurs maxima en CO_2 : sur quelque 315 calculs de teneur en CO_2 , il n'y a que dix résultats qui dépassent un contenu correspondant à quatre centièmes d'atmosphère; des dix échantillons, sept avaient été prélevés à des résurgences en terrain carbonifère, une dans une source dans le même terrain, et deux à la résurgence (dans le Dévonien) de Goffontaine. Comme des types d'eaux extrêmement divers (eaux de rivières, eaux de suintements dans les grottes, etc.) ont été soumis à ces calculs, il est certain que la présence de huit venues d'eau de terrains carbonifères sur les dix valeurs les plus hautes observées est nettement significative.

P_{CO_2} de plus de 4.10^{-2} atm.

Tableau	Lieu	P_{CO_2}
V	Trou Bleu, résurg., Chanxhe-Sprimont Carbonifère	$4,5.10^{-2}$
VI	Trou du Moulin, résurg., Comblain-au -Pont Carbonifère	$4,1.10^{-2}$
VI	Idem	$4,0.10^{-2}$
VI	Idem	$4,5.10^{-2}$
VII	Résurgence d'Embiérir, Poulseur Carbonifère	$4,2.10^{-2}$
IX	Résurgence de Goffontaine, Dévonien	$4,1.10^{-2}$
IX	Idem	$5,3.10^{-2}$
XX	Résurgence du Fond de Forêt Carbonifère	$5,4.10^{-2}$
XX	Idem	$5,0.10^{-2}$
XXIV	Source du Rau de La Préalles. Limite colluvium-Carbonifère.	$4,1.10^{-2}$

Une observation peut-être plus surprenante est dans l'impossibilité de distinguer les eaux des deux origines d'après le contenu en magnésium, même exprimé en % de Ca + Mg. La proportion de Mg varie de 9 à 20% dans les eaux souterraines et les résurgences du Dévonien et de 8 à 27% dans les eaux analogues du Carbonifère, comme on peut le voir dans le tableau qui suit, qui donne les résultats de quelques déterminations de teneur en magnésium (voir page suivante).

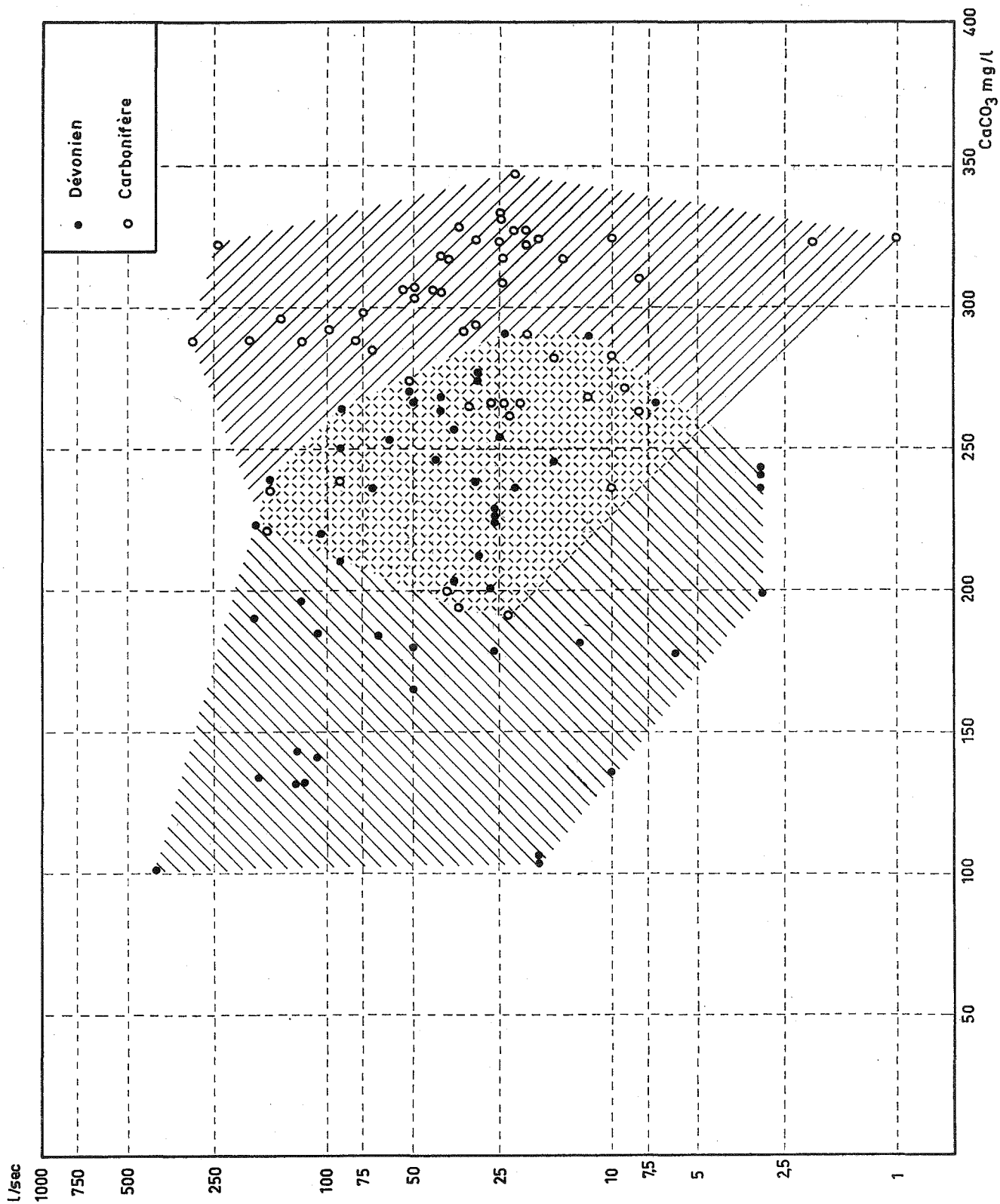
Un dernier fait est à noter dans les caractères des eaux karstiques dévoniennes et carbonifères. Si l'on reporte sur un graphique les duretés en fonction des débits des cours d'eau (fig. 42), on obtient deux plages décentrées l'une par rapport à l'autre, mais se compénétrant (tout comme les deux séries de points des fig. 40 et 41). Si l'on compare le graphique de la fig. 42 à celui qui avait été dressé de même façon pour les eaux famenniennes et les eaux ardennaises (fig. 36), deux remarques s'imposent :

- 1 : les eaux ardennaises diffèrent plus des eaux famenniennes que les eaux des calcaires dévoniens diffèrent de celles des calcaires dinantiens; ceci s'explique d'abord par le fait que les eaux parcourant les calcaires dévoniens sont parfois issues à la fois des deux types d'alimentation : eaux famenniennes, eaux ardennaises; mais surtout, dans leurs parcours souterrains, les eaux karstiques entrent toutes en contact avec de grandes masses calcaires dont la composition chimique est très semblable dans le Dévonien et le Carbonifère;
- 2 : la relation entre le débit et la dureté, si claire sur la fig. 36 (eaux des terrains non calcaires), est moins nette sur la fig. 42 (eaux des formations calcaires); on verra plus loin, que, pour un même ruisseau dont on étudie les variations dans le temps, la corrélation reste parfaitement claire, bien que parfois complexe (chapitre V); mais

PART DU MAGNESIUM DANS LA DURETE DES EAUX SOUTERRAINES

Tableau	Lieu	Date	Ca + Mg mg/l	Ca %	Mg %
III	Riv.sout. Remouchamps, amont (Dévonien)	13-5-64	74	77	23
XXV	Id.	20-6-64	91	81	19
LVII	Id.	28-8-65	54	86	14
XXV	Riv.sout. Remouchamps, au Palmier (Dévonien)	20-6-64	91	81	19
IV	Riv.sout. Remouchamps, aval (Dévonien)	13-5-64	74	80	20
V	Trou Bleu, résurgence, Chanxhe (Carbonifère)	16-4-64	118	92	8
V	Id.	14-5-64	117	85	15
V	Id.	11-7-64	127	73	27
LVII	Id.	28-8-65	115	73	27
LVII	Id.	31-7-66	108	82	18
VI	Trou du Moulin, résurg., Com- blain-au-Pont (Carbonifère)	16-4-64	103	86	14
VI	Id.	14-5-64	131	87	13
VI	Id.	11-7-64	130	74	26
VII	Embiérir, résurg., Poulseur (Carbonifère)	16-4-64	80	84	16
VII	Id.	14-5-64	105	79	21
VII	Id.	11-7-64	107	77	23
XXX	Riv.sout. Grotte de Hotton (Dévonien)	8-11-64	97	85	15
LVIII	Riv.sout. Ste Anne, casc.aval Tilff (Dévonien)	1- 8-66	72	91	9

les différents cours d'eau reportés sur la fig. 42 ont des régimes différents, et des mêmes débits mettent à parcourir des mêmes distances dans le calcaire des temps



très variables, et le font dans des conditions très variables de contact avec la roche; l'évolution de chaque cours souterrain dépend en particulier de ce qu'il traverse les formations calcaires suivant un chenal unique, bien calibré, à pente forte ou des chenaux multiples, anastomosés, suivant la faible pente naturelle d'un aquifère, etc.. Tout ceci explique que si l'on considère une série de cours d'eau souterrains différents, on ne peut guère apercevoir une relation générale et directe entre débit et dureté.

2. Explication de ces faits.

La différence observée dans l'alimentation en eau des deux formations calcaires (alimentation en eaux famennien-nes seules pour l'une, en eaux famenniennes et ardennaises pour l'autre) est évidemment en elle-même une cause de différence entre les eaux trouvées dans les deux formations calcaires : dans les eaux les moins élaborées en particulier - dans celles qui ont le moins réagi avec les formations carbonatées - la composition de départ se décèle aisément. Ceci explique en particulier que l'on puisse trouver des eaux beaucoup moins dures dans les calcaires dévoniens que dans les calcaires carbonifères. Toutefois il faut noter que la différence de dureté existe non seulement dans des eaux analysées en cours de traversée des régions calcaires, mais également aux résurgences (voir fig. 41) : par conséquent, ou bien les eaux n'ont pas le temps, dans les calcaires dévoniens, d'atteindre un équilibre de dissolution parce qu'elles accomplissent dans ces calcaires un trajet trop court ou trop rapide,

FIG. 42 : Eaux des formations calcaires dévoniennes, eaux des formations calcaires dinantiennes : diagramme dureté-débit. 1 : eaux des calcaires dévoniens; 2 : eaux des calcaires dinantiens.

ou bien d'autres facteurs interviennent, en plus de celui qui vient d'être défini. Trois considérations nous font préférer la seconde explication; d'abord, à égalité approximative de débit et de longueur de parcours, les cours d'eau hypogés dévoniens sont nettement moins durs que les dinantiens (comparer, par exemple, sur la fig. 41, la rivière souterraine de la Grotte de Remouchamps, dans le Frasnien, analysée à "l'Embarcadère", et la résurgence dite "Trou Bleu", dans le Viséen à Chanxhe); ensuite le décalage observé dans les duretés des eaux des deux formations est bien un fait général, comme le montre la fig. 42; il est statistiquement peut concevable, si la différence réside seulement dans la longueur des parcours souterrains, de n'observer dans un grand nombre d'analyses aucun cours d'eau dévonien de longueur comparable à celle de la majorité des cours hypogés dans le Carbonifère; enfin, il y a d'autres différences à expliquer que celle de la dureté, en particulier l'acquisition dans les cours souterrains de plus de CO_2 dans certaines des eaux du Dinantien.

Il est une différence entre calcaires et dolomies dévoniens d'une part et calcaires et dolomies dinantiens de l'autre dont l'importance hydrologique fut signalée en 1910 par van den Broeck, Martel et Rahir : c'est l'extrême abondance des crinoïdes à certains niveaux du Dinantien. Nulle part dans le Paléozoïque de Belgique les crinoïdes n'ont un tel développement que dans le Tournaisien (dont les calcaires à crinoïdes constituent plus des trois quarts) et le Viséen inférieur. Les observations des auteurs cités et les expériences de G. Cosyns (1909) ont montré que les articles de crinoïdes constituent un résidu de dissolution important (voir aussi E. van den Broeck, 1908). Le résidu, qui atteint 40% du poids total de la roche dissoute (van den Broeck, Martel et Rahir, p. 1501) forme dans les fissures du calcaire un gravier et un sable filtrants qui ralentissent l'eau, et dont van den Broeck, Martel et Rahir ont longuement commenté l'influence

sur la potabilité de l'eau (1). Nous pensons quant à nous que ce résidu est une des causes principales de la forte dureté des eaux du Carbonifère; toutes les eaux qui pénètrent dans les synclinaux de calcaire dinantien par leur périphérie traversent en effet le Tournaisien; seules les pluies tombant sur le synclinal peuvent atteindre le Viséen sans traverser cette ceinture; en certains points également où le Viséen est en contact par faille avec le Famennien, à la bordure nord de certains synclinaux, des eaux peuvent ne pas traverser le Tournaisien. Il faut ajouter ici que le "filtre" de van den Broeck comporte souvent, à côté des débris de crinoïdes, des rhomboédres de dolomite, et que le sable résiduel que fournit l'altération des dolomies du Tournaisien et du Viséen peut également ralentir l'eau et la forcer à percoler lentement; non seulement ceci laisse plus de temps à l'eau pour dissoudre les carbonates des parois des conduits, mais il est certain que - malgré la grande lenteur de la dissolution des articles de crinoïdes et des rhomboédres de dolomite - l'eau trouve dans le colmatage meuble même des carbonates qu'elle peut attaquer.

En fait, les calcaires dévoniens contiennent également des formations à crinoïdes et de la dolomie. Mais les

(1) Les observations de van den Broeck, Martel et Rahir ont été contestée par certains auteurs. En particulier, F. Kaisin et E. de Pierpont (1939) disent qu'il s'agit là d'une "théorie" ayant "très mal supporté le contrôle de l'observation" et que "personne ne s'arrête plus à cette distinction" (p.47). Ces auteurs proposent trois causes possibles de filtration des eaux dans les calcaires dinantiens, causes sans relation avec les crinoïdes (op.cit., pp.48-53); mais il n'est pas possible de localiser stratigraphiquement les exemples d'eaux filtrées donnés par eux, sauf trois - qui sont très malencontreusement choisis dans les formations à crinoïdes du Tournaisien, et qui ne peuvent donc pas contraindre les arguments de E. van den Broeck et consorts.

calcaires crinoïdiques y sont beaucoup moins développés, les crinoïdes sont moins abondants (comme dans le F2h) ou n'existent que localement (marbre de Baelen). La dolomie, présente à de nombreux niveaux, n'est importante que localement (à Merlemont, par ex., bord sud du bassin de Dinant) et se présente plus souvent sous forme de dolomitisation très partielle du calcaire (F2 du bassin de Dinant en de nombreux endroits). Certes, en ces endroits, la dolomie pourrait cependant jouer un rôle, et peut-être est-ce le cas très localement; nous ne l'avons jamais décelé. Mais, en général, intervient ici une troisième cause de la différenciation des eaux des deux séries carbonatées de notre Paléozoïque, cause qui s'ajoute aux différences de composition au départ et aux résidus filtrants du Carbonifère.

Il a été dit plus haut que huit des dix teneurs maxima observées, sur 315 calculs de teneur en CO_2 libre, provenaient de sorties d'eau du Carbonifère. D'autre part, la fig. 40 montre, indépendamment de la teneur absolue en CO_2 libre, que les eaux des calcaires carbonifères sont en général plus sursaturées en carbonates que les eaux des calcaires dévoniens. Ces deux différences entre les eaux des deux types sont l'expression d'une seule et même cause. On sait en effet, d'une part, que la saturation d'une eau s'obtient d'autant plus facilement que le temps de contact avec le sel soluble est plus long et que la surface de contact est grande par rapport au volume d'eau circulant dans les conduits. D'autre part, des mesures du CO_2 dans l'air des grottes nous ont montré que les fissures étroites en contiennent couramment 3 à 6 fois plus que les couloirs spacieux (Ek, Delecour et Weissen, 1968). Ces deux faits nous conduisent à admettre que les eaux du Calcaire Carbonifère circulent beaucoup plus souvent dans des fissures étroites, dans des conduits de faibles dimensions, tandis que les eaux des calcaires dévoniens suivent fréquemment des conduits plus larges où de plus forts dé-

bits sont souvent concentrés. Il est évident que les deux formations calcaires comprennent les deux types de conduits et il serait absurde de généraliser à outrance. Mais la plus grande quantité de gaz carbonique et le plus grand degré de saturation de l'eau concordent avec nos observations faites sur la morphologie des cavités souterraines (dont il sera fait état dans la Troisième Partie de ce travail) pour attribuer une importance plus grande à la circulation en conduits étroits dans le Carbonifère que dans le Dévonien, et corrélativement pour reconnaître dans le Dévonien un plus grand nombre de "grands collecteurs" spacieux où les eaux circulent plus vite et ont moins de contact avec la roche (1).

Telles sont les causes principales de l'existence de deux types d'eaux différents dans nos calcaires paléozoïques; peut-être faut-il préciser que les différences du chimisme des eaux ne tiennent donc pas à des différences chimiques des roches. De nombreuses analyses (nous ne citerons, à titre d'exemple, que C. Camerman, 1947, où l'on trouvera une bibliographie de sujet) ont montré que les calcaires carbonifères et les calcaires dévoniens comportent tous deux une majorité de bancs très purs où la teneur en carbonates dépasse très généralement 90%, et fréquemment 95%. Il en sera discuté plus longuement dans la Deuxième Partie de ce travail. Dans les deux formations existent des couches diverses non calcaires, mais, si l'on s'en tient aux différences générales, on peut dire, suite à ce que nous venons d'exposer, que ce n'est pas de différences chimiques ou minéralogiques entre les deux formations que proviennent essentiellement les différences entre les eaux qui en sortent.

(1) On comprend dès lors que le sable dolomitique qui peut se former dans les calcaires dévoniens (voir page précédente) a plus de chance d'être entraîné par les courants hors des cavités que les résidus filtrants du Dinantien, piégés dans des conduits étroits, sinueux et de section irrégulière.

3. Deux effets de ces différences.

Les différences observées et les causes que nous leurs attribuons ont deux résultats sur la cinétique des réactions au sein des eaux karstiques. Le premier est que, dans les eaux nettement plus sous-saturées du Dévonien, la dissolution peut être plus rapide que dans les eaux du Carbonifère (en fonction de la loi de Nernst). Le second est que dans les conduits larges et moins obturés des formations dévoniennes les effets des changements de temps et en particulier les effets des crues sur le régime hydrique et sur le chimisme de l'eau seront plus importants que dans les calcaires et dolomies du Dinantien.

C H A P I T R E V

Les Variations dans le temps de la composition des eaux

S O M M A I R E

=====

A. INFLUENCE DES TYPES DE TEMPS; EFFETS DES CHANGEMENTS DE TEMPS.

L'influence du temps est en général rapide, profonde, complexe; elle est étudiée ici dans une série de cas précis typiques; un type de temps stable (sécheresse p. ex.) peut entraîner des variations dans les qualités des eaux; la pluie entraîne une augmentation des quantités de matières dissoutes mais une diminution des concentrations en sels dissous; la teneur en CO_2 , toutefois, peut fréquemment augmenter au début d'une période pluvieuse; les orages constituent un cas particulier de dissolution violente. Le gel a une action très modérée sur la dissolution: augmentation des concentrations lors du gel, mais diminution des quantités totales transportées; mais la fusion de la glace fournit une eau beaucoup plus pauvre en CO_2 qu'on ne le croyait. La neige a également en Belgique un rôle assez modeste dans la dissolution.

B. VARIATIONS SAISONNIERES.

Dans les cours d'eau étudiés, les variations saisonnières, à part ce qui concerne le CO_2 , s'effacent devant les influences précédemment décrites. Les variations décelées dans l'effluent général - la Meuse - sont en fait fonction surtout du régime du fleuve; dans l'ensemble, la dureté varie en fonction inverse du débit, la quantité de carbonates transportés par unité de temps varie en fonction directe; mais la dureté varie beaucoup moins que le débit, de sorte que l'augmentation du débit entraîne une augmentation des quantités de carbonates transportées par unité de temps.

C. VARIATIONS CIRCADIENNES.

Des variations journalières sont décelables, mais leur influence sur les quantités de matières dissoutes transportées est tout à fait négligeable.

A. INFLUENCES DES TYPES DE TEMPS; EFFETS DES CHANGEMENTS DE TEMPS.

Les caractères des eaux sont profondément influencés par les conditions météorologiques. Mais les effets en sont aussi complexes que sont complexes les éléments qui définissent un type de temps. D'autre part, une évolution constante (par exemple une baisse régulière de la température) ou même la stabilité du temps (par exemple une sécheresse prolongée) peuvent provoquer à un moment déterminé un changement complet des conditions hydrologiques (par exemple, le gel des cours d'eau, ou leur assèchement), c'est-à-dire qu'une évolution constante ou nulle du type de temps peut entraîner des "passages à la limite" du régime des eaux: modifications radicales et parfois rapides.

Enfin, la vitesse à laquelle s'effectue le passage d'un type de temps à l'autre a également des répercussions directes sur les caractères chimiques des eaux.

1. Les effets de la sécheresse.

L'effet principal de la sécheresse est, en diminuant progressivement le débit des cours d'eau, d'augmenter la concentration des sels dissous dans ces eaux. Les tableaux d'analyses en fournissent d'innombrables exemples; par exemple, la diminution progressive du débit de l'Amblève de 2,5 à 1 m³/sec entraîne une hausse du T.A.C. de 30 à 39 mg/l (an. XIII, 1 à 3); simultanément l'Ourthe, dont le débit passe de 7,5 à 4,5 m³/sec subit une hausse de son T.A.C. de 60 mg/l à 69 (an. XIV, 6 à 8). La fig. 43 donne quelques exemples d'évolution des grandes rivières par temps de sécheresse; les cours d'eau concernés ont été numérotés (de 1 à 3) suivant l'ordre croissant de km parcourus sur calcaire en amont du point d'analyse.

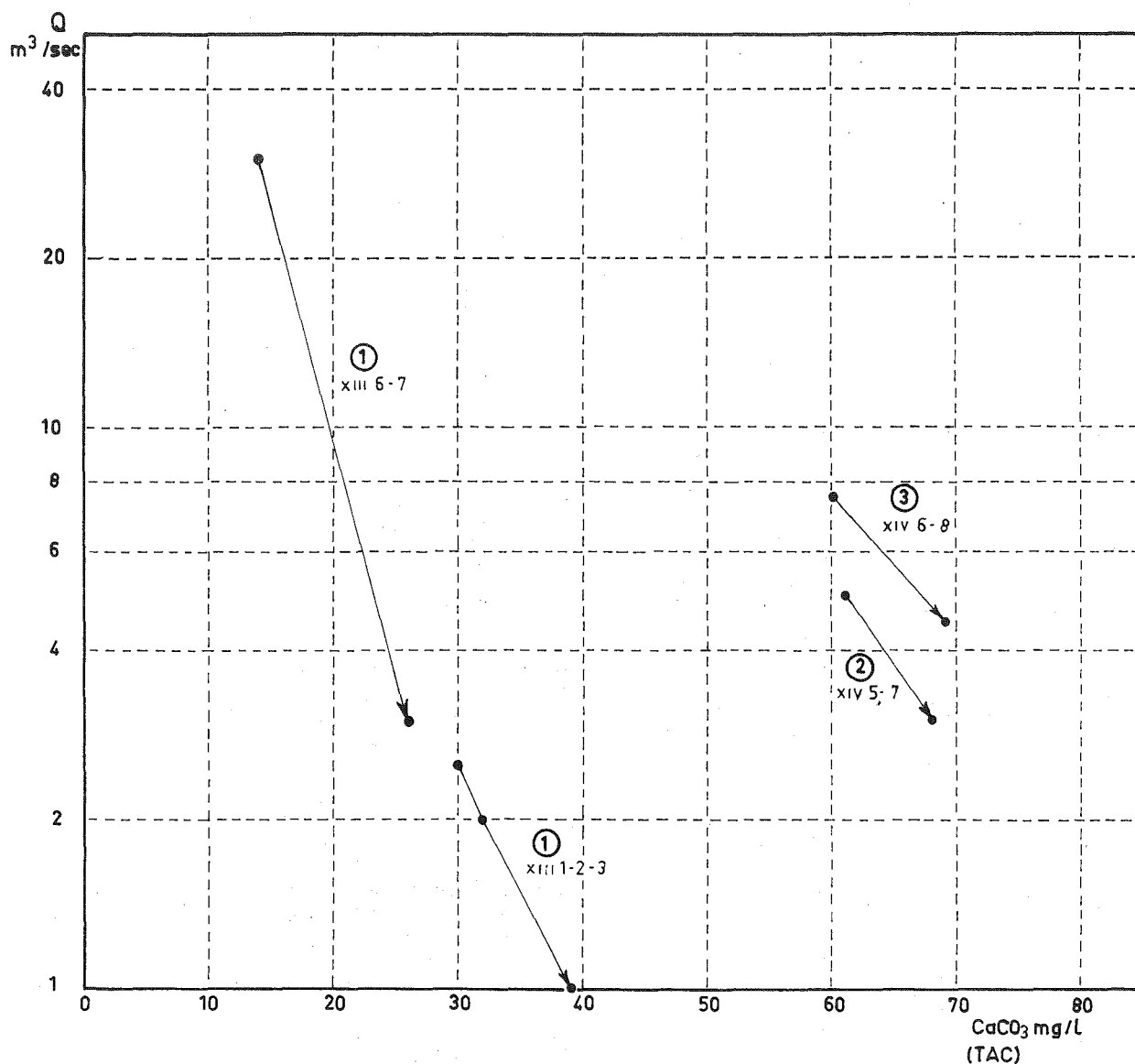


FIG. 43 : Evolution de la dureté en l'absence de précipitations, dans les grandes rivières.

1 : Amblève au Pont-de-Scay. 2 : Ourthe à Comblain-la-Tour. 3 : Ourthe à Tilff.

La même évolution se marque évidemment dans les cours d'eau plus petits; elles y est même plus facile à observer dans les cas nombreux où ces cours d'eau présentent une plus grande dureté que les grandes rivières : de ce fait, à un

pourcentage très faible d'augmentation de la dureté correspond une différence aisément décelable à l'analyse.

Ainsi, par exemple, nous avons analysé en période de sécheresse trois points d'eau durant 48 heures, toutes les 3 heures; nous avons fait les moyennes des analyses de T.A.C. par groupes de trois analyses successives pour avoir un chiffre moyen toutes les 9 heures (fig. 44 et tabl. XXI, XXII et XXIII).

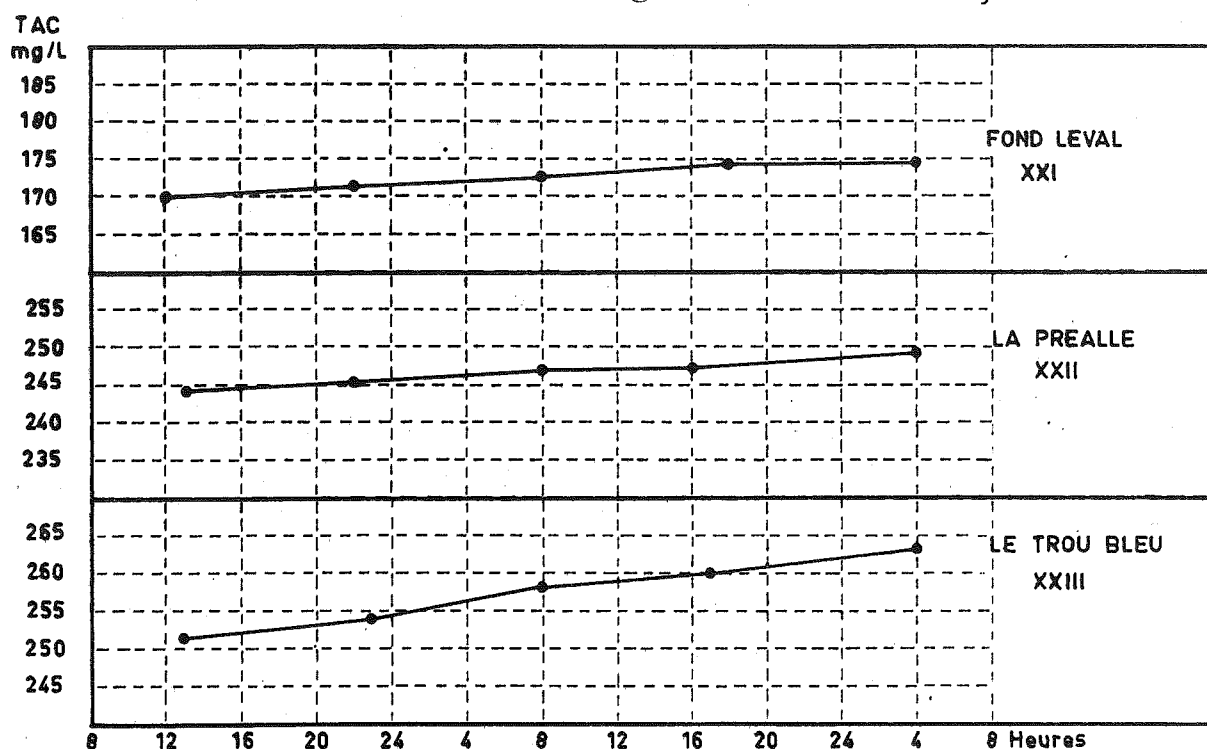


FIG. 44 : Evolution du T.A.C. en 3 points, au cours de 48 heures durant une période de sécheresse. Résultats moyens de 9 en 9 heures environ (moyennes de 3 analyses effectuées toutes les 3 heures environ).

Ce procédé a permis de diminuer l'influence des erreurs de mesure (± 4 mg/l ; voir chapitre II) et de mettre en évidence la hausse générale du T.A.C. de chacun des trois points au long des 48 heures de l'analyse. Il n'a pas été tenu compte de la dernière des 17 analyses de chacun des tableaux XXI, XXII et XXIII, car elle a été faite après une pluie légère (tombée le 7 juin 1964, de 8 à 9 h.15) qui a eu pour effet de diluer légèrement les échantillons.

Ainsi, une période de 48 heures est suffisante pour mettre en évidence la hausse de dureté corrélative de la diminution du débit, alors que la mesure du débit lui-même n'a pu être réalisée avec une précision susceptible de déceler cette évolution.

Si, au lieu de grouper les mesures pour en faire des moyennes, on les considère séparément, l'évolution d'ensemble reste perceptible, mais un autre phénomène apparaît (fig.45) : une soudaine diminution de la dureté à la fin de la nuit.

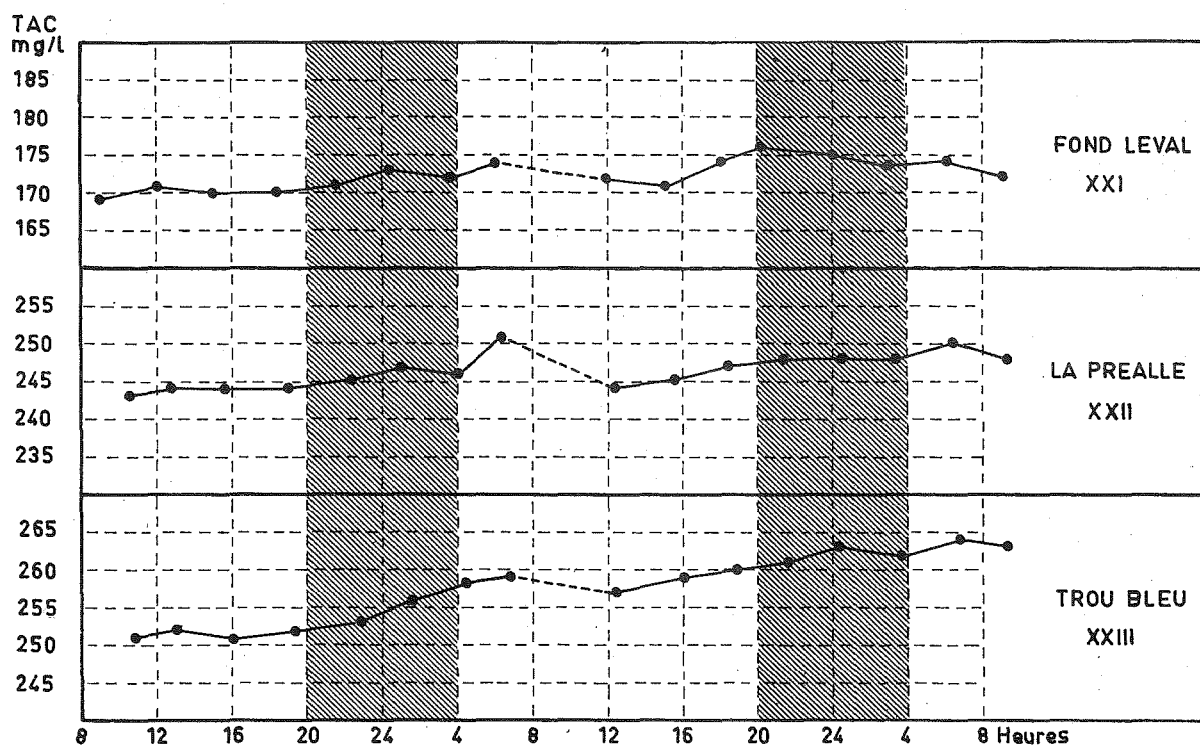


FIG. 45 : Evolution du T.A.C. en 3 points, au cours de 48 heures à la fin d'une période de sécheresse. Mesures de 3 en 3 heures environ. Une légère chute de pluie, le dernier jour, entre 8 et 9 heures, a pu influencer la dernière analyse aux points 1 et 2 (pertes) mais non au point 3 (résurgence).

L'explication la plus simple de ce phénomène réside dans les condensations qui interviennent à la suite du refroidissement nocturne et amènent la formation d'un peu d'eau très

douce (puisue due à la condensation de la vapeur) qui dilue la solution. Le phénomène a été décrit notamment par F. Trombe (1952, voir le chapitre consacré aux climats souterrains) qui a encore commenté ce problème ultérieurement (1961).

Des différences de dureté permettent donc de révéler des variations de débit indécélables par elles-mêmes. Cela n'est nullement dû à ce que les variations de dureté sont plus grandes (en %) que les changements de débit, mais bien au fait que les techniques utilisées permettent de déceler des modifications de dureté bien plus faibles que les changements de débit. Dans l'exemple de l'évolution du Trou Bleu et de deux de ses tributaires pendant 48 heures de sécheresse, la dureté a varié, si l'on s'en tient aux chiffres moyens donnés par la fig. 44, de 2 à 4% suivant les points. La variation de débit, dans ces cours d'eaux au lit très irrégulier, a pu être supérieure sans être mesurable par les moyens dont nous disposions.

Enfin, une sécheresse prolongée peut, en tarissant les cours d'eau, provoquer l'arrêt de la dissolution. Le cas est fréquent pour de nombreuses pertes; il n'est pas rare à certaines résurgences.

2. Les effets de la pluie.

Il est bien connu que l'augmentation de débit provoquée par une chute de pluie s'accompagne d'une baisse de la dureté des eaux (voir, p.ex., I. Gams, 1966). Mais il faut noter que d'une part la diminution de dureté est loin de compenser la hausse du débit et d'autre part que les deux variations ne sont pas simultanées - il s'en faut de beaucoup. Un exemple clair en est fourni par la fig. 46 qui représente l'évolution de la basse Amblève avant et après les pluies les plus importantes de l'année 1964 : après une huitaine de jours de sécheresse, dix jours de pluie ont amené 112 mm, dont 41 pour le seul cinquième jour.

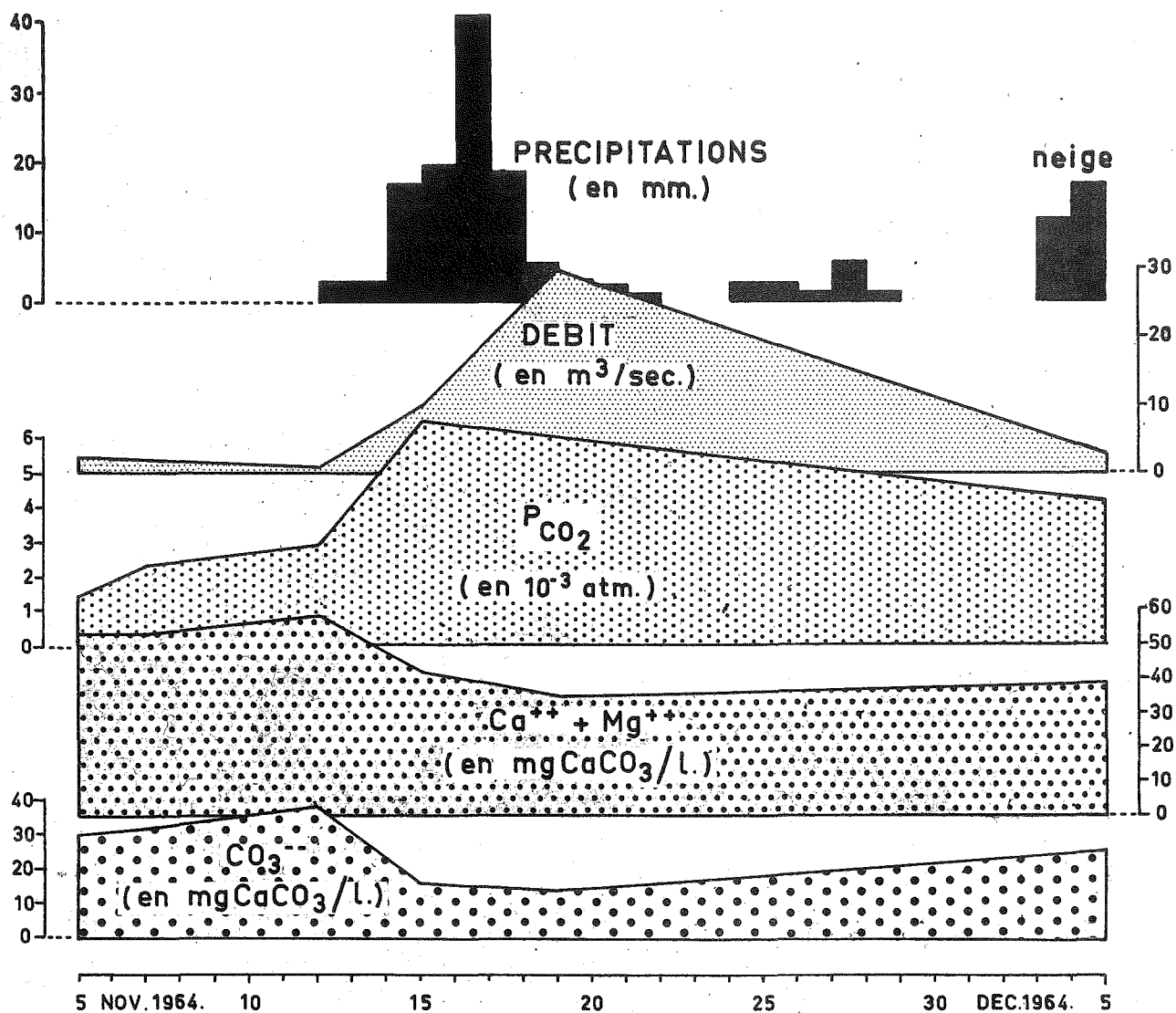


FIG. 46 : Les effets des précipitations sur la basse Amblève entre le 5 novembre et le 5 décembre 1964 (an.XIII, 1 à 7).

La forte pluie du 16 novembre n'a pas un caractère orageux : elle a été précédée de 4 jours de pluie fine et persistante qui ont déjà provoqué une importante hausse du débit; toutefois, celui-ci n'a atteint son maximum qu'après la pluie du 16. De même les teneurs en calcaire dissous n'at-

teignent leur valeur minimum (par dilution par l'eau de pluie) qu'après le 16; toutefois, il faut noter que la baisse la plus importante de dureté survient après les premières pluies : c'est que l'augmentation de débit provient tout d'abord de l'eau de pluie tombée aux abords immédiats de la rivière principale; cette eau, qui a tôt fait de rejoindre la masse des eaux de l'Amblève, n'a guère eu le temps de rien dissoudre; les eaux qui, plusieurs jours plus tard, amènent le débit maximum de l'Amblève, sont en partie des eaux du même type, mais en partie aussi des eaux qui ont percolé, ou qui proviennent de régions plus éloignées, et aussi des eaux élaborées, provenant de la hausse du niveau phréatique; aussi, alors que le débit continue à augmenter fortement, la teneur en sels dissous ne diminue plus que faiblement. La figure 46 montre une autre conséquence de la pluie : la hausse brutale et temporaire de la teneur de l'eau en CO_2 libre sitôt après les premières précipitations. Le gaz carbonique dégagé par les plantes et accumulé dans la partie superficielle du sol est aisément absorbé par les eaux de ruissellement. Aussi après peu de temps la réserve de gaz constituée dans le sol durant la sécheresse est-elle fortement entamée et lorsque de nouvelles pluies font encore augmenter le débit, la teneur en CO_2 ne peut suivre cette augmentation et la quantité de gaz carbonique par litre d'eau diminue. Il est remarquable que, durant les trois premiers jours pluvieux, la concentration de l'anhydride carbonique s'accroît fortement alors que, simultanément, la concentration en calcaire dissous diminue spectaculairement (voir fig. 46). Ceci montre clairement que la teneur en bicarbonate de calcium n'est pas simplement fonction de l'agressivité de l'eau, mais qu'il faut considérer à chaque moment et en chaque lieu la vitesse de réaction, et le temps dont disposent les substances en présence. C'est une considération très généralement omise dans le traitement du problème.

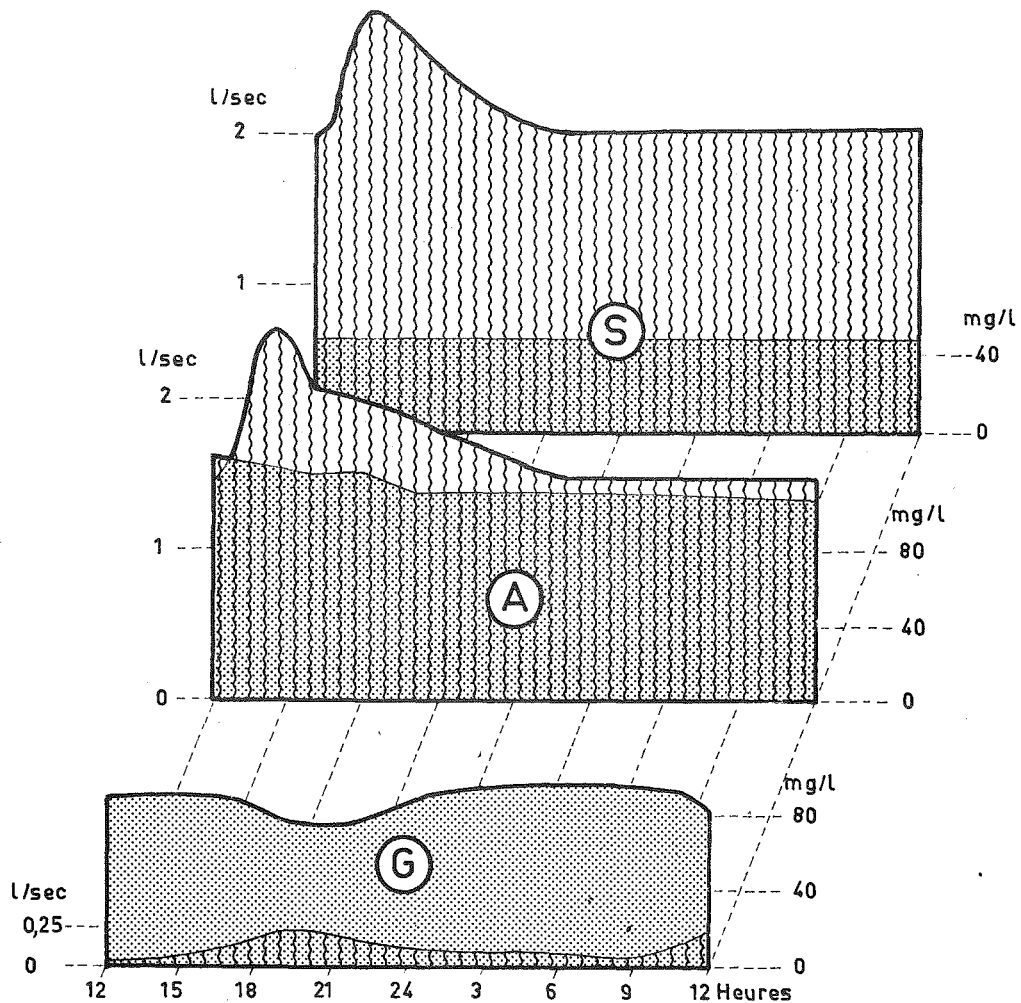
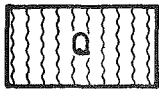


FIG. 47 : Effets de la pluie sur 3 ruisseaux du Vallon des Chantoirs, peu en amont de leurs points de perte respectifs. Hachures : débit. Grisé : dureté totale. G : Grandchamps (éch. XLIII, 1-7). A : Adseux (éch. XL, 1-13). S : Sècheval (éch. XLII, 1-13).

La cessation des pluies amène un retour progressif à l'équilibre antérieur; la fig. 46 met en évidence la lenteur de ce retour. Quant aux précipitations des deux derniers jours considérés sur le graphique, elles sont restées sans influence immédiate notable sur l'évolution de la basse Amblève car elles se sont faites sous forme de neige qu'un temps froid et sec empêchait de fondre (1).

Les petits cours d'eau - tels les ruisseaux dont l'engouffrement alimente les cours d'eau souterrains - manifestent de façon immédiate les effets de la pluie et c'est à l'échelle de l'heure, sinon de la minute, qu'il faut procéder aux analyses. La figure 47 montre l'évolution du débit et de la dureté de trois ruisseaux affluents du Vallon des Chantoirs lors d'une période pluvieuse : il s'agit du Ruisseau qui se perd au Chantoir de Grandchamps, du Ruisseau de Baneway qui s'engouffre à Adseux, et du Ruisseau des Minières qui se perd dans le Chantoir de Sècheval. Il avait plu ou bruiné presque chaque jour de la semaine précédente, et, du 17 août 1963 à midi au 18 à midi, une série de cours d'eau - dont ces trois ruisseaux - ont été soumis à des analyses (an. XL, 1-13, XLII, 1-13 et XLIII, 1-7). Le premier jour, entre 14 h.20 et 15 h.20, une forte averse a augmenté temporairement les débits, tandis que le second jour, la pluie fine tombée vers 8 h, puis vers 11 h, n'a eu que peu d'influence sur les analyses, arrêtées vers midi.

Le Ruisseau de Grandchamps est long d'environ 1 km; il a le débit le plus faible, la première pluie l'a fortement grossi; il est le seul à avoir, le second jour, enregistré avant midi la pluie fine du matin. Les baisses de dureté sont simultanées des hausses de débit.

Le Ruisseau de Baneway, qui aboutit au Chantoir

(1) *L'influence de la neige sera traitée plus loin, dans le même chapitre.*

d'Adseux, à 2 km de sa source, est beaucoup plus important que le Ruisseau de Grandchamps. La crue a été proportionnellement moins importante, mais la répercussion de la pluie sur la dureté a perduré, du fait de la plus grande superficie du bassin et de l'étalement de l'apport des eaux de ruissellement (1).

Quant au Ruisseau des Minières, qui après 3 km de cours, se perd à Sècheval, il est le plus important des trois cours d'eau; la crue y a été moins sensible encore, et, au chantoir, il n'a été décelé qu'une très minime variation dans la dureté : la figure 47 exprime donc l'importance du débit dans les effets des pluies sur les petits cours d'eau; la comparaison avec la figure 46 précise les variations à introduire dans

(1) *Le point de prélèvement, dans chacun des trois ruisseaux considérés, est situé à quelques mètres en amont de leur perte respective; en fait, au lieu de prélèvement, le terrain calcaire dans lequel ils vont s'engouffrer n'a encore guère eu le temps de fournir du bicarbonate de calcium. L'origine du bicarbonate présent dans chaque ruisseau est la suivante :*

a. - *le Ruisseau des Minières, qui se perd au Chantoir de Sècheval provient de l'Ardenne qui fournit aux eaux peu de bicarbonate de calcium; toutefois, juste en amont du point de prélèvement, il reçoit un petit affluent drainant une partie du Vallon des Chantoirs. Ce tributaire augmente légèrement la dureté du ruisseau. On peut le voir en comparant les tableaux XLI (en amont de la confluence) et XLII (juste en aval);*

b. - *le Ruisseau de Grandchamps a une eau plus dure : il provient des formations famenniennes, dont on a vu (chapitre précédent) qu'elles fournissent assez bien de calcaire à l'eau;*

c. - *le bassin - versant du Ruisseau de Baneway comporte un peu de calcaire en amont du lieu de prélèvement; c'est ce ruisseau qui a l'eau la plus dure.*

Mais notre propos ici n'est pas de comparer entre les ruisseaux les valeurs absolues de la concentration en calcaire dissous, mais l'évolution de cette concentration au fil du temps dans chacun des trois ruisseaux.

l'échelle du temps à considérer en fonction de l'importance du débit du cours d'eau.

Il serait toutefois illusoire de vouloir établir des coefficients numériques pour exprimer le rapport entre la variation de débit et la variation de dureté : la nature et la densité du couvert végétal, la pente et la perméabilité du sol, la rugosité du lit, influençant la vitesse de l'eau, sont autant de facteurs qui modifient les relations entre les différents phénomènes observés. On peut cependant noter que pour trois ruisseaux ayant respectivement 1, 2 et 3 km de long environ, et présentant des augmentations de débit de 300, 70 et 40%, la variation immédiate de la dureté a été respectivement de 16, 15 et 12%, c'est-à-dire très modeste par rapport au changement du débit.

Ce qui précède permet de tirer plusieurs indications des 10 diagrammes qui, en annexe, représentent graphiquement l'évolution des points I à X. Il s'agit de dix eaux analysées mensuellement (d'août 1963 à décembre 1964 pour la plupart) : deux points d'un ruisseau en amont de son enfouissement dans le calcaire, une rivière souterraine, six résurgences, et une rivière subaérienne coulant sur calcaire. Sur les diagrammes I à X de l'annexe, on a représenté l'évolution des divers paramètres mesurés, et en particulier le débit et la dureté.

Certains de ces diagrammes montrent clairement la corrélation étroite entre les variations de débit (représenté par des hachures) et la teneur en sels dissous. C'est particulièrement le cas de résurgences d'eaux très élaborées (ex : le Trou Bleu à Chanxhe, diagramme V en annexe) et de rivières importantes (ex : la Vesdre à Flère, diagramme X en annexe). Dans d'autres cas, cette corrélation apparaît fréquemment perturbée (ex : la Rivière souterraine Rubicon à Remouchamps, diagrammes III et IV en annexe, et la résurgence de Cornesse, diagramme VIII en annexe). C'est qu'il s'agit là de relevés mensuels et, en période de changement de débit, surtout au

début des crues, le décalage chronologique entre la variation de débit et la variation de dureté fait que la relation n'apparaît plus du tout sur les graphiques comportant une seule mesure par mois.

3. Un cas particulier : les orages.

Dans les grandes rivières comme dans les ruisseaux, dans les cours d'eau souterrains comme dans les eaux de percolation, les précipitations orageuses ont une action différente de celle des pluies normales.

L'averse diluvienne qui s'abattit à Remouchamps le 23 juillet 1963 entre 16 h. 30 et 18 h. est à cet égard très typique. Nous en avons enregistré les effets pendant 24 heures par des analyses faites, de deux en deux heures, en huit points de la région touchée par l'orage; le caractère forcément impromptu de ce reportage nous prive malheureusement de certaines données, et notamment de la hauteur d'eau tombée : la pluie orageuse n'a pas été enregistrée par les stations météorologiques les plus proches (Spa et Saint-Hubert) qui n'ont subi que des températures anormalement hautes. A Remouchamps par contre, le débit de certains ruisseaux - au sortir d'une période sèche de plusieurs semaines - a été multiplié par 1000 et davantage; les eaux ont déferlé dans le Vallon des Chantoirs, généralement sec, et la circulation est devenue impossible sur les routes durant une heure.

Dans l'Amblève, une crue s'est marquée mais la teneur en bicarbonate ne s'est guère modifiée (an. XXXVI, 1 à 12); l'orage était local et ses eaux se sont perdues dans la masse des eaux de l'Amblève.

Dans les ruisseaux qui alimentent les pertes karstiques du Vallon des Chantoirs, la situation était très différente.

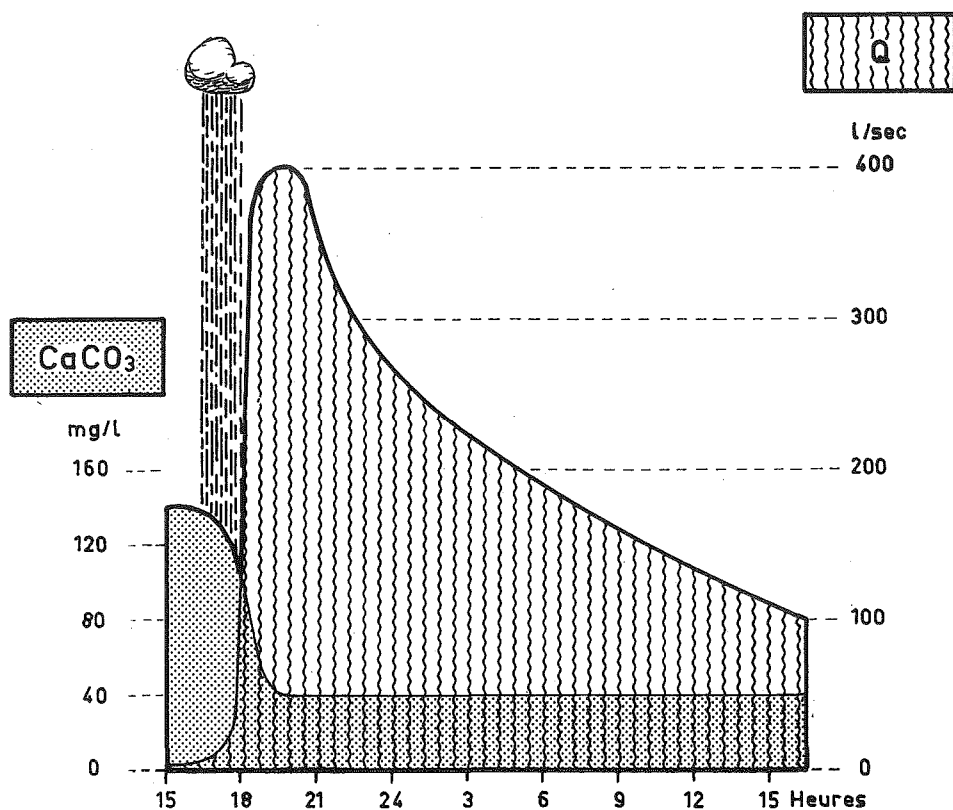


FIG. 48 : Le Ruisseau de Grandchamps, au Chantoir. Effet d'un orage (an. XXXII, 1 à 12). Légende et échelle : cf. fig. 47 (face à la page 130).

Le débit du Chantoir de Grandchamps a été en quelques heures multiplié par 2000; celui du Chantoir de Sècheval est passé en une heure de 2 litres à 5000 litres par seconde; tandis qu'à Adseux, où l'orage fut nettement moins violent, le débit du Chantoir, de 15 litres, passait à 300 litres par seconde (an. XXXIII, 1 à 12). La fig. 48 montre que la baisse de la teneur en bicarbonate est loin d'être en proportion de la hausse du débit; les échelles de cette figure sont les mêmes que pour la fig. 47, sauf celle du débit qui a dû pour une raison évidente être divisée par 100.

Si l'on compare les deux figures et que l'on multiplie les débits par les teneurs en CaCO_3 , à chaque moment d'a-

nalyse, pour obtenir les quantités de calcaire enlevés par l'eau, il est aisé de calculer que durant les 24 heures d'observation comportant deux pluies modérées, il est passé par le chantoir environ 500 à 600 grammes de calcaire dissous tandis qu'au cours des 24 heures d'analyse comportant une pluie d'orage torrentielle, c'est 600 à 700 kilogrammes qui se sont engouffrés à Grandchamps. Un orage d'été a donc permis le départ en solution de mille fois plus de calcaire qu'un jour comportant deux pluies moyennes.

LE RUISSEAU DE SECHEVAL A SON PASSAGE SUR LE GIVETIEN (REMOUCHAMPS)

UNE PLUIE an. XLI, 1 à 13				UN ORAGE an. XXXIV, 1 à 12			
Heure	Q l/sec	TH mg/l	P mg/sec	Heure	Q l/sec	TH mg/l	P mg/sec
12.40	2	39	78	17.40	5000	41	205000
14.40	2,8	38	106	20.40	2250	65	146250
16.40	2,5	39	97	22.40	1500	36	54000
18.30	2	40	80	0.40	600	39	23400
20.40	2	37	74	2.40	450	39	17100
22.30	2	39	78	4.40	250	38	9000
0.40	2	37	74	6.40	175	39	6825
2.30	2	39	78	8.40	150	38	5700
4.40	2	41	82	10.40	140	36	5040
6.30	2	39	78	12.40	130	37	4810
8.40	2	37	74	14.40	120	37	4440
10.30	2	39	78	16.40	120	36	4320
12.40	2	38	76				

Dans ce tableau, Q représente le débit, T.H. la dureté et P, produit des deux nombres précédents, le poids de calcaire enlevé par seconde.

Encore faut-il remarquer que l'effet de l'orage n'était pas terminé au bout de 24 heures (voir la courbe du débit sur la fig. 48). Il est donc certain qu'un seul orage a fait passer dans le Ruisseau de Grandchamps plus de calcaire en solution qu'il n'en passerait en mille jours humides ne comportant que des pluies normales. Ces chiffres sont tirés de l'étude du T.A.C. . Le T.H. donnerait des résultats tout à fait analogues, comme en témoigne le tableau ci-avant, dans lequel on peut comparer les effets d'une pluie et ceux d'un orage.

L'action d'une pluie modérée, en période moyennement pluvieuse, représente donc l'enlèvement de quelque 7 kg en 24 h.; l'action de la pluie diluvienne enlève, elle, environ 3000 Kg sur le même laps de temps. Ceci ne constitue évidemment qu'un exemple destiné à mettre en évidence des ordres de grandeur; l'absence de données pluviométriques locales précises interdit toute spéculation plus raffinée.

Par contre, dans la rivière souterraine qui draine tous les ruisseaux ici considérés, on peut tirer de la crue des indications précieuses sur le dispositif hydrologique situé entre les chantoirs et la partie accessible de la Grotte de Remouchamps. La fig. 49 représente l'évolution de la température et de la dureté de l'eau dans la Grotte durant les 24 heures qui ont suivi la précipitation orageuse.

L'orage a fait baisser fortement, en moins de quatre heures, la teneur en calcaire dissous; cinq heures après la fin de l'orage, la teneur avait déjà fortement augmenté à nouveau; un peu plus tard, la dureté se remettait à diminuer, mais plus lentement ...

La violence de la crue et les grandes difficultés, durant celle-ci, d'accès aux points de prélèvement, ont empêché toute mesure de débit; mais les mesures de température (fig. 49) permettent d'avancer une explication.

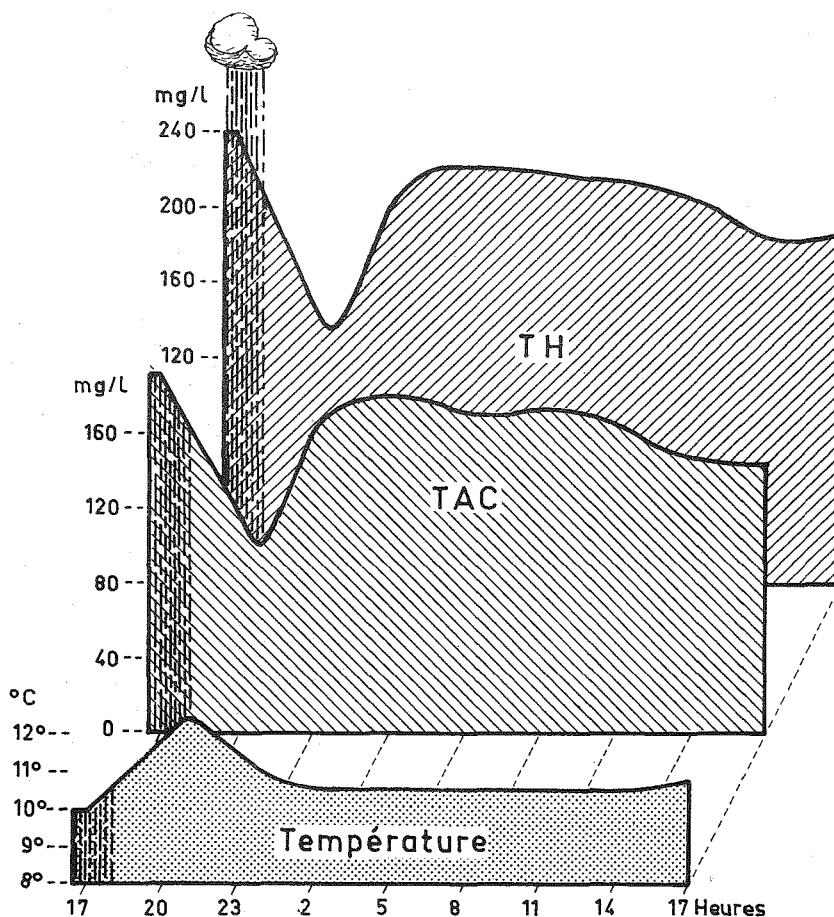


FIG. 49 : Les effets d'un orage sur le Rubicon, rivière souterraine de la Grotte de Remouchamps (an. XXXVIII, 1 à 12). Température, T.A.C., T.H.

Les eaux très diluées qui sont passées après quelques heures sont des eaux tièdes provenant directement de la pluie d'orage; probablement leur température plus élevée leur a-t-elle permis de "glisser" sur la masse des eaux souterraines en s'y mélangeant assez peu; mais sitôt après, le refroidissement progressif des eaux d'orage arrivées sous terre et ne pouvant immédiatement gagner l'exutoire, et l'agitation des masses d'eaux souterraines, ont provoqué un brassage qui a mélangé aux eaux nouvelles les masses d'eau des réservoirs hypogés; de plus, la hausse du niveau de l'eau a probablement provoqué l'amorçage de nouveaux siphons et a dû finir par ralentir, sinon empêcher, la progression des eaux de ruisselle-

ment qui ont alors provoqué une pression hydrostatique sur les réservoirs naturels; d'où la hausse de la dureté et la baisse de température : ces caractéristiques n'étaient pas loin d'avoir rejoint leurs valeurs d'avant l'orage quand les réserves d'eau élaborée ont été pratiquement épuisées, et se sont trouvées de plus en plus diluées dans les eaux sauvages qui continuaient d'affluer; d'où une nouvelle baisse de dureté, plus progressive que la première car elle marquait cette fois le rajeunissement progressif des réserves souterraines, ainsi qu'en témoigne la lente et légère augmentation finale de la température (an. XXXVIII, 1 à 12).

Nous avons ultérieurement pu étayer cette explication sur des observations directes : en compagnie du plongeur émérite qu'est M.L. Philips et de M.J. Courtois, nous avons franchi en scaphandre le siphon amont de la Grotte de Remouchamps et nous avons pu avec l'aide de M.J. Courtois lever le plan de la salle qui se trouve à l'amont. C'est un vaste espace (plus de 350 m²) dont, en temps normal, le bas est occupé par une nappe d'eau de 70 m², de plusieurs mètres de profondeur : c'est bien là le genre de réservoir que les analyses faisaient supposer; l'eau y parvient par un autre siphon, en amont duquel se trouvent peut-être d'autres réservoirs encore.

Quant aux eaux qui, au lieu de parcourir la grotte dans le lit du cours d'eau principal, y ruissellent sur les blocs éboulés, après s'être infiltrées par de minuscules fissures, elles ne trahissent guère dans leur composition l'influence de l'orage (an. XXXVII, 1 à 12); leur débit augmente considérablement du fait de la pression qu'amène dans les fissures la saturation en eau du sol surincombant; mais la relative stabilité de la teneur en sels donne à penser que le parcours est suffisamment lent et comporte un contact suffisamment intime avec la roche pour sursaturer l'eau en calcaire dissous; l'eau des concrétions s'est en effet montrée, à la suite de l'orage, continuellement sursaturée. L'orage est donc

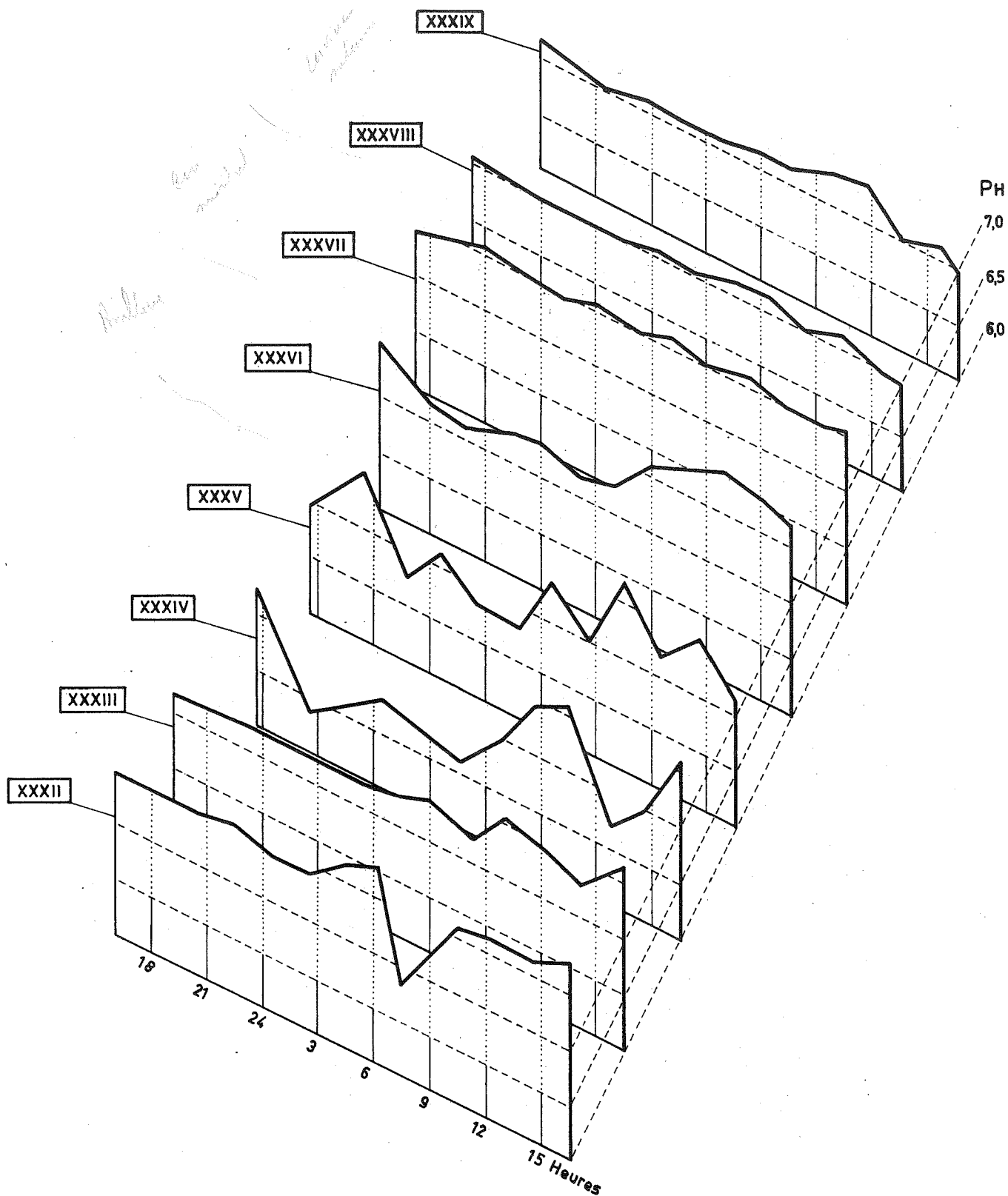


FIG. 50 : Les effets d'un orage sur le pH des eaux. Remouchamps. An. XXXII à XXXIX.
 XXXII à XXXV : quatre ruisseaux, en amont de leur point d'engouffrement ;
 XXXVI, l'Amblève, rivière; XXXVII : eau suintant dans la grotte; XXXVIII et XXXIX : rivière souterraine, en deux points distants de 600 m.

source d'une intensification de la corrosion dans les zones d'infiltration puisque le débit augmente fortement (il est au moins multiplié par 3) sans que la dureté baisse.

Enfin, pour tous les points étudiés, il faut noter que l'orage a été la cause d'une baisse momentanée du pH et que ce phénomène est en soi une source d'agressivité des eaux. Une hausse a suivi, en la plupart des points, moins de 24 heures après l'orage (fig. 50).

Cette évolution est sans doute en grande partie due aux bas pH de l'eau de pluie, mais elle est probablement à rapprocher aussi de la hausse de la teneur en CO_2 notée au début d'une période de pluie sur la fig. 46.

On peut, en conclusion, considérer qu'une pluie d'orage est la source d'une augmentation appréciable de la quantité de calcaire dissoute par unité de temps. Ceci est le fait des augmentations extraordinaires de débit; c'est un peu le fait aussi, sans doute, de la baisse de pH au cours de l'orage, qui rend les eaux plus agressives; enfin au même phénomène est liée la vidange des réservoirs souterrains d'eaux élaborées et leur remplacement par une eau plus douce et donc probablement beaucoup plus susceptible de dissoudre; on notera toutefois que c'est aux points de perte des ruisseaux que l'augmentation de la quantité de matière en solution est la plus spectaculaire.

4. Les effets du gel et de la neige.

Nous avons analysé à plusieurs reprises la glace qui se forme parfois en hiver sur l'eau qui arrive aux points d'engouffrement des ruisseaux. Sa dureté est, dans les cas typiques, inférieure à 20 mg/l (an. LVI, 4 et 7) et inférieure à la dureté des eaux courantes à partir desquelles elles se forme (éch. I, 6 et XIX, 2). Une glace souillée, comportant les traces d'une formation en plusieurs phases et dont cer-

taines couches sont un peu terreuses, donne une dureté de 45 mg/l (éch. LVI, 8), mais l'eau qui coule sous la glace à cet endroit présente alors une dureté de 94 mg/l; soit plus du double (éch. XIX, 2).

La glace est évidemment plus rare aux résurgences, car celles-ci ont en hiver une température plus élevée que les eaux de ruissellement; néanmoins, à quelque distance à l'aval des résurgences, de la glace peut se former sur l'eau, et une analyse d'une telle glace a révélé une dureté de 54 mg/l, au-dessus d'une eau qui en présentait 178 (éch. LVI, 6 et XX, 3).

La glace est donc plus douce que l'eau à partir de laquelle elle se forme; ce phénomène est connu et banal en soi, mais il n'a à notre connaissance, jamais reçu l'attention qu'il mérite dans le problème qui nous préoccupe.

En effet, une première conséquence en est que les eaux de fusion de la glace sont généralement douces, lorsqu'elles se sont formées dans un cours d'eau, où les sels ont pu être entraînés par l'eau continuant à s'écouler; on s'attendrait dès lors que l'eau de fonte soit agressive; ceci entraînerait une activité particulièrement énergique des glaciers sur les calcaires, et cette idée, émise par J. Corbel (1957, p. 439 et p. 448 p.ex.), a été fréquemment reprise dans la littérature. Nous avons montré antérieurement que cette généralisation est hâtive et, dans bien des cas, injustifiée : l'eau de fonte des glaciers est souvent pauvre en CO_2 et très peu agressive (C.Ek, 1964 et 1966).

Si, sur les glaciers, la glace se forme à partir des précipitations météoriques, en général des chutes de neige, son origine est différente dans les cas que nous envisageons ici : en Belgique, c'est surtout à partir des cours d'eau et des étendues d'eau calme que se forme la glace; certains phénomènes typiques des glaciers (comme la compaction de la glace et ses mouvements de descente) n'entrent donc pas en jeu; par

contre, la phase solide se forme aux dépens d'une phase liquide, généralement sous-jacente, et avec laquelle elle reste en contact. Ceci permet l'évacuation dans l'eau résiduelle des sels - ou d'une grande partie d'entre eux - qui ne peuvent rester dissous dans l'eau gelée. L'eau résiduelle durcit donc, et, si la proportion d'eau gelée est importante, l'augmentation de la teneur en calcaire de l'eau résiduelle peut être spectaculaire. Ce phénomène est primordial dans l'interprétation des données d'analyses des eaux des régions froides, et nous semble avoir été négligé par les géographes et karstologues qui se sont attelés à ce problème (voir cependant J. Feulner et R. Schupp, 1963). L'enrichissement des eaux peut aller jusqu'à la précipitation du CaCO_3 et au dégagement du CO_2 ainsi libéré; une reconstitution expérimentale de ce processus (C. Ek et A. Pissart, 1965) nous a permis de montrer que, à la fusion de la glace, le phénomène n'est pas réversible à court terme, car le CO_2 , qui peut se dégager quasi-instantanément, ne diffuse, au dégel, que très lentement de l'air dans l'eau; au surplus la teneur en CO_2 de l'air atmosphérique est très inférieure à la pression partielle qui équilibre en général les eaux étudiées. L'eau a donc, en gelant, réellement perdu une partie qui peut être importante de son potentiel d'agressivité vis-à-vis du calcaire. Par conséquent, s'il est vrai que le coefficient de dissolution du CO_2 dans l'eau augmente lorsque la température baisse, et que, partant, le calcaire est d'autant plus soluble que l'eau est plus froide, par contre le gel - on peut dire, approximativement, la température de 0°C - constitue une limite à partir de laquelle le phénomène s'inverse. Nos résultats antérieurs cités ci-dessus viennent d'être brillamment confirmés par une recherche détaillée de I. Gams (1966) dans le Karst alpin et le Karst dinarique en Slovénie.

Il est cependant possible de trouver une forte dureté dans des masses de glace : l'analyse d'une stalactite de

glace accrochée au bas de rochers calcaires à Pont-de-Scay (Comblain-au-Pont) donne une dureté de 225 mg/l. L'eau qui a formé cette concrétion de glace a ruisselé goutte à goutte sur la roche calcaire et était donc très dure; d'autre part, au moment du gel, il n'y a pas ici, comme dans les cours d'eau, possibilité de départ des sels dans l'eau qui continue à couler : la solution est immobilisée globalement, et les sels se concentrent dans la saumure qui subsiste entre les cristaux de glace. Dans le cas particulier ici envisagé, on peut donc trouver localement des masses de glace libérant une eau dure au moment du dégel (éch. LVI, 5).

De même la neige, surtout si elle fond progressivement, peut fournir des eaux assez dures : par exemple, 292 et 328 mg/l (respectivement éch. V, 21 et VI, 19), au cours d'un dégel très progressif, permettant un bon contact de l'eau de fonte avec le substrat. La chute même de la neige semble augmenter la dureté dans les cours d'eau souterrains (III, 8, IV, 8, VIII, 2, IX, 2), et ceci est peut être en relation avec le refroidissement provoqué par l'arrivée de neige dans l'eau, ou en tout cas avec une teneur légèrement renforcée en CO_2 .

On voit que l'action de la neige et du gel est très complexe; elle nécessiterait en fait une étude particulière, qui serait assurément plus facile à mener sous un climat plus rigoureux que le nôtre. Il n'en est pas moins établi dès maintenant que la richesse en CO_2 de la glace et son "agressivité" ne sont nullement des règles générales, qu'en fait l'eau de fusion de la glace n'attaque guère le calcaire et donc, même si elle est sous-saturée, n'a pas d'action "agressive", et qu'il faut dissocier les effets de la glace et ceux de la neige; celle-ci, au moins dans certains cas favorables, semble avoir une action dissolvante notable, bien que ne dépassant guère l'ordre de grandeur de l'action de l'eau dans d'autres circonstances favorables.

B. VARIATIONS SAISONNIERES.

1. Variations dans les eaux karstiques et non karstiques de la région étudiée.

Les graphiques I à X en annexe, représentant l'évolution de plusieurs types d'eaux différentes analysées périodiquement en 1963 et 1964, montrent la difficulté de déceler des variations saisonnières dans la région étudiée.

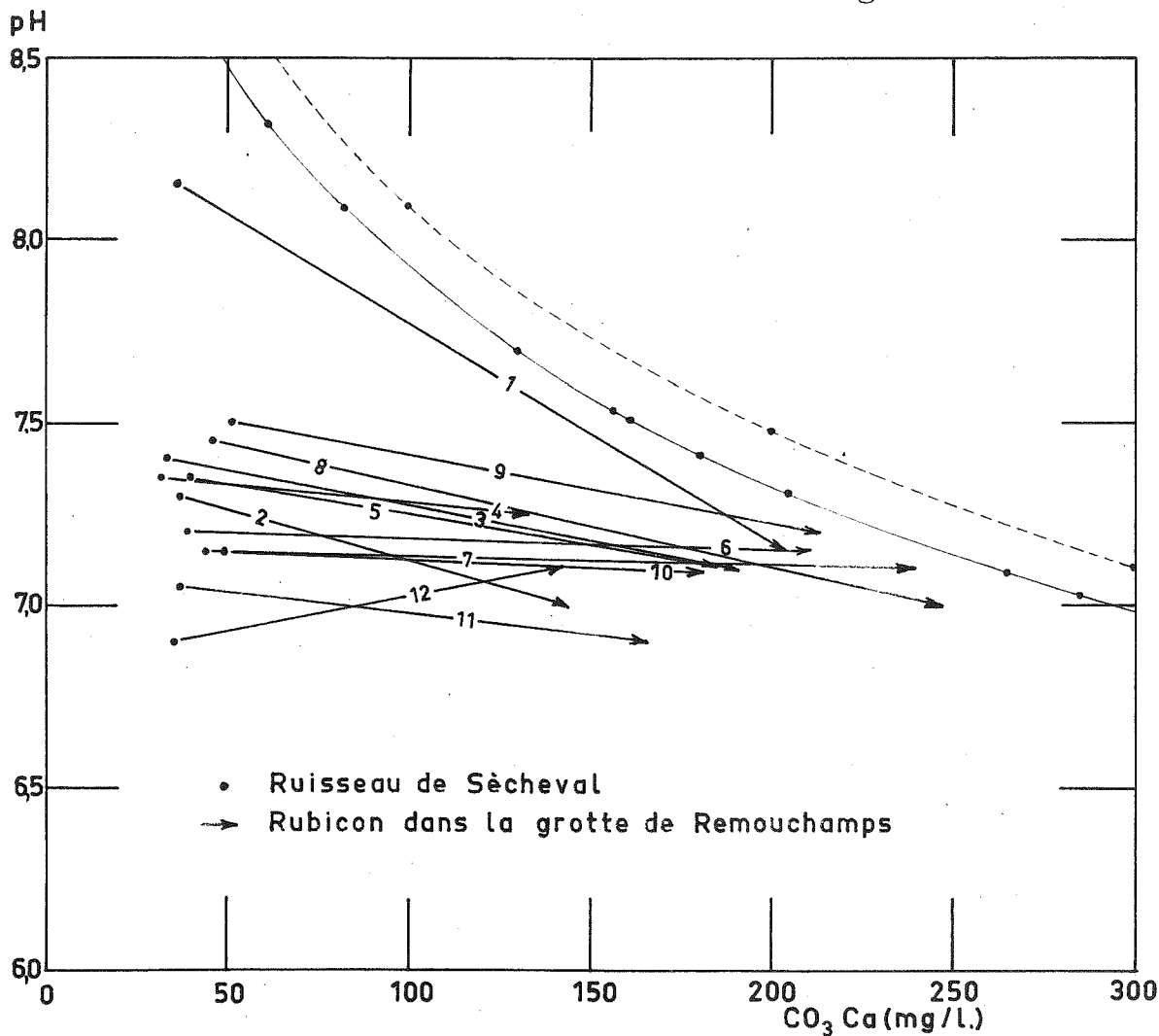
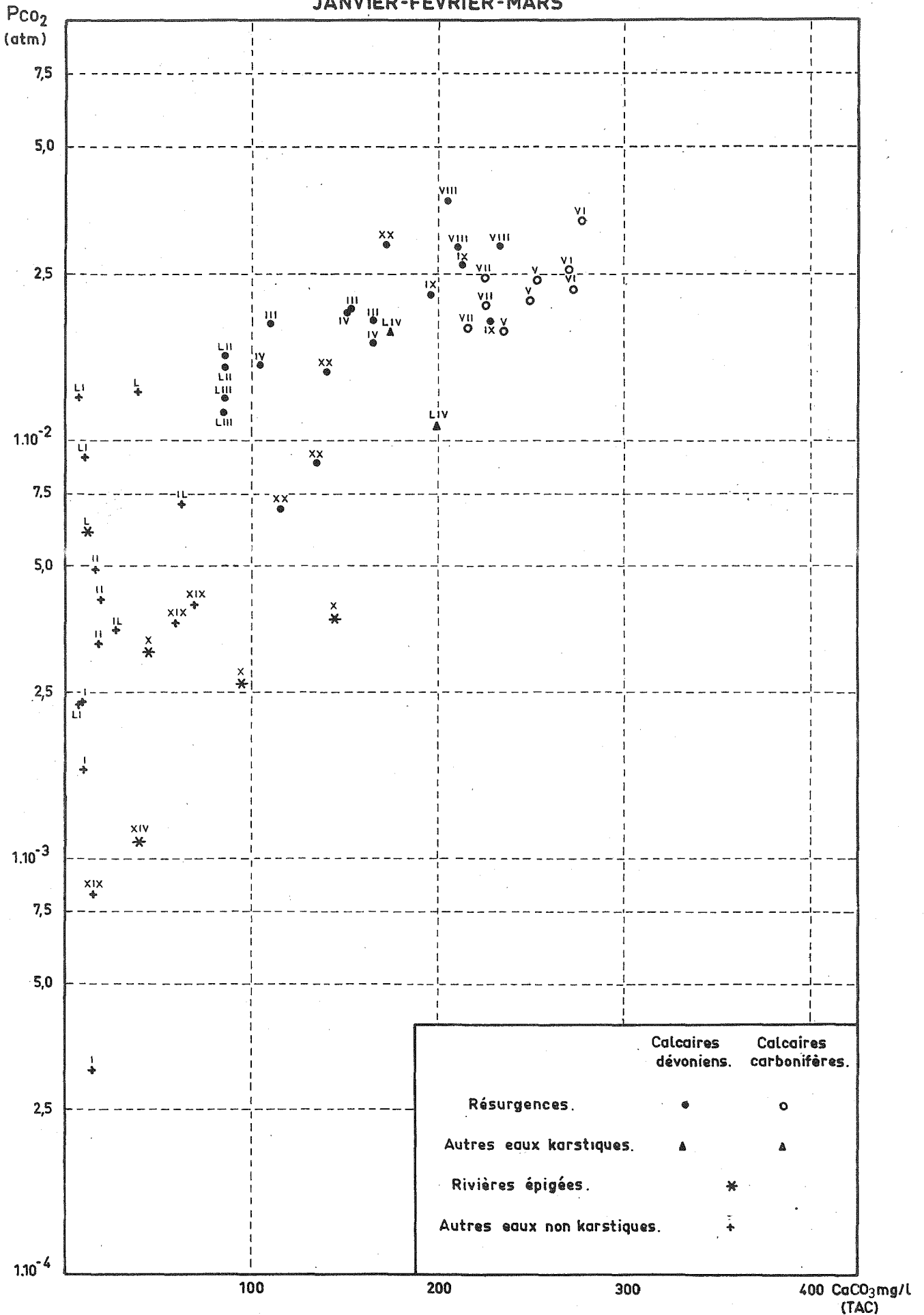


FIG. 51 : L'évolution des caractères de l'eau entre le Ruisseau de Sècheval et la Rivière souterraine dite Rubicon dans la Grotte de Remouchamps. Les chiffres au milieu des flèches représentent les mois (tableaux d'an.let III). Le bas pH de l'eau en décembre (12) à Sècheval provient de la fonte d'une neige (pH 6,35) récemment tombée.

JANVIER-FEVRIER-MARS



Si, au lieu de considérer des valeurs absolues l'on compare l'évolution de l'eau au cours d'un trajet souterrain, entre une perte de ruisseau et la résurgence, il n'apparaît pas davantage de nette variation saisonnière.

Dans la fig. 51, nous avons représenté, sur un diagramme pH - dureté, les caractères du chantoir principal parmi les pertes proches de la Grotte de Remouchamps (caractères représentés par un point) et les caractères de l'eau dans la Grotte, peu en amont de la résurgence (représentés par des pointes de flèche). Les deux points (analysés mensuellement) ont ensuite été reliés par un trait (arbitrairement tracé en ligne droite).

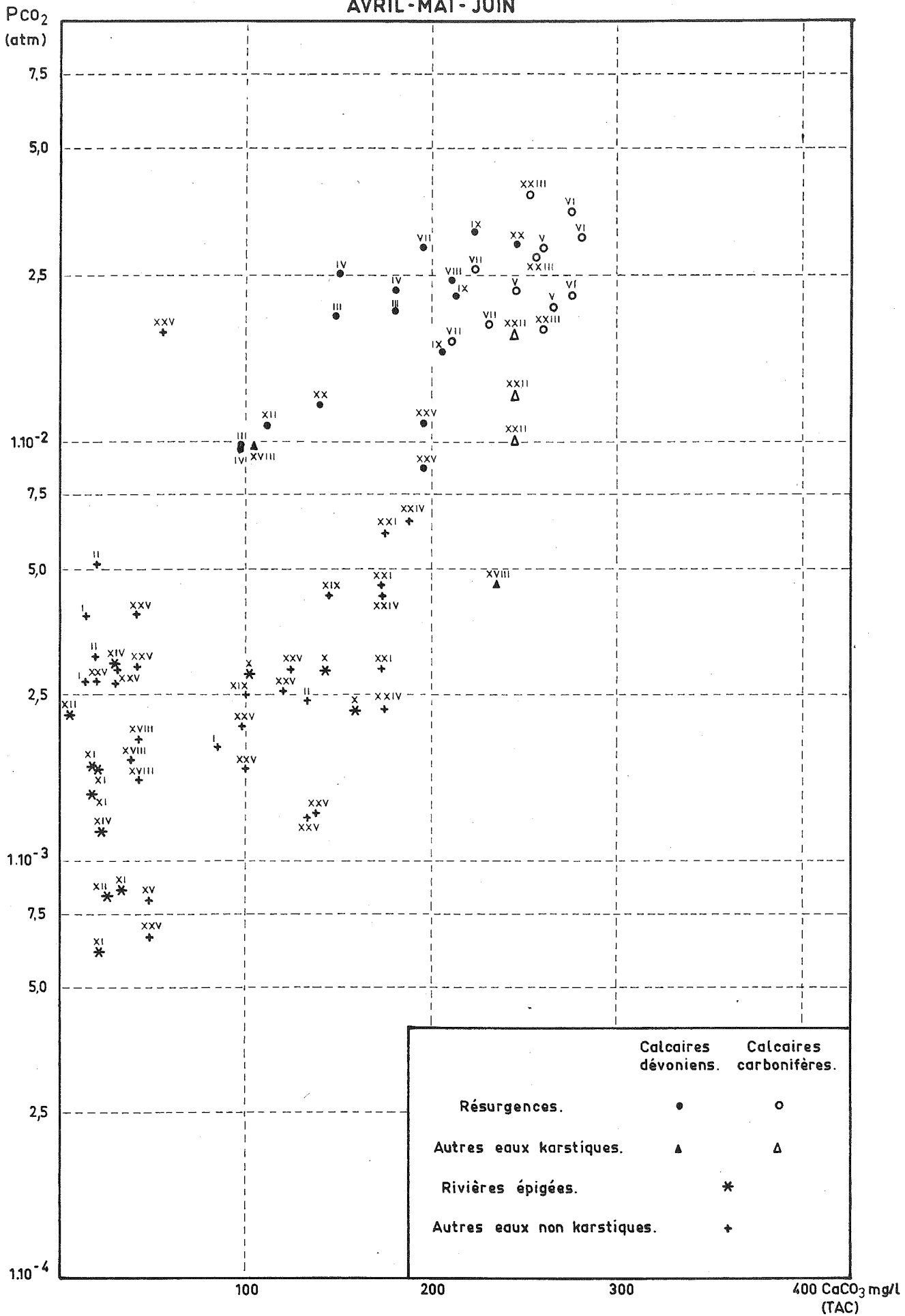
De multiples essais de graphiques semblables pour d'autres régions et de diagrammes divers tirés des tableaux d'analyse ont chaque fois conduit à une réponse négative concernant l'évidence d'une évolution de caractère saisonnier. Ce résultat a été concrétisé par les figures 52 à 55.

L'absence de caractère saisonnier net est patente dans la comparaison des figures 52 à 55.

Un caractère saisonnier apparaît toutefois dans le tableau ci-après, qui comporte les P_{CO_2} les plus fortes constatées au cours des analyses. On s'est² borné aux pressions partielles supérieures à quatre pourcents d'atmosphère. Ce sont là des maxima rarement atteints : dix fois seulement au cours de nos observations.

FIG. 52 : Eaux karstiques et non karstiques : P_{CO_2} et T.A.C. janvier, février, mars. Les chiffres CO_2 romains renvoient aux tableaux.

AVRIL - MAI - JUIN



	Calcaires dévoniens.	Calcaires carbonifères.
Résurgences.	●	○
Autres eaux karstiques.	▲	△
Rivières épigées.		*
Autres eaux non karstiques.		+

P_{CO_2} maxima : plus de $4,00.10^{-2}$ atm.

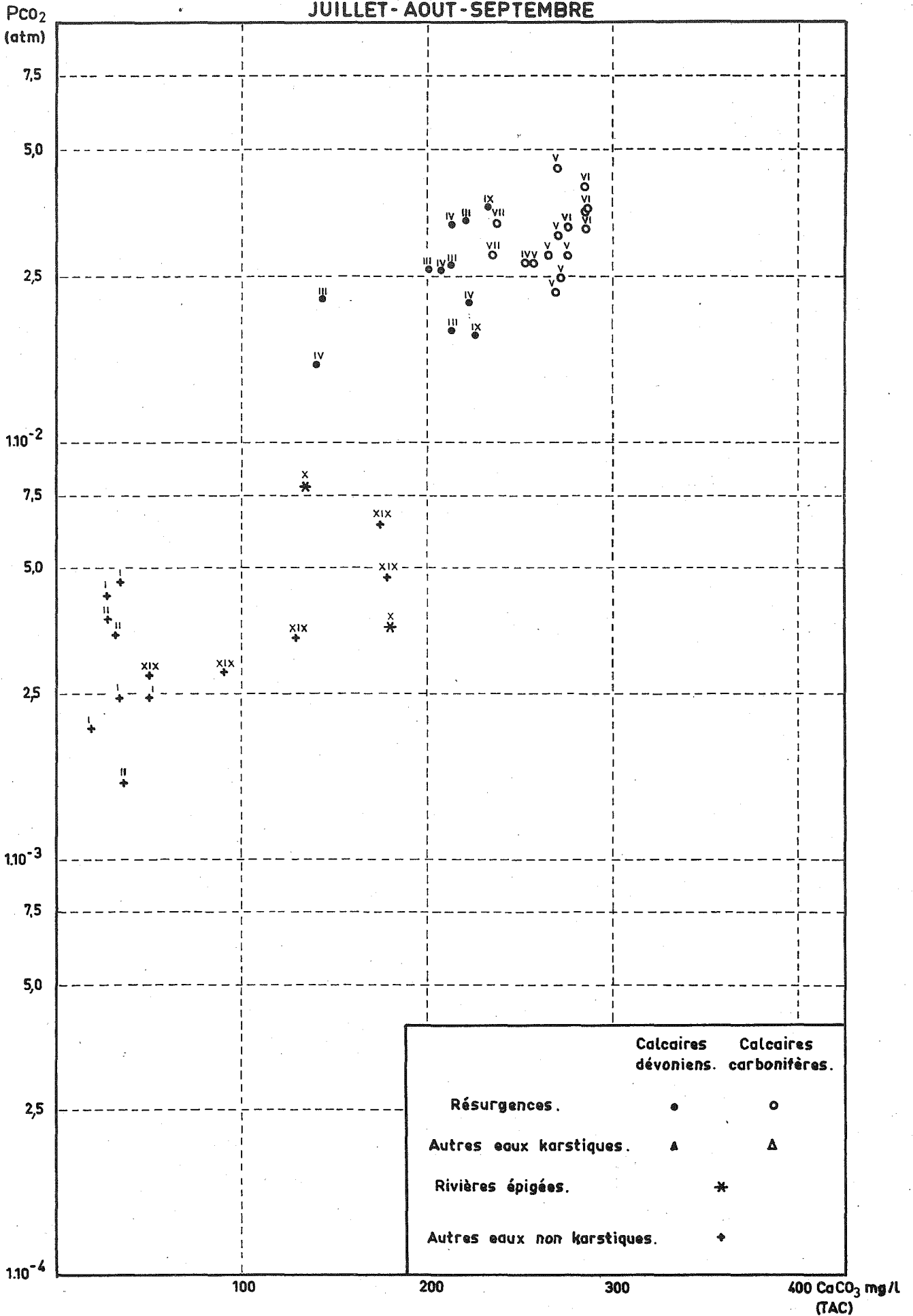
N° tableau	Lieu	Date	TAC	TH	P_{CO_2}
V	Le Trou Bleu à Chanxhe-Sprimont (Résurgence)	17- 9-64	271	323	$4,53.10^{-2}$
VI	Le Trou du Moulin à Combl.-au-Pont (Résurgence)	17- 9-64	285	327	$4,09.10^{-2}$
VI	Idem	22-10-64	280	320	$4,03.10^{-2}$
VI	Idem	15-11-64	282	324	$4,54.10^{-2}$
VII	Résurgence d'Embiérir à Poulseur	15-11-64	229	268	$4,19.10^{-2}$
IX	Résurgence à Goffontaine	29-10-64	227	264	$4,15.10^{-2}$
IX	Idem	19-11-64	185	239	$5,31.10^{-2}$
XX	Résurgence de Fond de Forêt	18-12-63	270	247	$5,46.10^{-2}$
XX	Idem	17-12-64	190	290	$5,04.10^{-2}$
XXIV	Ruisseau de la Préalée (source)	13-6-64		333	$4,14.10^{-2}$

Sur ces dix maxima, neuf se situent dans les mois de septembre à décembre, et un seul en un autre mois (juin).

Pour sept de ces maxima (ceux tirés des tableaux V à IX) nous avons un signe de leur signification saisonnière du fait qu'ils sont extraits de séries d'analyses portant sur 14 à 22 mois.

FIG. 53 : Eaux karstiques et non karstiques : P_{CO_2} et T.A.C. Avril, mai, juin.

JUILLET - AOÛT - SEPTEMBRE



Pour le dernier maximum du tableau (juin), nous manquons d'autres données; c'est une source située à la limite entre des calcaires tournaisiens et un colluvium de grès calcaireux qui les surmonte, et nous n'en avons pas suivi l'évolution saisonnière.

Tous les autres maxima ont été trouvés dans des résurgences.

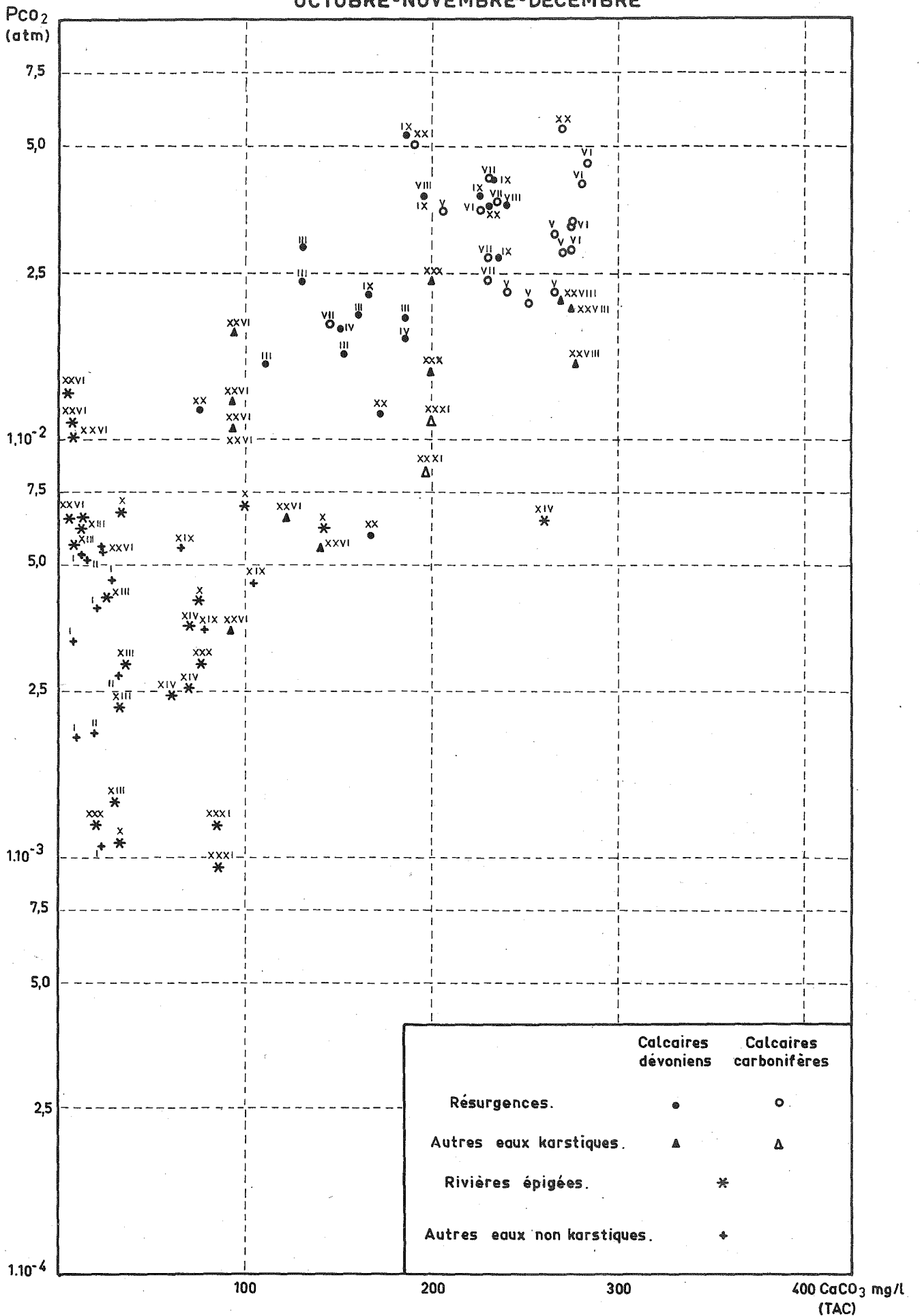
Si, au lieu de considérer l'étroite gamme des P_{CO_2} supérieures à 0,04 atm. on tient compte de toutes les pressions partielles supérieures à 0,02 ou 0,03 atm., on ne peut plus déceler de caractère saisonnier net, ces pressions partielles pouvant s'observer à tous moments de l'année dans certains cours d'eau souterrains.

D'autre part, les pressions partielles maxima reprises dans le tableau ci-dessus ne correspondent pas à des maxima absolus de teneur en bicarbonate de calcium.

Les maxima automnaux de la pression partielle de CO_2 , très probablement liés à l'activité végétale, sont donc dans le cadre de nos observations des maxima peu marqués d'une part, et, d'un autre côté, d'un effet non sensible sur la teneur en calcaire dissous.

Si l'on considère d'autre part les minima minimorum observés dans les pressions partielles de CO_2 (pressions partielles inférieures à 10^{-3} atm.; voir tableau ci-dessous) on constate que 7 des 8 échantillons concernés ont été prélevés entre janvier et juin, un seul datant d'un autre mois (octobre).

OCTOBRE-NOVEMBRE-DECEMBRE



P_{CO_2} minima : moins de 10^{-3} atm.

N° tableau	Lieu	Date	TAC	TH	P_{CO_2}
I	Ruiss. de Sècheval, amont du calcaire	8- 1-64	14	36	$3,07.10^{-4}$
XI	La Lomme à Eprave	20- 4-64	33	53	$8,69.10^{-4}$
XI	La Lomme, aval de Jemelle	20- 4-64	21	33	$6,03.10^{-4}$
XIII	L'Eau Noire, Adugeoir	3- 5-64	25	37	$8,25.10^{-4}$
XIX	Chantoir de Deigné	2- 2-64	16	40	$8,07.10^{-4}$
XXV	La Gervova, amont du calcaire	20- 6-64	46	56	$6,54.10^{-4}$
XXV	Idem	20- 6-64	48	56	$8,11.10^{-4}$
XXXI	L'Ourthe au Pont-de-Scay	27-10-63		110	$9,56.10^{-4}$

Les minima absolus de P_{CO_2} correspondent donc aux six premiers mois de l'année; ils ne² correspondent cependant, pas plus que les maxima, à des valeurs extrêmes de teneur en bicarbonate de calcium, bien que les analyses montrent (voir le tableau) des teneurs faibles.

On peut donc simplement conclure à une variation saisonnière de P_{CO_2} , décelée dans des conditions favorables seulement : celles² des teneurs extrêmes.

L'importance de l'influence des changements de temps dont il a été parlé dans la première section de ce chapitre est une des causes principales masquant les variations saisonnières.

FIG. 55 : Eaux karstiques et non karstiques : P_{CO_2} et T.A.C. Octobre, novembre, décembre.

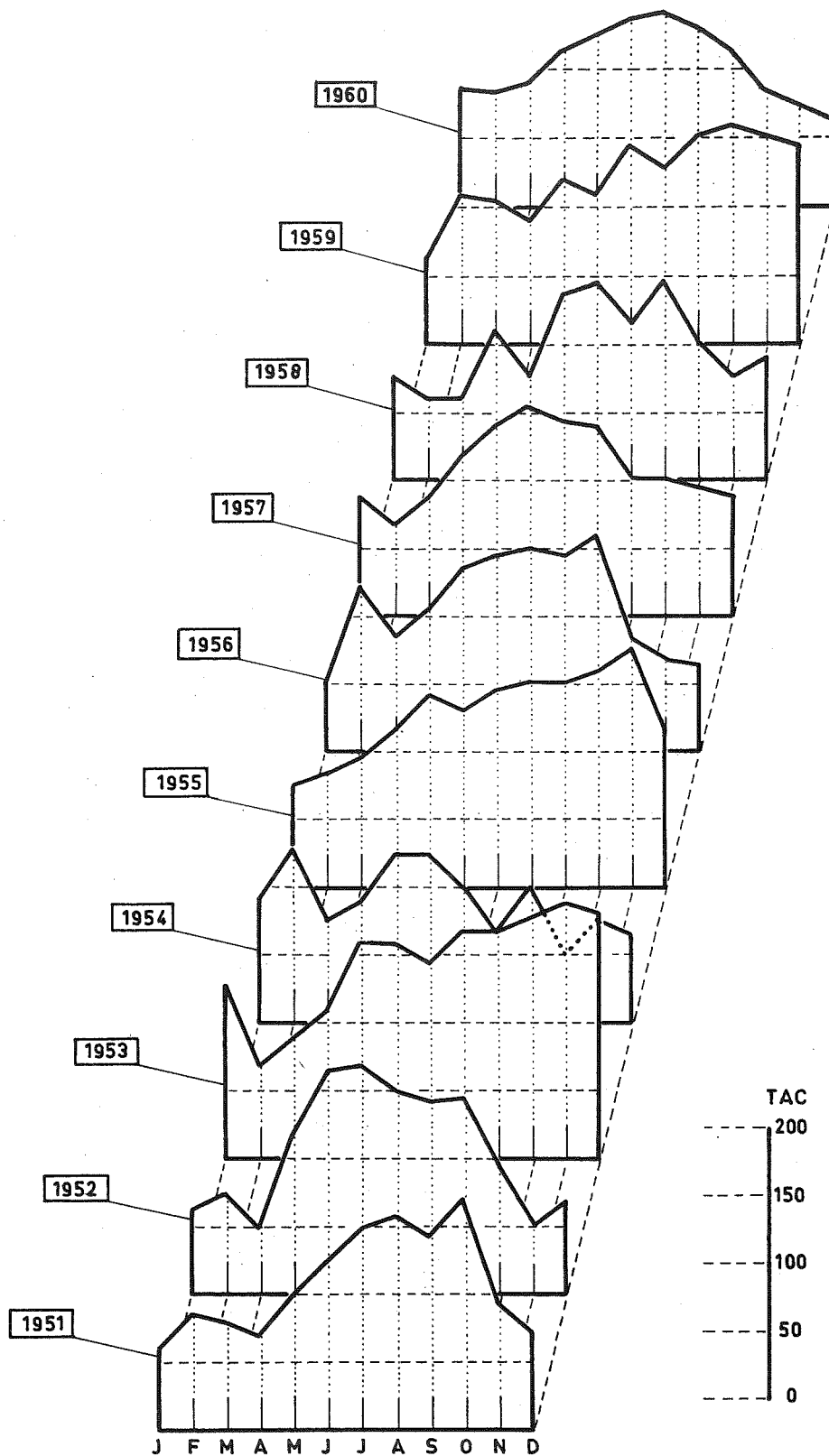


FIG. 56.

FIG. 56 : L'évolution, mois par mois, du T.A.C. (en mg CaCO₃/l) de la Meuse à Bressoux, de 1951 à 1960.

Certes la neige pourrait être cause de variations saisonnières dans les eaux. Ce phénomène ne se marque cependant ni sur les graphiques I à X en annexe (concernant les variations des caractères des eaux de dix points de prélèvement durant un an ou plus), ni sur les figures 52 à 55, ni sur aucun diagramme. La cause en est que l'effet de la fonte de la neige est, même en hiver, trop sporadique pour influencer visiblement une moyenne saisonnière.

Toutefois, avant de discuter ce point, et avant de pouvoir conclure quant aux variations saisonnières, il nous semble nécessaire d'éclairer le problème par la prise en considération de l'effluent principal de toute la région.

2. Variations dans l'effluent général : la Meuse.

On vient de voir que dans les ruisseaux et rivières les variations de courte durée, influencées par le temps (averses, neige, gel local ...) ont une telle ampleur qu'elles masquent complètement une éventuelle évolution saisonnière.

Afin d'éliminer le plus possible les influences météorologiques de courte durée - généralement d'autant plus localisées qu'elles sont importantes (orages) - il est bon de considérer les eaux après que des confluences successives aient assuré le mélange d'eaux ayant subi des variations locales et momentanées diverses. On s'assure le maximum de chance de retrouver une évolution générale dans la Meuse à Bressoux : elle a en effet reçu tous ses tributaires provenant de la région étudiée, ainsi d'ailleurs que d'autres.

La moyenne mensuelle des T.A.C. de la Meuse à Bressoux (1), de 1951 à 1960, est reportée sur la figure 56.

(1) *Chiffres obligamment communiqués par la Direction du Laboratoire d'analyses de la Centrale Electrique de Bressoux pour les dix années 1951-1960.*

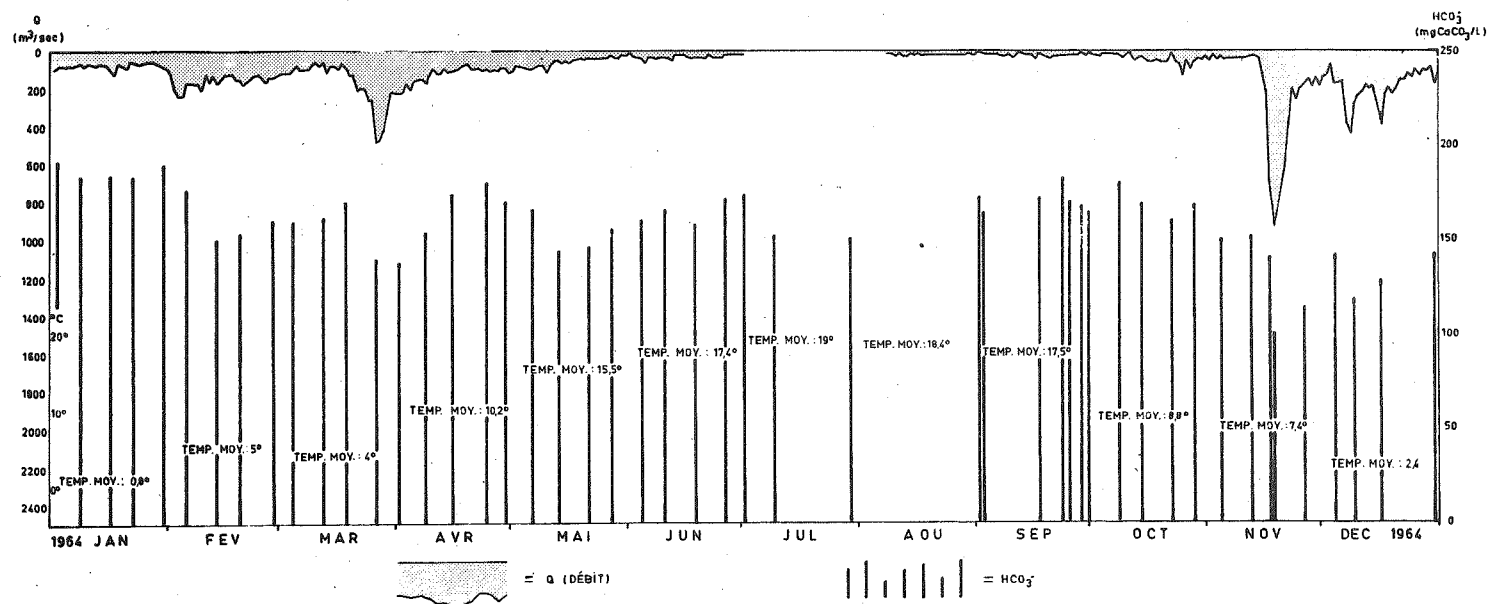


FIG. 57 : Débit (Q) - en grisé - et teneur en bicarbonates (T.A.C.) - lignes verticales - de la Meuse, aux Awirs, en 1964. On a indiqué en outre la température moyenne de chaque mois.

Sur les dix années considérées, les maxima annuels de ce graphique se répartissent ainsi, mois par mois :

DEC.	JAN.	FEV.	MARS	AVR.	MAI	JUIN	JUIL.	AOUT	SEP.	OCT.	NOV.
0	0	1	0	0	0	2	1	0	2	2	2

Durant les 6 mois de décembre à mai, il y a eu une seule fois un maximum annuel (février 1954). Les neuf autres maxima se localisent durant les mois de juin à novembre.

Une évolution annuelle se dessine donc clairement, bien que la "saison" des maxima soit étalée sur 6 mois.

C'est en vain que nous avons cherché une corrélation possible entre ces maxima et les minima de température. Si par contre on considère les débits, la corrélation apparaît immédiatement et clairement; deux écueils sont cependant à éviter : d'abord les crues ne représentent souvent que de brefs moments à l'échelle d'un mois; ensuite, la Meuse à Bressoux subit l'influence artificielle de grands barrages. C'est pourquoi, pour l'établissement d'un graphique montrant le T.A.C. en fonction du débit, nous avons considéré la Meuse en amont du Barrage des Awirs et nous avons reporté des T.A.C. et des débits réels et non des moyennes (1).

Nous avons reporté sur les figures 57 et 58 tous les T.A.C. observés au cours de deux années et les débits correspondants. On notera le parfait synchronisme des variations, surtout spectaculaires au moment des crues, aussi bien lors d'une année sèche (1964) que lors d'une année assez pluvieuse (1965).

(1) Chiffres dus à l'aimable obligeance de la Direction du Laboratoire d'analyses de la Centrale électrique des Awirs.

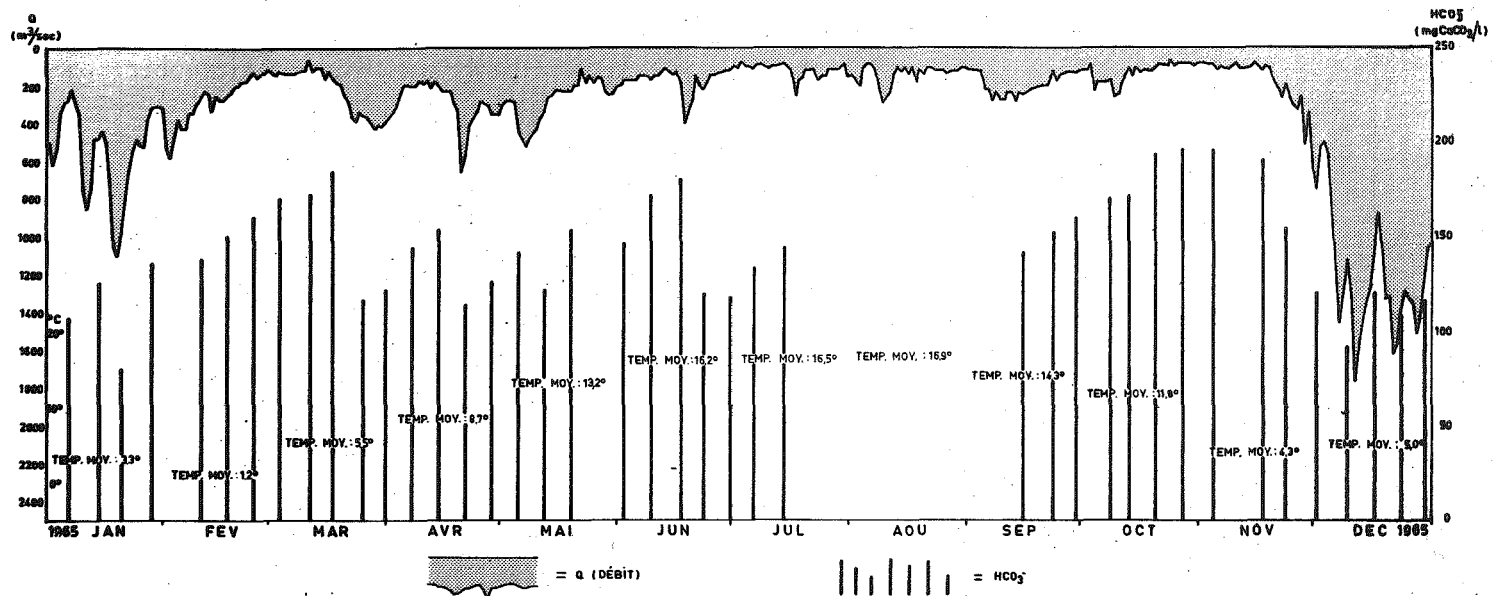


FIG. 58.

FIG. 58 : Débit (Q) - en grisé - et teneur en bicarbonates (T.A.C.) - lignes verticales - de la Meuse, aux Awirs, en 1965. On a indiqué en outre la température moyenne de chaque mois.

La relation est ainsi établie entre le débit et la teneur en bicarbonate. Elle peut être précisée : sur la figure 59, on voit que l'influence du débit sur le T.A.C. est très nette surtout pour les débits de 100 à 2000 m³/sec; pour les débits les plus faibles, le choix d'un diagramme semi-logarithmique montre que le T.A.C. est sensiblement constant, pour tout débit de moins de 100 m³/sec.

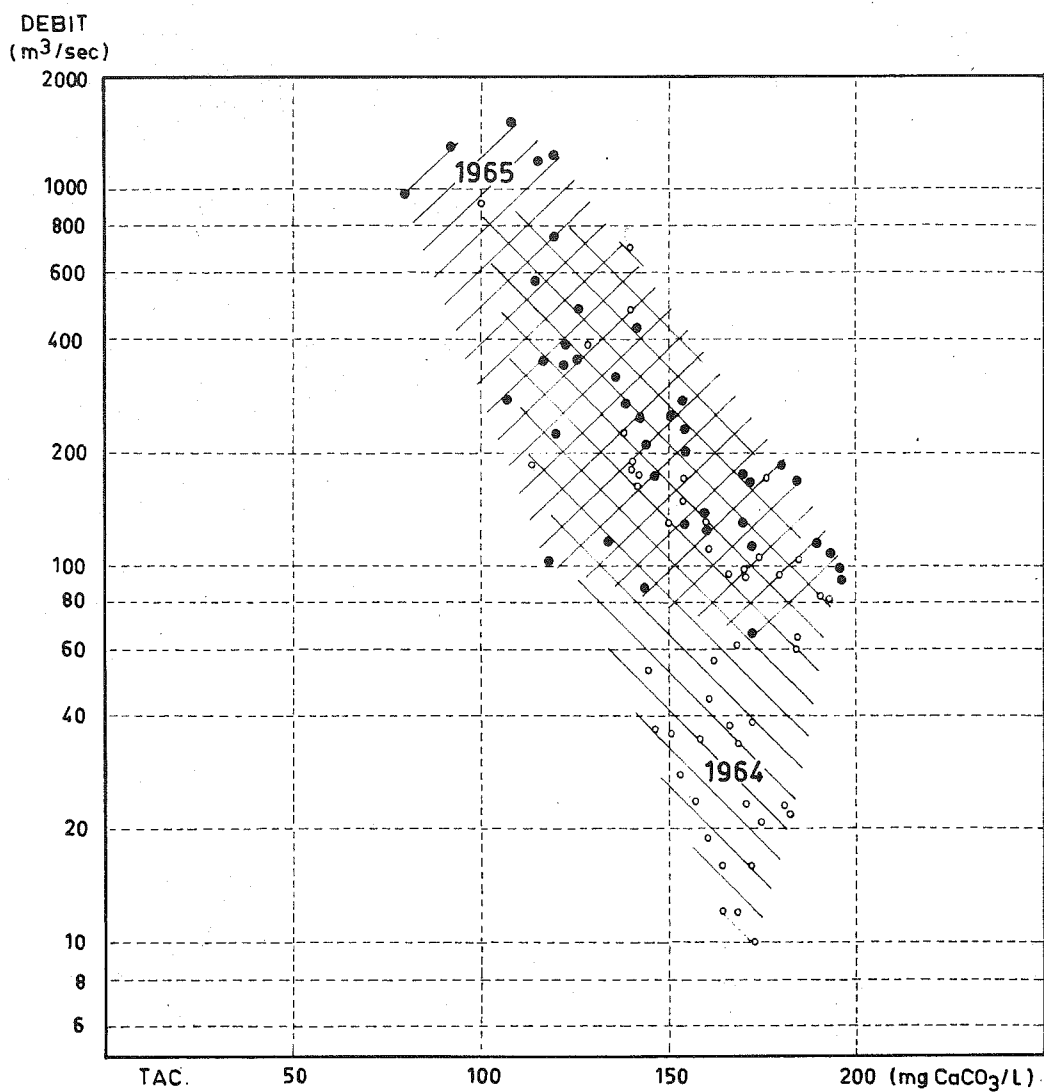


FIG. 59 : le T.A.C. de la Meuse aux Awirs, en fonction du débit. Années 1964 (cercles creux) et 1965 (points noirs).

Les données ainsi réunies nous indiquent d'abord que les variations saisonnières, masquées dans les petits cours d'eau mais nettes dans la Meuse, sont en relation avec le régime du fleuve; ce régime dépend de la répartition des précipitations mais aussi de celle de l'évapotranspiration et de celle des gains ou pertes que le fleuve reçoit ou subit des nappes souterraines.

C'est essentiellement la différence entre précipitations et déficit d'écoulement (dû surtout, à l'échelle de la Meuse, à l'évapotranspiration) qui régit le débit. L'évolution saisonnière des précipitations est très peu marquée dans notre région (voir, en annexe, les graphiques des précipitations journalières pour les 3 années de nos observations). L'évapotranspiration a au contraire une évolution saisonnière importante mais complexe : due en partie à la température (influence sur l'évaporation) et en partie à l'état de la végétation (influence sur la transpiration).

L'augmentation de la dureté des eaux va donc de pair avec l'augmentation de l'évapotranspiration et, de façon plus générale, avec l'augmentation du déficit d'écoulement.

Cette évolution connaît toutefois une limite, que montre la partie inférieure de la figure 59 : lorsque le déficit d'écoulement devient tel que la Meuse ne comporte presque plus d'eau de ruissellement, et qu'elle n'est presque plus alimentée que par l'eau des réserves aquifères souterraines, la dureté atteint un seuil : les eaux souterraines élaborées présentent en effet une dureté assez forte, et sont très probablement toujours saturées ou à peu près; une fois reprises par le fleuve, ces eaux se trouvent dans un courant dont le périmètre mouillé est très faible vis-à-vis de la section; l'eau ne peut plus alors exercer qu'une action dissolvante très minime, pratiquement négligeable : la dureté devient constante : elle est essentiellement la dureté acquise anté-

rieurement sous terre. La figure 59 nous indique que la valeur critique de cette dureté est de 150-180 mg/l, et qu'elle fut atteinte en 1964 à partir d'un seuil du débit de l'ordre de $80 \text{ m}^3/\text{sec}$.

Ce seuil pourrait varier légèrement d'une année à l'autre, selon qu'il est atteint du fait d'une augmentation de l'évaporation ou de la transpiration ou de l'infiltration : si ces trois phénomènes sont influencés par la température, le second l'est aussi, par exemple, par l'abondance du feuillage, le troisième par l'état du sol dû à des conditions météorologiques antérieures, etc... Les facteurs de la variation du déficit d'écoulement - et par là du débit du fleuve - sont donc très nombreux, et ont certaines relations d'interdépendance complexes; c'est là qu'il faut chercher la cause de l'importante variabilité de la période - juin à novembre - du maximum annuel de la teneur des eaux en calcaire dissous.

Dans l'ensemble cependant, l'évolution à l'échelle de l'année de la dureté de la Meuse, effluent général de la région, est essentiellement reliée (par une fonction inverse) à la quantité d'eau écoulée par unité de temps. C'est ce même facteur immédiat élémentaire que nous avons vu être à la base de la plupart des variations dans la dureté des eaux des petits cours d'eau, souterrains ou subaériens, des régions karstiques (voir section A du présent chapitre).

Les diagrammes 57 à 59 nous imposent cependant une autre conclusion : si les rivières et surtout les ruisseaux des régions karstiques nous ont montré des variations momentanées parfois très spectaculaires de teneur en calcaire dissous, la Meuse ne présente (durant les années 1964 et 1965) que des variations de teneur n'allant même pas du simple au triple en fonction inverse de débits allant du simple au centuple. Encore s'agit-il là de valeurs réelles, momentanées, que des moyennes "saisonnnières" émousseraient bien davantage : la figure 56 nous montre en effet que ce n'est que deux fois

(1952 et 1956) en dix ans que les variations de dureté moyenne mensuelle au cours d'une même année ont atteint ce rapport de 1 à 3.

3. Premières conclusions au sujet des variations saisonnières.

On connaît la polémique - encore ouverte et vive actuellement - engagée sur les influences climatiques sur la dissolution du calcaire : est-ce dans les régions chaudes ou dans les régions froides que la dissolution est la plus active?

Les essais en vue de comparer des régions de zones climatiques différentes se heurtent évidemment à de grandes difficultés : en particulier la quasi-impossibilité de trouver sous des climats bien différents des régions dont le type de calcaire, la structure, l'épaisseur de sol meuble, le relief, etc. soient similaires, et d'éliminer des variables les influences possibles de l'affectation anthropique du sol, etc...

De là, nous semble-t-il, l'intérêt et l'importance de l'étude, dans une même région, des variations saisonnières. Cette étude permet en effet - toutes proportions gardées, et avec les précautions qui s'imposent - d'examiner les comportements des eaux sous les conditions de température variables, dans un cadre géologique et géomorphologique invariable.

Il n'y a eu jusqu'ici, à notre connaissance, aucune recherche faite sur les variations saisonnières dans le but ainsi défini.

Si l'on recherche dans la littérature les données récentes sur les variations saisonnières des qualités des eaux des calcaires, on est limité aux quelques résultats suivants :

D.I. Smith et D.G. Mead (1962) notent dans les Mendip Hills (Angleterre) l'impossibilité de discerner avec certitude des variations saisonnières, aussi bien dans les eaux de concrétions que dans les eaux de résurgences (p. 206).

G.E. Groom et V.H. Williams (1965), dans une région toute proche de la précédente : le Sud du Pays de Galles, voient une augmentation de la dureté en été et la mettent en relation avec l'action d'acides organiques (p. 39); ils ne citent pas la relation plus que probable avec la diminution - pourtant constatée - de l'écoulement.

Toutefois les deux études les plus importantes ayant abordé ce sujet datent de 1966 et sont dues, l'une à A.F. Pitty, l'autre à I. Gams.

A.F. Pitty (1966), étudiant des eaux du Derbyshire (Angleterre), note que les variations d'un mois à l'autre sont difficiles à expliquer (p. 25); il cite des corrélations positives, d'autres négatives, et d'autres nulles, entre dureté et température, positives et négatives entre dureté et précipitations; il met l'accent sur l'influence probable d'actions microbiennes, produisant une grosse quantité de CO_2 au printemps, actions qui expliqueraient les variations mensuelles de deux des huit points de prélèvement étudiés (p.40).

I. Gams (1966) dans les karsts dinarique et alpin de Slovénie, observe un maximum de dureté en juin et un autre en automne, et y voit l'influence combinée des effets de température, de débit et de végétation. Il observe un minimum au printemps, qu'il met en relation avec les forts débits de cette saison.

I. Gams note toutefois, dans l'évolution saisonnière, comme nous l'avons fait dans les évolutions à court terme (voir ce chapitre, section A) que le minimum de dureté va de pair, du fait de l'augmentation des débits, avec un maximum de la quantité de calcaire dissous entraîné hors du bassin.

Enfin M. Verdeil, décrivant en 1967 les eaux de neuf résurgences des Pyrénées orientales, distingue une période d'agressivité des eaux de ces résurgences, de l'automne

au printemps, due surtout au froid et à la fonte des précipitations neigeuses et une période estivale de sursaturation.

Si, dans des régions méditerranéennes ou montagneuses, aux saisons très marquées, aussi bien dans les températures que dans la quantité ou la nature des précipitations, I. Gams et M. Verdeil aboutissent à des résultats divers mais biens définis, les auteurs britanniques, par contre (D.I. Smith et D.G. Mead, G.E. Groom et V.H. Williams, A.F. Pitty), s'en tiennent, en climat tempéré océanique, à constater que les variations saisonnières sont absentes, ou faibles et variables.

Nos propres observations nous montrent également le peu d'importance des saisons en tant que telles sous nos climats : les P_{CO_2} les plus fortes s'observent en automne, mais il s'agit d'un maximum peu marqué, et incapable de provoquer un net maximum dans la teneur en calcaire dissous; il faut, pour déceler une évolution saisonnière nette, considérer un grand cours d'eau (en l'occurrence, la Meuse); encore les variations de teneur en bicarbonates sont-elles directement liées aux variations du débit : les débits les plus faibles correspondent aux maxima de dureté de l'eau, mais les débits les plus forts correspondent à des enlèvements de matière dissoute beaucoup plus importants (de l'ordre de cinquante fois plus) (1).

Dans la région étudiée, l'amplitude des températures mensuelles moyennes est comprise entre 15 et 20°C. L'influence directe de ce rythme annuel est, aussi bien dans le fleuve que dans les moindres ruisselets, absolument imperceptible, alors qu'une amplitude de 18° fait varier du simple au double le coefficient de dissolution du CO_2 dans l'eau et

(1) Contrairement à l'opinion généralement reçue, et reprise, par exemple, par J. Tricart (1965) : "Le "trafic" est relativement régulier, car les concentrations sont plus fortes en périodes de basses eaux et moindres en période de crue, ce qui égalise jusqu'à un certain point les tonnages kilométriques".

du simple au triple, en sens inverse, les vitesses de réaction. Nos analyses montrent que ces variations sont, dans la Meuse, négligeables devant l'effet des variations de débit ; dans les petits cours d'eau étudiés, on a vu les effets parfois spectaculaires des changements de temps, et même de certains types de temps stables : c'est là qu'est le moteur des changements observés dans l'enlèvement et le transport du calcaire dissous.

C. VARIATIONS CIRCADIENNES.

1. La course du soleil; recherche d'un rythme biologique.

Le réchauffement diurne et le refroidissement nocturne des eaux superficielles entraînent la diminution puis la hausse du coefficient de dissolution du CO_2 ; l'effet du jour et de la nuit sur les plantes chlorophylliennes joue dans le même sens, le CO_2 étant absorbé par elles pendant le jour seulement (cet effet est probablement, là où les plantes sont abondantes et actives, beaucoup plus fort que l'effet physique de la température sur le coefficient de dissolution : voir les chiffres avancés par R. Bouillenne, 1946, p. 632 p. ex.). Un tel rythme diurne a été observé, par exemple, par L. Collet (1925) dans les lacs suisses, par divers auteurs dont F. Ottmann (1959) dans les estuaires, etc... Chaque fois, c'est l'évolution des gaz dissous, et en particulier de O_2 et CO_2 , qui est décelée. Mais une variation de la teneur en CO_2 peut retentir sur la dissolution, et le fait de ne pas tenir compte de cette variation est dès lors susceptible de fausser l'interprétation d'analyses faites à des moments différents de la journée.

Nous avons fait de nombreuses séries d'analyses consécutives, par temps stable (voir, par exemple, les séries XXI, 1 à 17, XXII, 1 à 17, XXIII, 1 à 17, XXV, 1 à 16, IL, 1 à 6 et 7 à 9, L, 1 à 7 et 8 à 11, LI, 1 à 6 et 8 à 14...).(2)

Tous ces tableaux montrent clairement que, à la précision à laquelle les analyses ont été effectuées (1), il n'y a pas de cycle journalier dans les cours d'eau étudiés; ceux-ci en effet sont dans des conditions très différentes des masses d'eau calmes où les variations diurnes ont été mises

(1) $\text{pH} = + 0,07$ unité; T.A.C. et dureté : ± 4 mg CaCO_3/l (voir chapitre II).

(2) Séries d'analyses successives en un même point, faites pendant 24 ou 48 heures consécutives.

en évidence par d'autres chercheurs : la cause en est dans le renouvellement de l'eau à un rythme assez rapide et dans le fait que l'eau, en s'écoulant, change de milieu (soleil, ombre, associations végétales, substratum acide ou alcalin...).

Une diminution de la dureté de certains ruisseaux à la fin de la nuit a été décrite et expliquée plus haut (début de ce chapitre, section A); le phénomène des condensations occultes est connu; au surplus il s'agit d'une variation très faible, de l'ordre de 3% de la dureté.

2. Les gels et dégels journaliers.

L'alternance de gels et dégels provoque une variation concomitante de la concentration en sels dans l'eau; l'étude de ce phénomène a été présentée dans la section A de ce chapitre dans le cadre des variations en relation avec les types de temps. Il n'est pas rare que l'alternance soit journalière, mais à une échelle généralement modeste : léger gel nocturne, léger dégel diurne.

Ce rythme est évidemment beaucoup plus aisément perceptible en montagne, où nous l'avons déjà signalé (C. Ek, 1964 et 1966). Il est toutefois décelable en Belgique aussi, dans des conditions favorables : le gel d'une petite partie de l'eau d'un ruisseau provoque une certaine concentration de l'eau résiduelle (an. LVI, 4 et I, 6; an. LVI, 6 et XX, 3; an. LVI, 7-8 et XIX, 2); ces séries de mesures ont été faites le matin, alors que de la glace subsistait à ras de l'eau. Au cours de la journée, la fonte progressive de la glace, bien que n'affectant le débit que de façon imperceptible, dilue au contraire la solution, comme le montre par exemple le tableau suivant (extrait du tableau IL en annexe) :

Chantoir de Grandchamps, le 16 février 1964.

<u>Heure</u>	<u>Temp.</u>	<u>Dureté (1)</u>
6.30'	1°4	71
8.30'	1°6	64
14.30'	5°4	62
16.30'	5°8	60

(1) mg CaCO₃/l

L'effet de la fonte de la glace est, on le voit, faible mais aisément perceptible au cours de la journée.

Conclusions de l'étude des variations dans le temps de la composition chimique des eaux

1° - On vient de voir que les variations dues aux rythmes journaliers sont très modestes. Les effets du rythme biologique (consommation diurne du CO₂ par les plantes) n'ont pas pu être perçus dans les eaux courantes. Les effets thermiques (condensations occultes) donnent des variations de dureté, mais nous n'avons décelé que des différences de l'ordre de 3% au maximum. Les gels et dégels journaliers ont également des effets perceptibles mais très faibles.

Le rythme circadien nous semble donc, en Belgique, de peu d'importance au point de vue de la dissolution des calcaires.

2° - Par contre, l'influence des conditions météorologiques et de leurs variations est grande.

La sécheresse se marque par une augmentation de dureté qui est parfois, dans des ruisseaux, perceptible à 48 heures d'intervalle.

Il était très bien connu que la pluie, en diluant les eaux courantes, diminue leur dureté. Mais nous avons montré que, malgré cela, et contrairement à ce qu'en dit J. Tricart (1965), la quantité de calcaire transportée à la suite des pluies est beaucoup plus importante qu'en période de sécheresse.

Les orages provoquent des transports de matières dissoutes encore plus importants. Dans les deux cas étudiés par nous avec le plus de détail, un orage violent a provoqué dans des ruisseaux le départ de 500 à 1000 fois plus de calcaire (sur les 24 heures qui l'ont suivi) qu'une journée pluvieuse ordinaire. La cause de ce résultat spectaculaire est essentiellement dans l'augmentation du débit mais aussi peut-être dans la baisse du pH au cours de l'orage; une autre cause, par endroits, du transport d'une grande quantité de matières dissoutes, réside dans le fait que le niveau des réserves aquifères remonte et qu'une partie des eaux écoulées s'est mélangée avec des eaux déjà dures de ces réserves.

La fonte de la glace dans les cours d'eau n'amène pas d'agressivité notable de l'eau vis-à-vis des calcaires. Les considérations théoriques qu'on a souvent avancées en cette matière, s'avèrent n'avoir guère de conséquences pratiques, en Belgique du moins.

La fonte des neiges est plus efficace à cet égard, sans avoir toutefois d'effets aussi spectaculaires que la littérature le faisait espérer.

3° - La qualité des eaux ne présente pas de variations saisonnières importantes : celles-ci sont masquées par des variations plus rapides et importantes dues aux change-

ments de temps. C'est dans l'effluent général de la région, la Meuse, qu'on peut le mieux observer les effets des saisons. Les maxima de dureté apparaissent durant les six derniers mois de l'année : durant la période de maigres.

Dans les petits cours d'eau, les variations à court terme sont trop importantes en général pour laisser perceptibles de minimes variations saisonnières. Aux résurgences importantes, toutefois, il apparaît que le CO_2 est le plus abondant dans l'eau en automne, tandis que les valeurs minima s'observent surtout dans la première moitié de l'année. Cela n'est pas seulement en relation avec le cycle biologique annuel mais aussi, pensons-nous, avec les débits : en période de hautes eaux, les eaux ont, par unité de volume, une moins grande surface de contact avec l'air des conduits souterrains, d'où une vitesse moindre de dissolution du CO_2 . De toute façon, nous n'avons pas pu déceler une influence de cette variation saisonnière des teneurs de l'eau en CO_2 sur la dissolution des calcaires.

4° - D'une façon générale, il ressort de notre étude que l'influence des variations saisonnières de la température sur la composition de l'eau est absolument négligeable devant les autres facteurs entrant en jeu. Pourtant l'amplitude entre les moyennes mensuelles est de 15 à 18°C, et bien des auteurs (en particulier J. Corbel) ont mis l'accent sur l'importance que devait avoir sur la dissolution des calcaires le fait que le coefficient de dissolution du CO_2 dans l'eau double entre 18 et 0°C. En fait, deux facteurs importants régissent, en Belgique, la concentration du calcaire dissous d'une part, et la quantité totale de calcaire dissous transporté, d'autre part. D'abord, la dureté est fonction inverse du débit. Le fait était connu, mais nous voyons dans la relation qui lie les variations de la dureté au régime (des cours d'eau et des écoulements divers) la relation principale - et de très loin -, et nous pensons que la plupart

des autres relations, si souvent évoquées, sont, au point de vue quantitatif, presque négligeables devant celle-là. Ensuite, et contrairement à ce qui a été affirmé, la quantité totale de calcaire dissous dans l'eau varie - très fortement - en fonction directe des débits.

Nous limitons bien entendu la portée de ces conclusions aux eaux courantes des terrains paléozoïques de la Belgique.

+

+

+

C H A P I T R E V I

S Y N T H E S E

"Un vaste champ de recherches est ouvert à qui voudrait entreprendre une étude chimique détaillée de nos rivières souterraines."

E. Rahir et J. Du Fief (1901)

S O M M A I R E

=====

1. Caractère seulement indicatif dans le cadre de cette étude des courbes d'équilibre expérimentales de laboratoire.
2. Forte concentration de gaz carbonique d'origine biologique sous le sol et effet de ce CO_2 sur la dureté des eaux en terrain calcaire.
3. Grande activité des petits cours d'eau, passivité des grands cours d'eau.
4. Importance de la loi de Nernst dans nos régions.
5. Conséquence : la non applicabilité actuellement, dans le champ de nos investigations, de la théorie de la corrosion par mélanges d'eaux.
6. Effets du régime des cours d'eau et de la température sur la dissolution du CO_2 .
7. Les conditions météorologiques influent à chaque moment sur la géochimie des eaux.
8. Influences de la lithologie sur la composition des eaux avant leur contact avec le calcaire et durant ce contact.
9. Inapplicabilité dans le champ de nos recherches - et, dans une large mesure, inapplicabilité générale dans l'état actuel de nos connaissances - de la formule de Corbel pour un bilan de l'érosion.
10. Extension géographique de la portée des conclusions.

1. Pour les eaux dures, essentiellement calcareuses, des formations carbonatées paléozoïques de la Belgique, toutes les courbes d'équilibre expérimentales (de laboratoire) existantes ne peuvent avoir qu'un caractère indicatif et un intérêt de comparaison.
-

Les calcaires et les dolomies paléozoïques occupent en Belgique - souvent sous une mince couverture quaternaire ou des placages tertiaires très discontinus - une superficie de 1600 Km².

Sur toute cette étendue, les eaux sont essentiellement calcareuses (bicarbonates de calcium et, toujours à moindre titre, de magnésium), et présentent des teneurs très généralement comprises entre 150 et 330 mg/l.

Indépendamment de ses conclusions, cette étude apporte d'abord, par quelque 700 analyses rapportées en annexe, une première connaissance quantitative précise et étendue des eaux des calcaires paléozoïques de la Belgique, et de leur évolution dans l'espace et dans le temps.

La présence de nombreuses autres substances dans les eaux - en teneurs généralement beaucoup plus faibles - n'altère ni la précision des analyses ni la signification que nous avons donnée aux mesures et aux variations des teneurs en bicarbonates de calcium et de magnésium (1). Mais la présence de ces substances nous fonde à n'accorder qu'un caractère indicatif, pour notre usage, aux courbes d'équilibre établies en laboratoire. Il est presque certain que la même réserve devrait être faite sur l'utilisation de ces courbes dans tous les travaux récents qui les reproduisent.

(1) Les apports anthropiques, auxquels une attention particulière a été portée, sont aisés à déceler; quand ils sont en quantité faible, ils n'ont pas d'action sur la solubilité des carbonates; de très nombreux points de prélèvement ont été choisis précisément en fonction de la certitude de l'absence de tels apports.

2. Les fortes concentrations en CO_2 observées dans les eaux des calcaires (CO_2 mis en oeuvre pour la dissolution) proviennent de l'activité biologique de la végétation et des organismes contenus dans le sol. Cette activité provoque finalement de fortes teneurs en CO_2 sous le sol.
-

La teneur en gaz carbonique des eaux analysées correspond généralement à des pressions partielles (dans un air qui serait en équilibre avec l'eau) comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} atm (dans l'air atmosphérique, la pression partielle du CO_2 est en moyenne de $3 \cdot 10^{-4}$ atm environ).

Sur plus de 300 données concernant le CO_2 , il n'y en a que 8 qui montrent des pressions inférieures à 10^{-3} atm. Ceci montre, non seulement qu'on ne peut attribuer au CO_2 de l'atmosphère libre la dissolution du calcaire, mais même que cette source - en elle-même - est pratiquement négligeable au point de vue de la dissolution dans nos régions. C'est donc dans le CO_2 d'origine biologique qu'il faut chercher l'agent de la mise en solution. L'action d'autres acides (humiques en particulier) ne peut être négligée; nous n'en avons pas fait l'étude, mais un travail récent de R. Delbrouck (1965) montre que leur action est apparemment beaucoup moindre que celle du CO_2 mais non nulle (1).

D'autre part, les teneurs en CO_2 les plus fortes s'observent non pas, comme on pourrait s'y attendre, dans les eaux qui sourdent aux fissures des plafonds des grottes mais bien dans les eaux de certaines résurgences, généralement dans le Calcaire Carbonifère : il y a donc une accumulation du CO_2 en profondeur, non dans le sol proprement dit, mais sous celui-ci.

(1) Nous sommes très conscients de la lacune que constitue le fait de n'avoir considéré qu'à travers la littérature le rôle des acides organiques; mais l'étude de R. Delbrouck en particulier est très convaincante. Quant aux acides sulfuriques et nitriques, nous avons montré le caractère très local du premier et l'action très faible et épisodique du second. L'importance prépondérante et énorme du gaz carbonique justifie, croyons-nous, que nous lui ayons consacré tous nos efforts.

3. Au point de vue de la cinétique géochimique, il faut distinguer trois grands types d'eau, que l'on peut appeler : eaux d'infiltrations, petits cours d'eau, grandes rivières (allogènes). Le second type est actuellement le plus actif sur la morphologie karstique. Le rapport entre le périmètre mouillé et la section a une importance primordiale dans l'évolution du chimisme des cours d'eaux étudiés.

Il faut distinguer, dans le cadre de la présente étude, trois grandes catégories d'eaux, correspondant à trois échelles différentes.

Les eaux d'infiltration, progressant dans d'étroites fissures (souvent capillaires), stillant ou suintant aux parois des grottes, sont celles qui, sur la plus courte distance - généralement de l'ordre de la dizaine de mètres - atteignent les duretés les plus fortes (200 à 320 mg/l).

Elles représentent un milieu extrêmement actif, mais dont le débit total est infime.

A l'autre bout de l'échelle, les grandes rivières présentent une évolution très faible, souvent quasi nulle, à la traversée des terrains calcaires. Du fait du matelas d'alluvions et du faible contact avec la roche par rapport au débit, elles représentent dans notre région, au point de vue de la dissolution des calcaires, un milieu presque inerte (30 à 100 mg/l).

Entre ces extrêmes, les petits cours d'eau : ruisseaux et petites rivières, représentent un milieu à la fois très dynamique et d'un débit notable par unité de surface de terrain. Les modalités de leur attaque du calcaire ont été décrites en détail; il faut souligner surtout la grande vitesse de la mise en solution sur les premiers décamètres ou hectomètres du parcours sur calcaire.

Cette rapidité est encore beaucoup plus grande pour les petits cours d'eau souterrains que pour les ruisseaux épiqués; pourtant ces derniers ont un contact assez intime avec l'atmosphère du sol, alors que les eaux souterraines n'ont plus de contact avec la rhizosphère et le monde végétal en général.

Ceci confirme (cfr § 2) que des quantités importantes de CO_2 passent rapidement du sol au sous-sol où elles sont disponibles pour l'attaque des carbonates.

Enfin, la dureté varie très généralement (toutes autres conditions étant égales) en fonction inverse du débit, aussi bien quand l'on considère un cours d'eau à plusieurs moments que quand l'on examine à un même moment des cours d'eau différents dans un cadre géologique analogue.

La cause en est dans le degré d'intimité du contact entre l'eau et la roche et entre l'eau et le sol (rapport entre le périmètre mouillé et la section).

4. La loi de Nernst sur les vitesses de réaction domine toute la cinétique de l'attaque des calcaires. Elle explique que l'équilibre chimique soit très rarement atteint dans les solutions étudiées. Elle réclame une expression idoine (différentielle) de l'intensité de la dissolution.

Le caractère asymptotique de la vitesse d'attaque du calcaire n'est que l'expression naturelle de la loi de Nernst : au fur et à mesure que diminue le déséquilibre, la réaction ralentit. Ce ralentissement est très remarquable : ainsi de nombreuses analyses d'une petite et courte rivière souterraine (dans la grotte de Remouchamps) montrent que sur

les quelque 500 derniers mètres de son parcours, l'évolution du pH et de la dureté est absolument nulle, quel que soit le débit.

La grande variation de la vitesse de dissolution doit faire rejeter pour les eaux ici étudiées toute expression de la dissolution en mg/l/km parfois employée pour comparer des rivières différentes : que l'évolution de la dureté ne soit pas une fonction linéaire de la distance nous semble un fait primordial; il faut donc situer chaque fois les limites entre lesquelles ce chiffre est établi, et préciser que la dissolution est exprimée en mg/l sur le premier (ou sur le n^{ième}) kilomètre parcouru en terrain calcaire.

5. Les changements des conditions du milieu étant rapides devant les vitesses de réaction, les eaux sont soumises à la nécessité de réajustements incessants de la vitesse et même du sens des réactions. Ceci, joint aux effets de la loi de Nernst lorsqu'on approche l'équilibre, rend pratiquement impossible à l'époque actuelle, dans les eaux étudiées, la corrosion par mélange (découverte par A. Bögli).
-

La sursaturation observée à certaines résurgences n'est le plus souvent pas à proprement parler un "état", mais bien une phase de transition résultant de ce que malgré l'évasion d'une partie du CO₂ libre, le calcaire ne s'est pas encore précipité; il le fait plus loin comme ne témoignent les dépôts de travertin actuel. Ce n'est là qu'un aspect des nombreux réajustements auxquels les eaux sont assujetties lors de leur passage en terrain calcaire et particulièrement sous terre : elles passent d'un milieu à un autre, plus riche ou moins riche en CO₂, souvent avant d'avoir eu le temps de se

mettre en équilibre avec le milieu précédent. Certes, à chaque changement de P_{CO_2} dans la phase gazeuse surincombante, l'eau réagit et le CO_2 début de la réaction est parfois rapide; mais la vitesse de réaction décroît rapidement avant que l'équilibre soit réellement atteint; dans certains cas, la phase gazeuse disparaît (voûte mouillante) et l'eau consomme son CO_2 libre jusqu'à équilibre, qui doit être réajusté ensuite en fonction de la nouvelle P_{CO_2} qui s'exerce sur l'eau à la sortie du passage sans air.

Ceci appelle certaines réserves sur la très intéressante théorie de A. Bögli sur la corrosion par mélange d'eaux (1964, a et b).

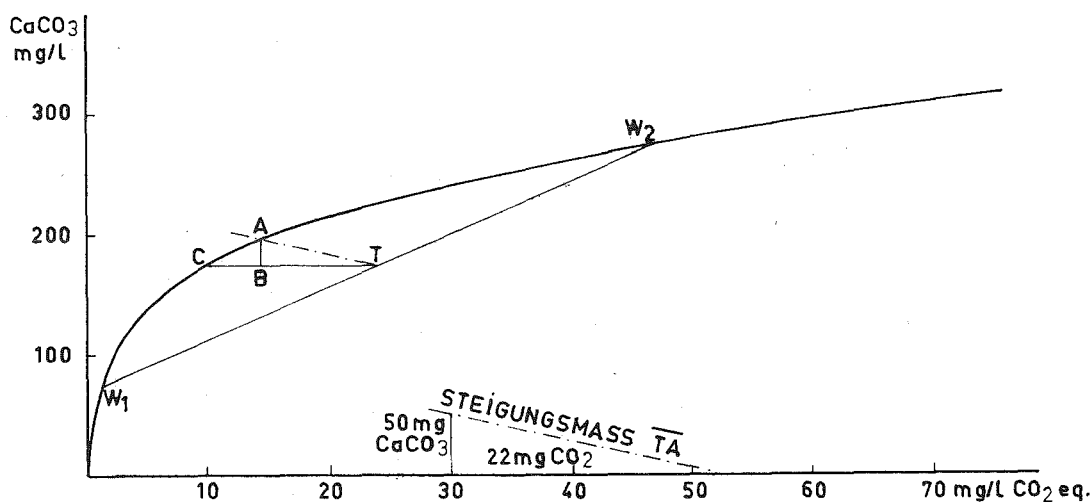


FIG. 60 : Résultat du mélange de deux eaux (W_1 et W_2) saturées. D'après A. Bögli, 1964.

A. Bögli a montré que le mélange de deux eaux (W_1 et W_2 , fig. 60) toutes deux saturées en bicarbonate de calcium par rapport à leur contenu en CO_2 , mais à des teneurs différentes, donne une eau agressive vis-à-vis du calcaire (T); cette eau peut donc dissoudre une nouvelle quantité de carbo-

nate, et le mélange passera d'un contenu (C) à une teneur plus élevée (A) (1).

La découverte de Bögli permet d'expliquer des processus de dissolution là où on n'eût jusqu'ici pu les soupçonner : partout où se mélangent des eaux saturées.

Dans la région ici étudiée, toutefois, la grande variabilité des conditions fait que les eaux peuvent rarement atteindre et conserver quelque temps un réel équilibre; des réajustements sont sans cesse nécessaires, et nous avons cherché en vain - bien qu'opiniâtement - un seul exemple concret du mélange de deux eaux en équilibre. Il est donc certain que la corrosion par mélange des eaux définie par Bögli, si elle peut parfois se présenter, n'a en tout cas actuellement aucun effet notable sur le chimisme des eaux étudiées et partant sur la morphologie du karst concerné.

Toutefois, il faut rappeler que notre étude ne concerne pas les eaux situées dans la profondeur de l'aquifère. Il est très possible et plausible que le processus imaginé par Bögli fonctionne dans la zone complètement noyée; mais là, les circulations sont souvent très lentes, et doit l'être aussi la corrosion par mélange.

(1) Ce diagramme tient compte de ce que le CO_2 libre en excès (CT) sera en partie consommé par la dissolution du calcaire (BT) et en partie conservé (BC) comme CO_2 équilibrant la nouvelle concentration de la solution.

6. La dureté et la quantité totale de calcaire transportée par les cours d'eau sont essentiellement dépendantes du régime. La température elle-même, en tant que facteur physique influençant la solubilité du gaz carbonique et celle des sels étudiés et les vitesses de réaction a un rôle absolument effacé.
-

Une évolution saisonnière dans la teneur en bicarbonate, en calcium et en magnésium, n'apparaît nettement que dans le collecteur principal que constitue la Meuse. Encore cette évolution est-elle, à l'échelle de l'année, rigoureusement fonction du débit; et comme la dureté varie à peu près du simple au double en sens inverse du débit qui varie du simple au centuple, on voit que la dissolution est incomparablement plus forte en temps de crue qu'en temps normal (contrairement à l'opinion de J. Tricart, 1965).

Dans les cours d'eau moins importants, y compris les principales rivières affluentes de la Meuse, le cycle annuel est beaucoup moins visible, car les fortes variations de débit occasionnées par chaque période pluvieuse, ou même chaque orage, prennent le pas sur l'évolution saisonnière et la masquent.

La température n'a par elle-même aucune influence notable sur l'évolution de la teneur en sels dissous. Or, c'est actuellement une des questions les plus importantes de la karstologie de savoir quels sont les climats les plus favorables à la dissolution des calcaires et ce problème est souvent posé sous la forme de l'alternative : chaud ou froid ? Les comparaisons de pays à pays sont en fait presque impossibles, du fait des disparités de la nature lithologique des bassins, de la couverture végétale, du relief, de l'écoulement, etc... C'est pourquoi nous avons voulu comparer dans une même région (la région où affleurent en Belgique les calcaires paléozoïques)

les mois d'hiver aux mois d'été; l'amplitude de quelque 18° entre le mois le plus froid et le mois le plus chaud correspond à une variation du coefficient de dissolution du simple au double, et à une variation théorique de la vitesse de dissolution de l'ordre du simple au triple.

Les résultats des mesures nous permettent de conclure que ces facteurs sont tout à fait négligeables devant les effets directs des précipitations et du régime des cours d'eau. Par contre, la température a évidemment un certain effet indirect sur le régime en réglant l'évaporation.

7. Les types de temps et aussi la façon (progressive ou soudaine) dont se produisent les changements de temps ont des effets directs considérables sur la dureté et sur la quantité de calcaire dissous transporté par unité de temps.
-

Une sécheresse continue entraîne une augmentation progressive asymptotique de la dureté; l'affaiblissement du débit induit une diminution de la quantité totale de calcaire dissous transporté, mais cette diminution est plus lente que l'affaiblissement du débit.

La pluie, tout en diminuant la dureté, augmente la quantité de calcaire transporté; après un certain temps, le débordement de la nappe aquifère amène des eaux plus dures dans les artères de drainage et, pratiquement, stabilise ou tend à stabiliser la dureté. Pourtant, c'est généralement au début des pluies que la teneur en CO_2 augmente dans les cours d'eau, mais cela n'a pas d'effet visible sur la mise en solution dans la région étudiée.

Les orages provoquent une augmentation parfois extraordinaire de la quantité de calcaire dissous; de plus, l'entraînement du CO_2 accumulé sub-superficiellement amène ce gaz dans des cavités où une partie doit probablement, du fait de sa très forte teneur dans l'eau, s'évader dans des poches d'air en fonction de la loi de Henry; c'est là une mise en réserve d'un gaz carbonique ultérieurement disponible, lorsque la même loi jouera dans l'autre sens; enfin, les eaux d'orage poussent à un moment devant elles les eaux accumulées dans des cavités-réservoirs (nos analyses nous l'ont prouvé) et entraînent ainsi des matières dissoutes au cours d'un long séjour de l'eau dans ces réservoirs, eau remplacée par des apports frais susceptibles d'une plus grande agressivité.

Le gel concentre les solutions, le dégel les dilue; mais si une trop forte concentration provoque la précipitation, la réaction n'est pas immédiatement réversible (cf. C. Ek, 1964, et C. Ek et A. Pissart, 1965).

La neige n'a chez nous qu'une influence très modeste, et variable.

8. Des différences lithologiques assez modestes ont un retentissement considérable sur le chimisme des eaux : quelques pourcents de carbonates dans les "Psammites du Condroz" suffisent à rendre très dures les eaux avant même qu'elles n'atteignent le Calcaire Carbonifère. L'abondance des crinoïdes dans le Tournaisien facilite la saturation des eaux qui le traversent. Ainsi s'individualisent deux types d'eaux alimentant les formations calcaires : eaux "ardennaises", eaux "condrusiennes" et deux types d'eau karstiques : eaux des calcaires dévoniens, eaux des calcaires dinantiens.

A l'exception des grands cours d'eau (allogènes, et dont nous avons montré l'inertie vis-à-vis des carbonates), les

cours d'eau qui traversent les calcaires paléozoïques viennent surtout d'Ardenne et du Condroz. Les formations ardennaises qui entourent et dominent la bande de calcaires dévoniens sont essentiellement arénacées et pélitiques; les formations de Calcaire Carbonifère sont, elles, très généralement entourées par des formations surtout arénacées. Or l'Ardenne fournit des eaux très douces tandis que des croupes condrusiennes viennent au contraire des eaux dures, généralement saturées en carbonates. La cause en est dans les carbonates que contiennent les formations quartzitiques et psammitiques du Condroz.

Dans les couches dites "de Montfort", par exemple, la teneur en carbonates est comprise, en moyenne (d'après des mesures faites par nous dans le Condroz oriental), entre 10 et 20 pourcents pour l'ensemble de la formation. Cela explique que les synclinaux de Calcaire Carbonifère reçoivent en général des eaux "condrusiennes" ayant une dureté de 80 à 240 mg/l, alors que l'Ardenne fournit à la bande de calcaires dévoniens une eau comportant environ 30 à 55 mg/l. Comme les eaux quittent en général les calcaires avec une dureté inférieure à 240 mg/l, on voit que la dissolution effectuée par les eaux "condrusiennes" dans les formations dinantiennes est souvent faible, parfois à peu près nulle.

C'est là une différence hydrogéologique fondamentale entre les formations calcaires du Dévonien et celles du Carbonifère.

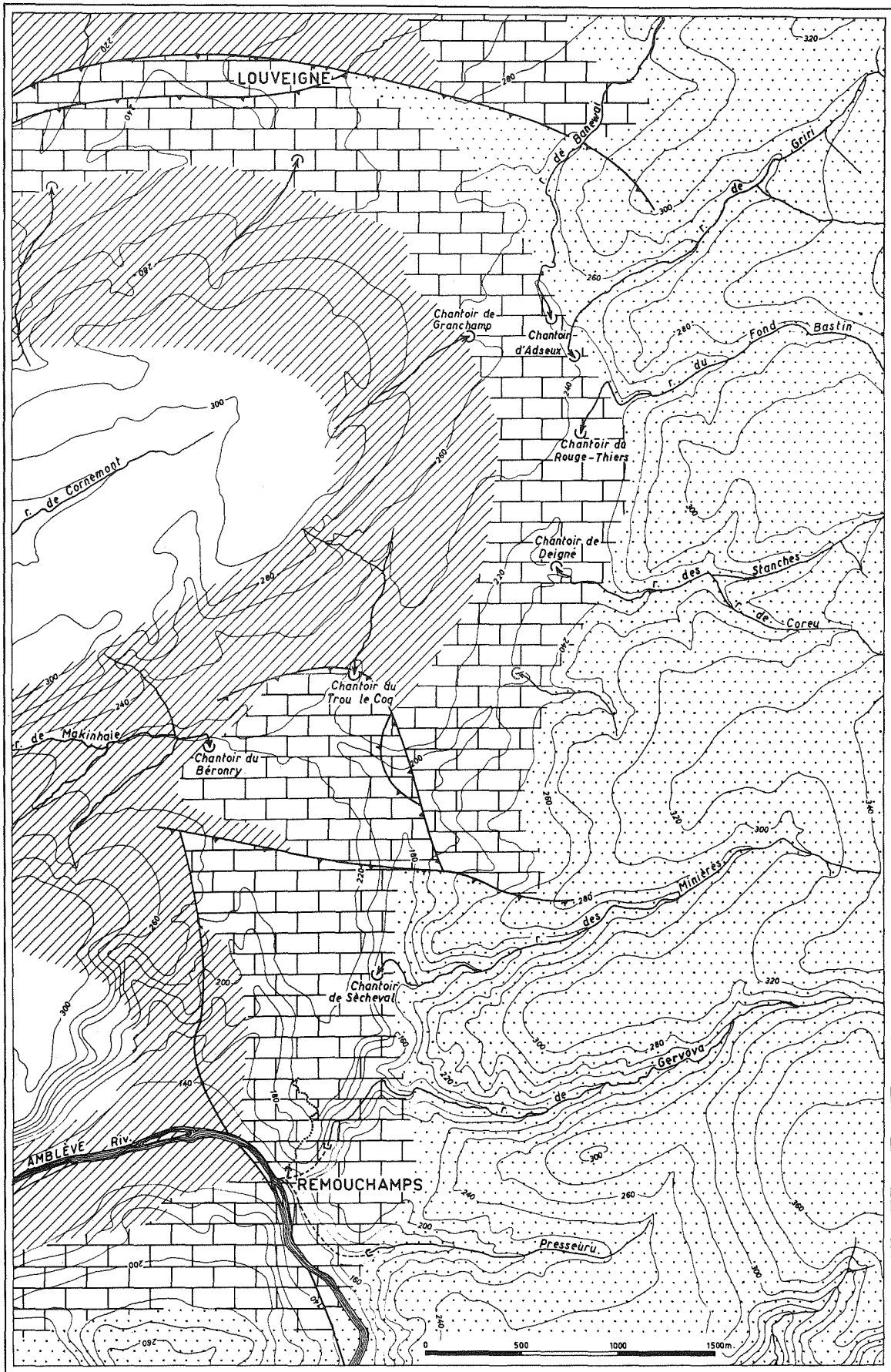
Une autre opposition entre ces deux séries calcaires réside dans le fait que les eaux qui résurgent des formations dévoniennes sont sous-saturées alors que des assises dinantiennes les eaux sortent saturées ou sursaturées. Ceci s'explique en partie par une certaine persistance de la faible dureté des eaux ardennaises dans les larges conduits des formations dévoniennes (cf. les cours souterrains de la Lesse à Han, du Rubicon à Remouchamps, de la Rivière de la Grotte de Rochefort,

de la Chaweresse à Tilff, etc.); dans le Dinantien, les chenaux sont généralement nombreux mais beaucoup moins vastes, souvent étroits. En outre, le filtre constitué par les débris cri-noïdiques et autres du Tournaisien ralentit les courants dans les synclinaux carbonifères et, par là, favorise une dissolution "diffuse", largement répartie, mais donc peu favorable à la réalisation de chenaux importants.

Enfin, si l'on considère les petites rivières et les ruisseaux - car les grands cours d'eau sont de simples drains sans guère d'action chimique sur les calcaires traversés - il apparaît une nette différence entre les réseaux hydrographiques qui traversent les deux séries calcaires : les calcaires dévoniens sont traversés par des cours d'eau, venant surtout d'Ardenne, qui coulent généralement perpendiculairement à la direction des couches et les traversent donc assez rapidement; au contraire, la plupart des synclinaux dinantiens du Condroz, qui sont en dépression dans le relief, sont drainés par un cours d'eau suivant plus ou moins l'axe synclinal, et coulant donc sur une plus longue distance sur le calcaire. La dissolution est donc plus "étalée" dans le Calcaire Carbonifère, plus "concentrée" sur une courte distance dans les formations dévoniennes.

Il a été dit plus haut que nous n'avons pu saisir aucun cas concret de "corrosion" par mélange d'eaux" suivant la théorie de Bögli, et pourquoi nous pensions que ce type de corrosion a actuellement un rôle très effacé sinon nul. Par contre, il n'y a aucune donnée sur ce problème aux époques révolues.

Il n'est pas impossible que jadis les eaux fussent davantage saturées, du fait, par exemple, de la moindre section des conduits ou (et ?) d'une pluviosité plus abondante augmentant les réserves aquifères et mettant en circulation, lors des crues, une plus grosse proportion d'eaux élaborées (plus dures).



Famennien supérieur

Famennien inférieur

Calcaires givetiens et frasniens

Dévonien inférieur

Faille.

Rivière souterraine.

Ruisseau canalisé.

S'il en est ainsi, la théorie de Bögli donnerait une explication supplémentaire à la différence de karstification entre calcaires dévoniens et calcaires dinantiens : seuls les premiers en effet reçoivent en abondance deux types d'eau très différents (bien que les eaux "ardennaises" prédominent nettement en général). La fig. 61 montre, à titre d'exemple, la jonction dans le Vallon des Chantoirs d'eaux "condrusiennes" et d'eaux "ardennaises". Cela a pu constituer à certains moments du passé une magnifique occasion d'action de la dissolution par mélange (1).

9. Le calcul de la vitesse de l'érosion des calcaires, d'après la formule que préconise J. Corbel, est basé sur des données en fait inaccessibles le plus souvent, et en particulier dans la région étudiée; les bilans ainsi établis n'ont d'ailleurs pas de signification géomorphologique. Seule l'étude analytique et critique des processus élémentaires de la dissolution peut, actuellement, instruire sur les mécanismes et les conditions de la corrosion des calcaires.
-

On doit à J. Corbel (1957, 1959, 1965, etc.) l'emploi systématique d'une formule donnant le bilan de l'érosion des

FIG. 61 : Le Vallon des Chantoirs.

Plan montrant la convergence d'eaux ardennaises et d'eaux condrusiennes.

(1) Il s'agit d'une hypothèse; et ceci ne change évidemment rien à nos mesures d'après lesquelles la dissolution est réellement, actuellement, plus active dans la bande des calcaires méso- et néodévonien qui borde l'Ardenne que dans les synclinaux du Dinantien.

calcaires; le procédé consiste à "mesurer la quantité de calcaire transporté annuellement par un cours d'eau, à reporter cette quantité à la surface des terrains calcaires dans le bassin de drainage et à exprimer la quantité de calcaire enlevé, soit en m^3/km^2 , soit par l'épaisseur d'une couche qui aurait été enlevée sur toute sa surface" (1).

On peut faire le calculs séparément pour les eaux de surface et les eaux souterraines, séparément aussi pour ce qui est transporté solide et dissous, et additionner les résultats.

Cette formule a été utilisée par de nombreux chercheurs. Des modifications très diverses y ont été proposées successivement par G.E. Groom et V.H. Williams en 1965, I. Gams en 1966, P.W. Williams en 1968.

Cependant, si J. Corbel (1957), en appliquant systématiquement sa formule à de nombreux karsts, trouve une dissolution toujours plus forte en climat froid qu'en climat chaud (toutes autres conditions étant supposées égales), A. Gerstenhauer (1960) aboutit à une conclusion presque inverse, et on tirera la même conclusion de la comparaison de trois travaux de M.M. Sweeting (1960, 1965, 1966) ; A. Bögli (1960) montre que la formule n'exprime pas la réalité morphologique.

D'autre part, dans deux régions voisines, le Pays de Galles et l'Irlande, le calcul de l'érosion du Calcaire Carbonifère donne respectivement 15 mm/millénaire (G.E. Groom et V.H. Williams, 1965) et 51 mm/millénaire (P.W. Williams, 1968); pourtant, la pluviosité est un peu plus élevée dans la la région étudiée au Pays de Galles que dans celle étudiée en Irlande.

(1) "Si E est la hauteur d'eau écoulée en dm, T la teneur en CO_3Ca en mg/l et $\frac{1}{n}$ la portion du bassin occupée par les calcaires, la valeur X de l'érosion en $m^3/an/km^2$ ou en mm/millénaire est donnée par la formule $X = \frac{4 ETn}{100}$ " (J. Corbel, 1959).

Tout cela, est évidemment de nature à faire douter de la valeur comparative des résultats; or l'usage principal qui est fait de cette formule dans la littérature est justement la comparaison de l'érosion des calcaires sous les différents climats du globe.

Le calcul de la hauteur d'eau écoulée et la mesure d'une dureté sont en principe choses simples. Mais les variations de la dureté en relation avec le régime sont si complexes que l'on a peine à admettre que ces variations puissent être estimées a priori (1). Se pose aussi le problème de la quantité d'eau écoulée par les nappes, et peut-être exportée souterrainement de la région, problème que ne contribue pas à résoudre la division du bilan en deux équations, l'une pour les eaux de surface, l'autre pour les eaux souterraines, si l'on entend par là que l'on mesure respectivement les eaux de rivières et les eaux de résurgences; chacun de ces deux types d'eau exporte en effet du calcaire dissous aussi bien en surface qu'en profondeur.

Mais surtout le coefficient $\frac{1}{n}$ (portion du bassin occupée par les calcaires) est dans bien des cas impossible à établir, ou non significatif, comme le montrent ces exemples pris dans nos régions : si l'on cherche à établir le bilan d'un fleuve comme la Meuse, par exemple, à quoi correspond, pour l'établissement de la fraction calcaire de la superficie du bassin, l'addition des surfaces de calcaires paléozoïques à celle des craies crétacées ? Ces dernières ont un contact tellement plus intime avec l'eau, elles sont si facilement mises en solution que toute addition des surfaces d'affleurement des

(1) Il semble qu'elles soient souvent tout simplement ignorées; même une simple pondération par les débits respectifs semble être négligée : "les teneurs en calcaire varient (dans quelques analyses de cours d'eau) de 90 à 135 mg/l, soit une moyenne de 110 mg/l" (J. Corbel, 1961, qui introduit alors le chiffre ainsi trouvé dans la formule du bilan).

deux roches est un non-sens. Si même on se réfère à un bassin beaucoup plus restreint, comme celui du Vallon des Chantoirs qui débouche à Remouchamps dans l'Amblève (fig. 61), comment faire intervenir la dissolution - que nous avons montrée intense - dans les Psammites du Condroz, dissolution qui n'a cependant rien de karstique ?

On doit conclure que, sauf dans une région karstique très homogène, l'application de la formule doit s'assortir de tant de considérations diverses et surtout de tant de réserves que le chiffre brut du bilan, souvent employé seul à des fins de comparaison (J. Corbel, 1957, etc.), est un non-sens.

Cette méthode ne peut en tout cas permettre de distinguer ce qui est réellement enlevé en surface et en profondeur (mais seulement ce qui est exporté de la région par les eaux de rivières et par les eaux de résurgences, ce qui est tout différent). La formule n'a donc pas d'implication géomorphologique précise.

Encore J. Corbel considère-t-il généralement la somme de la corrosion et du transport en suspension, saltation et traînage, et tente-t-il d'estimer les départs souterrains. Mais la plupart des autres auteurs abandonnent ces parties de bilan par trop aléatoires sinon inaccessibles, et la comparabilité en est réduite d'autant.

Enfin, on s'insurgera contre l'extrapolation de mesures actuelles jusqu'à des époques depuis lesquelles trop de changements climatiques, en particulier dans la pluviosité, sont intervenus (1).

(1) "L'érosion actuelle, telle qu'elle ressort des calculs faits pour l'Ourthe ou la Vesdre, n'a pas dû enlever depuis la fin de l'époque froide (20000 ans) plus de 20 cm" (J. Corbel, 1957).

Tout ceci nous fait rejoindre, pour des raisons théoriques, la conclusion que I. Gams tirait en 1966 d'une comparaison pragmatique des bilans déjà publiés :

"in author's opinion, at the present state of knowledge, no exact evaluation of the influence of climate on corrosion is possible."

Les bilans du type ici décrit pourront être un couronnement des études karstiques quand notre exploration des eaux aura beaucoup progressé. Jusqu'ici, c'est un moyen impraticable et nous pensons que l'approche du problème exigeait une analyse préalable des mécanismes et des modalités de la mise en solution, et une étude critique des facteurs qui la provoquent. Tel fut le but de la présente étude.

10. Un bilan de la dissolution, ne pouvant se faire que dans un bassin de lithologie très peu variée (donc en Belgique un très petit bassin), eût apporté surtout des conclusions locales. Le choix d'un champ plus vaste, tout en montrant des variations régionales, a conduit à des résultats plus généraux pour nos climats : la primauté du CO_2 d'origine biologique comme source de la dissolution, l'effet primordial du débit sur la quantité de matières dissoutes transportées, l'influence de l'état de l'eau avant son contact avec le calcaire, le peu d'effet des variations saisonnières de température, et la diversité des influences de la lithologie.

La partie de la Belgique délimitée par l'extension des affleurements des calcaires paléozoïques est une région des plus complexes au point de vue lithologique, et l'étude n'est pas facilitée par le caractère allogène des cours d'eau principaux qui la drainent.

D'autre part, les données chiffrées pré-existantes - d'ailleurs très rares, sauf pour la Meuse - sur les matières transportées en solution étaient absolument inutilisables sans une étude des mécanismes entrant en jeu.

Il nous a fallu choisir entre deux méthodes possibles. La première consistait à concentrer nos analyses en un seul petit bassin, ce qui eût permis à la fois de définir les facteurs de la dissolution et de faire un bilan local de l'enlèvement du calcaire. La seconde était de répartir les mesures dans une région plus vaste, plus complexe, mais constituant néanmoins une certaine entité structurale, géomorphologique et hydrologique; il devenait dès lors impossible d'atteindre à des valeurs statistiques exprimant la "dureté moyenne" des eaux par exemple. Nous avons cependant opté pour la seconde méthode qui - au prix de l'abandon provisoire et forcé des valeurs "moyennes" et "globales" - nous a permis de découvrir et d'étudier quantitativement la diversité des influences lithologiques et structurales et le rôle du type d'écoulement, par exemple.

A plus d'une reprise, un fait isolé, apparaissant dans un petit bassin comme une exception (ou une erreur de mesure ?) a ainsi pu se révéler comme l'unique "pointement" en ce bassin d'une vérité générale se manifestant largement en d'autres places.

L'importance énorme de l'état géochimique de l'eau avant son premier contact avec le calcaire a pu être étudiée, pour la première fois croyons-nous.

Le peu d'influence des variations saisonnières de température sur les réactions est apparu comme général dans la région étudiée, et, comme ce fait ne dépend que du climat et de la végétation, nous le croyons général pour toutes les régions tempérées humides.

L'influence prépondérante des variations de la teneur en CO_2 , et les relations complexes mais claires entre celles-ci et le débit, et entre le débit et la dureté, furent apparues même dans un seul petit bassin bien choisi, mais nous avons pu en montrer le caractère très général à travers les variantes régionales.

Enfin, nos mesures ont mis en évidence - d'une façon statistiquement très significative - que devant le CO_2 d'origine biologique, l'action du gaz carbonique contenu dans l'air atmosphérique est en fait absolument négligeable tout au cours de l'année. Et ce résultat aussi doit s'étendre au delà du cadre géographique des mesures.

+

+

+

C O N C L U S I O N S

=====

La présente étude des eaux qui parcourent nos calcaires constitue une première approche quantitative de la connaissance de la dissolution actuelle des calcaires paléozoïques de la Belgique.

L'influence directe de la température sur la dissolution s'avère tout à fait négligeable devant les autres facteurs, contrairement à ce qu'on peut déduire de la lecture des Traités qui y font allusion, à ce qu'on peut déduire aussi de la vigueur des controverses actuelles sur le sujet. Dans une région dont l'amplitude est de 15 à 18°C entre la moyenne du mois le plus chaud et celle du mois le plus froid, et où les précipitations sont assez également réparties sur toute l'année, nous n'avons pas décelé dans les eaux de surface des calcaires d'effet significatif des variations de température sur les réactions chimiques (chapitre V).

Les variations à court terme des conditions météorologiques ont par contre une influence si forte qu'une analyse chimique présentée sans indication sur les circonstances météorologiques du prélèvement est à bien des points de vue inutilisable (chapitre V).

La quantité de matières dissoutes transportées par unité de temps dans un cours d'eau est une fonction directe du débit. Pourtant la dureté de l'eau varie en sens inverse du débit. Mais les variations du débit peuvent être très fortes (de l'ordre du simple au centuple, p. ex.) et les variations corrélatives de la dureté sont beaucoup plus faibles (de l'ordre du simple au triple, p. ex.) en sens inverse de la variation de débit (chapitre V).

Nous avons mis en évidence que les eaux étudiées sont rarement "en équilibre" chimique, et que la cinétique a donc une importance prépondérante dans l'étude des eaux (chapitre III). Ceci est, à notre avis, lié au fait que les

formations karstiques constituent en Belgique un grand nombre d'unités hydrologiques distinctes dont chacune n'a qu'une étendue modeste, et nous pensons que cette importance des problèmes de cinétique doit être générale aux secteurs karstiques qui sont entourés de toutes parts de terrains non karstiques, et qu'on appelle des karsts barrés.

Sur le plan proprement régional, nous avons montré que la composition chimique des eaux et l'évolution générale de cette composition sont très différentes dans les calcaires dinantiens d'une part, dans les calcaires du Dévonien moyen et supérieur d'autre part.

L'effet principal de ces différences est que l'enlèvement de calcaire dissous est plus important et plus accentué (le long de certains conduits privilégiés) dans les calcaires du Dévonien que dans ceux du Dinantien.

Nous en avons montré les causes dans le chapitre IV. Elles résident essentiellement dans la lithologie des formations entourant les calcaires et dans la structure géologique générale de notre Paléozoïque.

Or toutes les plus grandes grottes de Belgique se trouvent dans les calcaires du Dévonien (moyen et supérieur), alors que des affleurements aussi vastes de calcaires aussi purs abondent dans les synclinaux dinantiens du Condroz.

Ce fait est resté jusqu'ici absolument inexpliqué.

Les explications que nous avons données de la plus grande action de la dissolution dans les calcaires dévoniens ne sont pas spécifiquement liées au climat actuel ni à la morphologie actuelle. Elles sont, avons-nous dit, principalement d'ordre lithologique et structural. Par conséquent, elles peuvent expliquer aussi la localisation préférentielle des grandes grottes dans le Dévonien moyen et supérieur.

BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS C.S. et SWINNERTON A.C. - 1937 - The solubility of limestone.
Trans. Amer. Geophys. Un.: 18, 504-508.
- AKIN G.W. et LAGENWERFF J.V. - 1964 a - Calcium carbonate equilibria in solutions open to the air. I. The solubility of calcite in relation to ionic strength.
Geochimica et Cosmochimica Acta; 29, 343-352.
- AKIN G.W. et LAGENWERFF J.V. - 1964 b - Calcium carbonate equilibria in solutions open to the air. II. Enhanced solubility of CaCO_3 in the presence of Mg^{++} and SO_4^{--} .
Geochimica et Cosmochimica Acta; 29, 353-360.
- ALEKINE O.A. - 1953 - Principes d'Hydrochimie.
Gidrometeoizdat, Leningrad, 296 p.
- ANCION Ch. et MACAR P. - 1947 - Les Psammites du Condroz, pp. 225-238, in Centenaire de l'A.I.Lg., Congrès 1947, Section Géologie . Liège.
- ANONYME - s.d. - Die Untersuchung von Wasser.
4ème Edition, 112 p. Edité par Merck, Darmstadt, vers 1962.
- ANONYME - s.d. - Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex.
3ème Edition, 94 p. Edité par Merck, Darmstadt, vers 1964.
- ASSELBERGHS E. - 1946 - L'Éodévonien de l'Ardenne et des régions voisines.
Mém. Inst. géol. Univ. Louvain; 14, 1, 598.
- ASSELBERGHS E. - 1954 - L'Éodévonien de l'Ardenne, pp. 83-117, in Prodrome d'une description géologique de la Belgique, publié sous la direction de P. Fourmarier, 826 p., Liège.
- BACK W. - 1961 - Calcium carbonate saturation in ground water, from routine analyses.
Geological Survey Water-Supply Paper, 1535-D, 14 p.

- BACK W. - 1962 - Preliminary results of a study of calcium carbonate saturation of ground water in Central Florida.
Bulletin de l'Association Internationale d'Hydrologie Scientifique; 8, 43-51.
- BACK W. - 1963 - Voir BARNES I.
- BAMBER H.A. - 1951 - Some factors affecting the solubility of limestone in natural waters.
Cave Science; 2, 139-161.
- BARNES I. - 1964 - Field measurement of alkalinity and pH.
Geological Survey Water-Supply Paper, 1535-H, 17 p.
- BARNES I. and BACK W. - 1963 - Dolomite solubility in ground water.
U.S. Geol. Survey Prof. Papers, 475 D, D 179-180.
- BELLIERE J. - 1951 - Contribution à l'étude des faciès calcaireux des Psammites du Condroz.
Proceedings of the third international Congress of Sedimentology, Groningen-Wageningen, 57-65.
- BELLIERE J. - 1954 - Le Famennien, pp. 206-216, in Prodrome d'une description géologique de la Belgique, publié sous la direction de P. Fourmarier, 826 p., Liège.
- BÖGLI A. - 1956 - Der Chemismus der Lösungsprozesse und der Einfluss der Gesteinsbeschaffenheit auf die Entwicklung des Karstes.
Report of the Commission on Karst Phenomena, 18th International Geographical Congress, 7-17.
- BÖGLI A. - 1960 a - Kalklösung und Karrenbildung.
Zeitschrift für Geomorphologie, Supplementband 2, 4-21.
- BÖGLI A. - 1960 b - Kalklösung und Karrenbildung.
Zeitschrift für Geomorphologie, Supplementband 2, 4-21.
- BÖGLI A. - 1964 a - Mischungskorrosion - ein Beitrag zum Verkarstungsproblem.
Erdkunde; 18, 83-92.
- BÖGLI A. - 1964 b - Corrosion par mélange des eaux.
International Journal of Speleology; 1, 61-70.

- BOUILLENNE R. - 1946 - Phytobiologie, 2ème éd., Liège et Paris, 787 p.
- CAMERMAN C. - 1947 - Les roches calcaires de la Belgique, in Congrès du Centenaire de l'A.I.Lg. (Liège), Section de Géologie, pp.317-381.
- CEBEDEAU - 1954 - Livre de l'Eau, ouvrage rédigé collectivement. Liège, 344 p.
- CEBEDEAU - 1964 - Même ouvrage, deuxième édition. Herstal, 382 p.
- CIGNA A., CIGNA L. et VIDO L. - 1963 - Quelques considérations sur l'effet-sel dans la solubilité des calcaires. Annales de Spéléologie; 18, 185-191.
- CIGNA L. - 1963 - Voir CIGNA A.
- COLLET L. - 1925 - Les lacs. Paris, 320 p.
- CORBEL J. - 1957 - Les karsts du Nord-Ouest de l'Europe. Institut des Etudes rhodaniennes de l'Université de Lyon (Mémoires et Documents); 12, 1-541.
- CORBEL J. - 1959 - Erosion en terrain calcaire (vitesse d'érosion et morphologie). Annales de Géographie; 68, 97-120.
- CORBEL J. - 1961 - Sur la dissolution du calcaire. Revue Géographique de l'Est; 4, 363-365.
- CORBEL J., STCHOUZKOY T., FRANCK J.-C. et MUXART R. - 1965 - Chemical erosion in the Moravian Karst. Problems of the Spelaeological Research, Prague, 107-124.
- COSYNS G. - 1907 - Essai d'interprétation chimique de l'altération des schistes et des calcaires. Bulletin de la Société belge de Géologie : 21, 325-346.
- COSYNS G. - 1909 - Résidu de dissolution de quelques calcaires belges. Bulletin de la Société belge de Géologie : 23, 181-186.
- CURL R.L. - 1965 - Solution kinetics of calcite. Polycopié. 6 p. A paraître.
- DELBROUCK R. - 1965 - Contribution à l'étude de l'altération chimique des calcaires par les eaux de la Lhomme. Travail de fin d'études de l'Ecole spéciale d'Ingénieur technicien biochimiste d'Izel. 73 p. Inédit.

- DELECOUR F. - 1968 - Voir EK C.
- DELL'OCA S. (éditeur) - 1961 - Atti del Symposium Internazionale di Speleologia, 1960, sui riempimenti naturali di grotte.
Vol. 1 : 190 p. Vol. 2 : 280 p. Como, 1961.
- DE PIERPONT E. - 1939 - Voir KAISIN F.
- DERRUAU M. - 1956 - Précis de Géomorphologie, Paris, 394 p.
- DU FIEF J. - 1901 - Voir RAHIR E.
- DUYCKAERTS G. - 1957 - Travaux pratiques de Chimie analytique. 180 p. Ronéotypé. Desoer, Liège.
- EK C. - 1963 - Mécanisme de la sédimentation de l'Assise de Montfort entre Esneux et Tavier.
Annales de la Société Géologique de Belgique; 86, B 273-284.
- EK C. - 1964 - Note sur les eaux de fonte des glaciers de la Haute-Maurienne. Leur action sur les carbonates.
Revue belge de Géographie; 88, 127-156.
- EK C. - 1966 - Faible agressivité des eaux de fonte des glaciers : l'exemple de la Marmolada (Dolomites).
Annales de la Société géologique de Belgique; 89, B 177-188.
- EK C. et PISSART A. - 1965 - Dépôt de carbonate de calcium par congélation et teneur en bicarbonate des eaux résiduelles.
C.R. Acad.Sc. Paris; 260, 929-932.
- EK C., DELECOUR F. et WEISSEN F. - 1968 - Teneur en CO₂ de l'air de quelques grottes belges. Technique employée et premiers résultats.
Annales de Spéléologie : 23, 243-257.
- EK C., GILEWSKA S., KASZOWSKI L., KOBYLECKI A., OLEKSYNOWA K. et OLEKSYNOWA B. - 1969 - Some analyses of the CO₂ content of the air of five Polish caves.
Zeitschrift für Geomorphologie, (à l'impression).
- FEULNER A.J. et SCHUPP R.G. - 1963 - Seasonal changes in the chemical quality of shallow groundwater in northwestern Alaska.
U.S. Geological Survey professional paper, 475 B, art. 52, B 189-191.

- FISCHER - 1956 - Voir ZEHENDER.
- FRANCK J.-C. - 1965 - Voir CORBEL J.
- FREAR G.L. et JOHNSTON J. - 1929 - The solubility of calcium carbonate in certain aqueous solutions at 25°. Journ. American Chem.Soc. : 51, 2082-2093.
- GAMS I. - 1966 - Factorji in dinamika korozije na karbonatnik kameninah slovenskega dinarskega in alpskega krasa. Factors and dynamics of corrosion of the carbonatic rocks in the Dinaric and Alpine Karsts of Slovenia. Geografski Vestnik : 38, 11-68.
- GARRELS R.M., THOMPSON M.E. and SIEVER R. - 1960 - Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure. American Journal of Science : 258, 402-418.
- GERSTENHAUER A. - 1960 - Der Tropische Kegelkarst in Tabasco (Mexico). Zeitschrift für Geomorphologie, Supplementband 2, 22-48.
- GILEWSKA L. - 1969 - Voir EK C.
- GMELIN - 1961 - Voir KOTOWSKI A.
- GRAULICH J.M. - 1954 - Le Cambrien -Trémadocien, pp. 21-38 in Prodrome d'une description géologique de la Belgique, publié sous la direction de P. Fourmarier, 826 p., Liège.
- GROOM G.R. and WILLIAMS V.H. - 1965 - The solution of limestone in South Wales. The Geographical Journal : 131, 37-41.
- HOLLAND H., KIRSIPU T., HUEBNER J. et OXBURG V. - 1964 - On some aspects of the chemical evolution of cave waters. Journal of Geology : 72, 36-67.
- HOLM-JENSEN I. - 1960 - A new absorption device. Its application to titrimetric and conductometric microdeterminations of carbon dioxide in air. Analytica Chimica Acta : 23, 13-27.
- HUEBNER J. - 1964 - Voir HOLLAND H.

- JOHNSTON J. - 1929 - Voir FREAR G.L.
- KAISIN F. et de PIERPONT E. - 1939 - Hydrogéologie des Calcaires de la Belgique, Louvain, 111 p.
- KASZOWSKI A. - 1969 - Voir EK C.
- KAYE C.A. - 1957 - The effect of solvent motion on limestone solution.
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.
Journ. American Chem. Soc. : 51, 2093-2097.
- KOBYŁECKI A. - 1969 - Voir EK C.
- KOTOWSKI A. et al. - 1961 - Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8ème éd., Calcium, Teil B, Lieferung 3, 1568 p. 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 p.
- MACAR P. - 1947 - Voir ANCION Ch.
- MARTEL E.A. - 1910 - Voir VAN DEN BROECK E.
- MEAD D.G. - 1962 - Voir SMITH D.I.
- MONTY C. - 1967 - Pour une codification de la nomenclature stratigraphique belge.
Annales de la Société géologique de Belgique : 90, B 203-254.
- MUXART R. - 1965 - Voir CORBEL J.
- OLEKSYNOWA K. - 1969 - Voir EK C.
- OLEKSYNOWA B. - 1969 - Voir EK C.
- OTTMANN F. et OTTMANN J.M. - 1959 - La marée de salinité dans le Capibaribe.
Trab. I.B.M.O. : 1, 1, 39-49.

- OTTMANN J.M. - 1959 - Voir OTTMANN F.
- OXBURGH V. - 1964 - Voir HOLLAND H.
- PICKNETT R.G. - 1964 - A study of calcite solutions at 10°C.
Transaction of the Cave Research Group of Great Britain; 7, 1, 39-62.
- PIERPONT E. - 1939 - Voir DE PIERPONT E.
- PIGOTT C.D. - 1965 - Voir SWEETING M.M.
- PISSART A. - 1965 - Voir EK C.
- PITTY A.F. - 1966 - An approach to the study of karst water.
University of Hull, Occasional Papers in Geography n° 5, 70 p.
- RAHIR E. et DU FIEF J. - 1901 - De l'action chimique des eaux courantes dans les cavernes ou les grands canaux souterrains.
Bulletin de la Société belge de Géologie : 15, Procès-verbaux 11-29.
- RAHIR E. - 1910 - Voir VAN DEN BROECK.
- RAINWATER F.H. et THATCHER L.L. - 1960 - Methods for collection and analysis of water samples.
Geological Survey water-supply Paper, 1454, 301 p.
- ROQUES H. - 1961 - Eléments pour une cinétique des phénomènes karstochimiques.
Annales de Spéléologie : 16, 329-339.
- ROQUES H. - 1962 - Appareillages pour le dosage de CO₂ dans les mélanges gazeux.
Annales de Spéléologie : 17, 455-462.
- ROQUES H. - 1962 a - Considérations théoriques sur la chimie des carbonates (premier mémoire).
Annales de Spéléologie : 17, 11-41.
- ROQUES H. - 1962 b - Considérations théoriques sur la chimie des carbonates (deuxième mémoire).
Annales de Spéléologie : 17, 241-284.
- ROQUES H. - 1963 a - Sur la répartition du CO₂ dans les Karsts (deuxième mémoire).
Annales de Spéléologie : 18, 141-184.

- ROQUES H. - 1963 b - Observations physico-chimiques sur les eaux d'alimentation de quelques concrétions.
Annales de Spéléologie : 18, 377-404.
- ROQUES H. - 1964 - Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carbonique - eau - carbonate.
Annales de Spéléologie : 19, 255-484.
- ROTH W., SCHEEL K. et al. - 1931 - Landolt-Börnstein
physikalisch-chemische
Tabellen; 5ème éd., 2ème volume de supplément,
1707 p., Berlin.
- SARTENAER P. - 1957 - A propos d'un faciès particulier du niveau de Souverain-Pré (Famennien).
Bulletin de la Société belge de Géologie; 66,
138-153.
- SARTENAER P. - 1958 - A propos de certaines couches à inclusions calcaires du Famennien inférieur.
Annales de la Société géologique de Belgique : 81,
B 295-309.
- SCHEEL K. - 1931 - Voir ROTH W.
- SCHLÖSING T. - 1872 - Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique.
C.R. Acad.Sc. Paris : 74, 1555 et 75, 70.
- SCHMITT C. - 1954 - Voir SCHMITT M.
- SCHMITT M. et SCHMITT C. - 1954 - Etude du système chaux-carbonate de chaux - gaz carbonique - eau.
C.R. Acad. Sc. Paris : 238, 338-339.
- SCHOELLER H. - 1955 - Géochimie des Eaux souterraines. Application aux eaux des gisements de pétrole.
Revue de l'Institut Français des Pétroles,
214 p.
- SCHOELLER H. - 1962 - Les Eaux souterraines - Paris, 642 p.
- SCHUPP R.G. - 1963 - Voir FEULNER A.J.
- SCHWARZENBACH G. - 1955 - Die Komplexometrische Titration.
Die Chemische Analyse : 45, Stuttgart.
- SIEVER R. - 1960 - Voir GARRELS R.M.

- SMITH D.I. et MEAD D.G. - 1962 - The solution of limestone, with special reference to Mendip.
Proc. Univ. Bristol Spelaeological Soc. : 9, 188-211.
- SMITH D.I. - 1965 - Voir SWEETING M.M.
- SOUCHÉZ R. - 1963 - Corrosion chimique comparée du grès calcaire sinémurien et du calcaire bajocien de Lorraine belge.
Erdkunde : 17, 228-232.
- STCHOUZKOY T. - 1965 - Voir CORBEL J.
- SWEETING M.M. - 1960 - The caves of the Buchan area, Victoria, Australia.
Zeitschrift für Geomorphologie, Supplementband : 2, 81-91.
- SWEETING M.M. - 1965 - Denudation in limestone regions : a Symposium. I. Introduction.
The Geographical Journal : 131, 34-37.
- SWEETING M.M. - 1966 - The weathering of limestones, with particular reference to the carboniferous limestones of northern England.
In Essays in Geomorphology edited by G.H. Dury; Heinemann, London, 177-210.
- SWEETING M.M., GRCOM G.E. and WILLIAMS V.H., PIGOTT C.D., SMITH D.I., WARWICK G.T. - 1965 - Denudation in limestone regions : a symposium.
The Geographical Journal : 131, 34-56.
- SWINNERTON A.C. - 1937 - Voir ADAMS C.J.
- THATCHER L.L. - 1960 - Voir RAINWATER F.H.
- THOMPSON M.E. - 1960 - Voir GARRELS R.M.
- THOREZ J. - 1964 - Sédimentation rythmique du Famennien supérieur dans la vallée du Hoyoux (Bassin de Dinant, Belgique).
Annales de la Société géologique de Belgique : 87, M 1-51.
- TILLMANS J. - 1932 - Die Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2ème édition, Halle, 252 p.

- TRICART J. - 1961 - Observations sur le charriage des matériaux grossiers par les cours d'eau.
Revue de Géomorphologie dynamique : 12, 3-15.
- TRICART J. - 1965 - Principes et Méthodes de la Géomorphologie, Paris, 496 p.
- TROMBE F. - 1952 - Traité de Spéléologie, Paris, 376 p.
- TROMBE F. - 1961 - Sédiments d'origine chimique dans les grottes.
Atti del Symposium Internazionale di Speleologia sui Riempimenti naturali di grotte, Como : 1, 11-39.
- TROMBE F. - 1961 - Intervention dans une discussion au sujet de la condensation de l'eau dans les grottes, p. 165, in Atti del Symposium internazionale di Speleologia 1960, vol. 1, 190 p., publié à Como, 1961.
- VAN DEN BROECK E. - 1908 - Les rivières souterraines filtrées. Notions hydrologiques nouvelles sur les sources tournaisiennes.
Bulletin de la Société belge de Géologie : 22, 330-335.
- VAN DEN BROECK E., MARTEL E.A. et RAHIR Ed. - 1910 - Les cavernes et les rivières souterraines de la Belgique. 2 tomes, Bruxelles, 1592 + 92 + LXVI p.
- VERDEIL M. - 1967 - Variations cycliques de la composition chimique des eaux des calcaires, circulant en réseaux de fissures.
Mémoires de l'Association internationale des Hydrogéologues, 7, 101-104.
- VIDO L. - 1963 - Voir CIGNA A.
- WARWICK G.T. - 1965 - Voir SWEETING M.M.
- WEISSEN F. - 1968 - Voir EK C.
- WEYL P.K. - 1958 - The solution kinetics of calcite.
Journal of Geology : 66, 163-176.
- WILLIAMS V.H. - 1965 - Voir GROOM G.E.

WILLIAMS P.W. - 1968 - An evaluation of the rate and distribution of limestone solution and deposition in the river Fergus Basin, Western Ireland. Contributions to the Study of Karst, Research School of Pacific Studies, Australian National University Canberra, G. : 5, 1-40.

ZEHENDER, STUMM et FISCHER - 1956 - Freie Kohlensäure und pH von Wasser. Schweiz. Ver. von Gas - und Wasserfachmännern:11.

A d d e n d u m

DUCHAUFOR Ph. - 1965 - Précis de pédologie. Deuxième édition, Masson, Paris, 482 p.

MEUNIER S. - 1899 - La géologie expérimentale. Alcan, Paris, 311 p.

T A B L E D E S M A T I E R E S

=====

	Pages
<u>PRELIMINAIRES</u>	i
La région étudiée	iii
Les travaux antérieurs	vi
Remerciements	xii
PREMIERE PARTIE	
Les eaux souterraines et superficielles Leur action sur les carbonates	
<u>INTRODUCTION</u>	I
Les eaux étudiées	II
Plan de l'exposé	III
<u>Chapitre I</u>	
La dissolution du carbonate de calcium	
Sommaire	1
A. Les équilibres de dissolution	2
1. Dans l'eau pure, exempte de CO_2	2
2. En présence de CO_2	3
3. Constantes de dissociation	7
4. L'influence de la température et de P_{CO_2} ; courbes de solubilité du CaCO_3	11
5. Solubilité du CaCO_3 en l'absence d'air	16
6. Action d'acides autres que CO_2	18
7. Comparaison de la solubilité 2 de CaCO_3 avec celles de MgCO_3 et de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	19
8. Influence d'ions étrangers sur 3 2 la solubilité des carbonates	20
B. La cinétique de la dissolution	24
1. Les "phases" de A. Bögli	24
2. Les "chaînes" de H. Roques	25
3. Influence du mouvement de l'eau sur la dissolution	32
4. La vitesse de dissolution de la dolomite	33
5. Influence des ions étrangers	33
<u>Chapitre II</u>	
Méthode de travail et techniques d'études des eaux	
Sommaire	36
A. Méthode de travail	37

B. Techniques	39
1. Mesures sur place et prélèvements	39
2. Analyses chimiques	47
3. Calcul de la teneur en CO ₂	50
C. Présentation des résultats	51

Chapitre III

Caractères généraux des eaux étudiées

Sommaire	55
A. Composition	57
1. Les produits de la dissolution des carbonates	57
2. Le gaz carbonique	58
3. Autres substances dissoutes	59
4. Place des eaux dans quelques classifications	61
5. Influence des ions étrangers sur la réaction de dissolution des carbonates	68
6. Influences humaines. Les pollutions	71
7. Premières conclusions sur la composition des eaux analysées	76
B. Les traits généraux de l'évolution des eaux dans leur traversée de la région étudiée	80
1. Les eaux avant leur arrivée en terrain calcaire	80
2. Les eaux d'infiltration	81
3. Les rivières subaériennes	83
4. Les ruisseaux subaériens	86
5. Les cours d'eau sous terre	86
6. Sursaturation et précipitation	91
7. Essai de première synthèse et d'interprétation des faits observés	94

Chapitre IV

Les influences de la lithologie

Sommaire	98
A. Eaux ardennaises, eaux condrusiennes	99
1. Deux types d'eau différents	100
2. La cause des différences entre les deux types d'eau	104
3. Importance de la différence	109
B. Les eaux dans les calcaires dévoniens et dans les calcaires dinantiens	113
1. Les faits observés	113
2. Explication de ces faits	118
3. Deux effets de ces différences	123

Chapitre V

Les variations dans le temps de la composition des eaux

Sommaire	124
A. Influences des types de temps; effets des changements de temps	125
1. Les effets de la sécheresse	125
2. Les effets de la pluie	129
3. Un cas particulier : les orages	135
4. Les effets du gel et de la neige	141
B. Variations saisonnières	145
1. Variations dans les eaux karstiques et non karstiques de la région étudiée	145
2. Variations dans l'effluent général : la Meuse	150
3. Premières conclusions au sujet des variations saisonnières	155
C. Variations circadiennes	159
1. La course du soleil; recherche d'un rythme biologique	159
2. Les gels et dégels journaliers	160
Conclusions de l'étude des variations dans le temps de la composition chimique des eaux	161

Chapitre VI

Synthèse

Sommaire	165
----------	-----

Conclusions

185

Bibliographie

187

Table des matières

198

+

+

+