

DISSOLUTION EXPERIMENTALE DE CALCAIRES
DANS UNE SOLUTION DE GAZ CARBONIQUE
— NOTE PRELIMINAIRE —
Camille Ek et Henri Roques

Summary

An experimental study gives the following results: even without violent agitation solution and fragmentation are closely connected. Very fine-grained calcite is, as also observed in situ, dissolved more quickly than coarse-grained calcite.

I. Principe et méthode

La grande diversité des situations topographiques (et de l'évolution des situations hydrogéologiques) des roches étudiées *in situ*, l'influence sur chaque banc de l'évolution des couches voisines, et le grand nombre de facteurs ayant pu, en général, influencer l'attaque de ce banc par l'eau, limitent les résultats qu'on peut attendre de la simple observation.

D'autre part, les expériences de dissolution réalisées jusqu'ici sont souvent très éloignées des conditions naturelles (usage d'acide chlorhydrique: C.A. Kaye, 1957; d'acide carbonique à la pression d'une atmosphère: P.K. Weyl, 1958; d'acide nitrique: G.D. Mowat, 1962)¹.

Notre but fut de placer dans des conditions de dissolution standardes très proches de conditions naturelles, des échantillons de divers types de roches carbonatées du Paléozoïque de Belgique et de quelques roches carbonatées différentes de celles-ci, aux fins de comparaison.

L'un de nous (Henri Roques) s'est spécialement préoccupé de la mise au point d'un appareillage adéquat et d'un mode opératoire, et a mené les expériences. L'autre (Camille EK) s'est occupé du choix de l'étude des échantillons et a étudié les résultats morphologiques et pondéraux des expériences. Une étude plus complète sera publiée ultérieurement, et on ne trouvera ici que les résultats globaux principaux des expériences réalisées.

L'appareil employé est dérivé d'un dispositif déjà utilisé pour réaliser des précipitations expérimentales de carbonate de calcium (H. Roques, 1964).

Le montage utilisé pour les dissolutions est le suivant: le mélange d'air et de CO₂, préalablement préparé, et contenu dans une bonbonne, passe successivement par un CO₂-mètre avant d'être humidifié (en A: voir fig. 1) et amené à la température de 10°C; le mélange gazeux traverse ensuite un piège à eau (B) puis est admis dans la chambre de réaction (C) dans laquelle il se dissout par barbotage dans l'eau permutée.

La stabilisation de la température à 10°C (dans une cuve thermostatique de 20 litres contenant les éléments A, B et C) met l'échantillon à une température très semblable à celle des grottes de nos régions. La pression partielle de CO₂ utilisée, de l'ordre de 1.1×10^{-2} atm., n'est pas rare dans les eaux des grottes.

Une fois l'expérience en train, le pH, la résistivité et la dureté de l'eau sont périodiquement contrôlés.

Afin d'éviter des effets parasites d'érosion mécanique, l'eau n'a pas été artificiellement agitée: le dégagement des bulles d'air dans la chambre de réaction était la seule source d'agitation de la solution.

24 échantillons de calcaires divers ont été soumis aux tests de dissolution, pendant un laps de temps variable, mais généralement de 96 heures.

Les échantillons sont 20 calcaires paléozoïques de la Belgique et 4 roches prélevées en France aux fins de comparaison: un calcaire très gréseux, un calcaire argileux, un calcaire cristallin et une dolomie.

La dissolution fut étudiée expérimentalement à deux points de vue complémentaires: l'un quantitatif, la mesure de sa vitesse, l'autre qualitatif, l'étude microscopique de ses effets sur la surface des échantillons.

Ce double but nous a conduits à travailler sur des éprouvettes de roches aussi plates que possible, afin d'avoir un rapport surface/volume très élevé, pour avoir une grande surface de contact eau-roche, une perte de poids perceptible en un temps raisonnable, et une grande surface d'observation au microscope. D'autre part, la dimension des échantillons a été limitée par la nécessité de travailler sur un matériel pétrographiquement homogène, et l'aplatissement a été limité par la fragilité des échantillons. Nous avons adopté les dimensions de 5 x 25 x 50 mm. Une des faces de chaque échantillon fut polie, au carborundum² n° 600 (grains abrasifs d'environ 20 microns), l'autre face et les quatre petits côtés meulés au carborundum n° 400 (grains abrasifs d'environ 40 microns). Le polissage permettait d'exposer statistiquement tous les

¹ On trouvera une excellente mise au point et une liste de références sur les problèmes de similitude dans les expériences sur la formation des cavités karstiques dans un travail de R.A. Watson (1965). Celui-ci met l'accent sur le danger méthodologique que constitue l'emploi d'acides forts, ou très concentrés, lorsque les résultats sont destinés à être extrapolés à la dissolution par les eaux naturelles.

² Carbure de silicium.

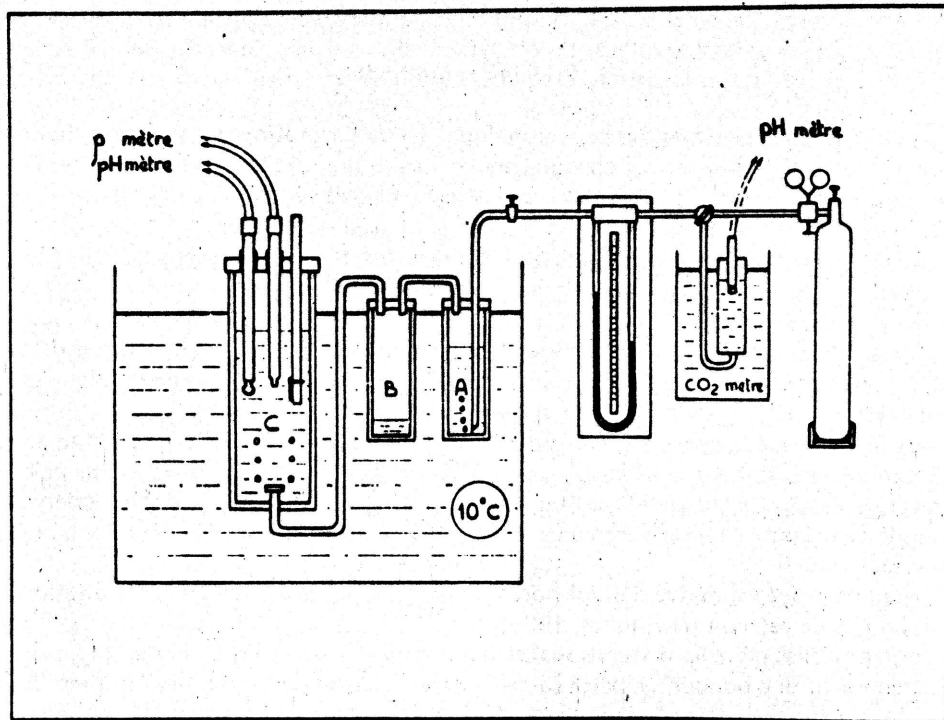


FIG. 1 : Dispositif expérimental de H. Roques pour la dissolution et la précipitation des carbonates. La chambre de réaction (C) ici représentée est en fait utilisée pour les précipitations expérimentales; dans les expériences de dissolution, la chambre de réaction comporte un dispositif de fixation des échantillons de roche, et ne comprend pas l'accessoire représenté dans la partie supérieure droite de la chambre C (d'après H. Roques, 1964).

composants de l'échantillon au prorata de leur proportion dans la roche, assurait une conformation standard, et le choix de deux finitions différentes permettait de comparer les effets sur la dissolution de la rugosité de la surface: la face la plus polie présentait, au microscope, un aspect semblable à celui que donne parfois le polissage d'une roche par l'eau courante sur les parois des conduits, la face la moins polie présentait une micromorphologie plus analogue à celle d'une cassure fraîche.

II. Résultats pondéraux des expériences

Les échantillons ont perdu, en 96 heures, entre 2.7 et 8.4%₀ de leur poids. Ces pertes de poids sont élevées pour des attaques faites à l'aide d'une concentration en acide carbonique que l'on trouve couramment dans la nature.

Ce résultat rapide, nécessaire pour différencier, de façon significative, les échantillons étudiés, est essentiellement dû à la grande surface des échantillons par rapport à leur volume. Le rapport était de 0.500 mm²/mm³. Ce rapport n'introduit dans l'expérience aucune différence morphogénétique avec les processus naturels.

1. Vitesse de dissolution

La dureté de la solution a été mesurée périodiquement. Au bout de 96 heures, cette dureté variait, suivant les échantillons, entre 58 et 93 mg CaCO₃/l et, excepté les deux échantillons "extrêmes", variait en fait seulement entre 60 et 90 mg/l.

Les échantillons étudiés présentent donc des différences assez modérées dans leur vitesse de dissolution. La dureté la plus forte (93 mg/l) a été obtenue sur un calcaire très quartzueux (20% de grains de quartz de 60 à 200 μ, empâtés dans un calcaire poreux, friable, spathique pour un peu plus de la moitié, cryptogrenu pour le reste, éch. n° 511). De tous les échantillons, c'était en fait la seule roche présentant plus de 10% de minéraux insolubles.

2. Perte de poids totale

La perte de poids totale, mesurée par comparaison des pesées des échantillons séchés, avant et après expérience, est beaucoup plus variable, comme le montre le tableau ci-dessous.

Comparaison de la vitesse de dissolution et de la vitesse de perte de poids

Colonne T.H. : dureté de l'eau après 96 heures (en mg CaCO₃/l)

Colonne P.P. : perte de poids en 96 heures (en %₀ du poids initial)

<i>Frasnien et Givétien</i>			<i>Viséen et Tournaisien</i>			<i>Echantillons de Comparaison</i>		
n°	T.H.	P.P.	n°	T.H.	P.P.	n°	T.H.	P.P.
431	90*	8.4*	437	84	3.5	511''	93	4.9
430	79	2.7	434	84	3.2	520	87	4.3
429	77	3.4	433	82	3.2	511	82	3.8
450	69	—	445	78	4.0	512	77	2.7
428	66	—	419	64*	4.5*	514	70	4.1
427	61	2.9	440	64	2.8			
			423'	58	2.9			

* Chiffres calculés par extrapolation (expérience arrêtée après 90 heures).

Dans ce tableau, nous avons classé les échantillons en trois catégories:

- échantillons de calcaires belges givétiens et frasnien,
- échantillons de calcaires belges tournaisiens et viséens,
- échantillons de roches françaises aux fins de comparaison.

Les calcaires belges étudiés comportent tous moins de 10% de matières insolubles; ce sont donc tous des roches carbonatées "pures". L'échantillon n° 429 est très dolomitique (40%), de même que l'échantillon 427 (25%); les autres échantillons, qui seront décrits en détail dans une publication ultérieure, sont faiblement ou point dolomitiques et constituent des calcaires "purs" (moins de 10%, et le plus souvent moins de 5% de minéraux autres que la calcite). C'est pourquoi les échantillons de comparaison sont:

511 et 511'' : calcaire très quartzueux, de Cougnac, déjà décrit;

512 : calcaire métamorphique (marbre) d'Estour: spathite très fine, de 5 à 30 μ compacte, très pure;

- 514 : *dolomie*, entièrement spathique, formée pour une moitié de cristaux de dolomite très hétérométriques, atteignant 500 μ , et pour l'autre moitié de cristaux de calcite presque aussi hétérométrique, la structure d'ensemble étant bréchique; Moulis;
- 520 : calcaire faiblement argileux de Baume-les-Messieurs: calcaire essentiellement formé de corpuscules dont plus de la moitié sont cryptogrenus, et dont une partie sont gainés d'une pellicule argileuse (environ 5% d'argile)

Le calcaire très quartzueux est de tous le plus impur, et est celui qui perd le plus de poids (essais 511 et 511''); cela peut s'expliquer par la chute de grains de quartz (dont la calcite constituait le ciment) au fond de la chambre de réaction; mais en outre cet échantillon se dissout très vite, comme le montre tableau précédent. C'est un exemple typique d'accélération de la dissolution grâce à la désagrégation granulaire. A l'autre bout de l'échelle, la dolomie (éch. 514) se dissout le moins (un cinquième de moins que la moyenne des quatre autres essais) mais perd néanmoins à peu près autant de poids que la moyenne des autres échantillons de la série.

Quant au calcaire argileux et au marbre (éch. 520 et 512), ils se tiennent entre les extrêmes en ce qui concerne leur dissolution. Le calcaire argileux se dissout cependant plus vite et perd plus de poids que le marbre; le caractère cristallin, la grande compacité et l'homogénéité de ce dernier le prémunissent contre l'action de l'eau.

Le rapport entre perte de poids par dissolution et perte de poids totale au cours des essais est aisé à calculer pour les échantillons pour lesquels on dispose de toutes les données nécessaires.

Nous l'avons établi sans nous limiter à une durée de 96 heures, mais en comptant la totalité du temps d'expérience, afin d'augmenter la précision. Pour les échantillons soumis à plusieurs tests, nous avons additionné les résultats de ces tests. On trouvera ici quelques résultats placés dans le même classement que le tableau présenté plus haut (classement dans chacun des trois groupes, par ordre de vitesses de dissolution expérimentale décroissantes).

Ce tableau met en évidence la très grande variabilité du rapport "perte de poids par dissolution/ perte de poids totale": de 1 (action de la dissolution seule) à 0.44 (action de la dissolution *moins importante* quantitativement que celle de la désagrégation granulaire).

Rapport entre perte de poids par dissolution et perte de poids totale

Colonne H : nombre d'heures d'attaque
 Colonne P.P. : perte de poids totale en mg
 Colonne P.D./P.P.: rapport entre poids perdu par dissolution et P.P.

<i>Frasnien et Givétien</i>				<i>Viséen et Tournaisien</i>			
n°	H.	P.P.	P.D./P.P.	n°	H.	P.P.	P.D./P.P.
431	91	158	0.44	437	96	74	0.90
430	126	73	1	434	96	66	1
429	106	75	0.88	433	107	78	0.92
427	96	57	0.84	445	104	67	0.92
				419	90	82	0.59
				440	96	53	0.94
				423	168	100	0.85

Echantillons de Comparaison

n°	H.	P.P.	P.D./P.P.
511	243	205	0.82
520	105	93	0.84
512	143	77	1
514	143	108	0.61

Il ne faut pas confondre la partie non dissoute dans les expériences avec un résidu nécessairement insoluble: ce qui tombe par désagrégation pourrait très bien être ultérieurement dissous. Mais justement, les résultats de nos calculs donnent à penser que la partie de la roche évacuée, dans la nature, à l'état solide, peut très bien être considérablement plus importante que le "résidu insoluble" que l'on oppose généralement à la fraction calcaire de la roche.

L'étude quantitative de l'attaque des échantillons ici décrits impose cependant encore deux conclusions.

La perte de poids des échantillons en 96 heures a varié entre 2.7 et 8.4 %, soit de 1 à 3. Pendant ce temps, l'action de la dissolution ne variait qu'entre 58 et 93, soit de 1 à 1.6.

Il appert donc que la désagrégation granulaire est dans ces expériences le processus le plus marquant de différenciation de l'attaque des calcaires. La désagrégation est ici induite par la dissolution, et par la dissolution seule. Il ne s'agit nullement de considérer la désagrégation comme un *processus d'attaque* des calcaires plus important que la dissolution, mais bien comme un *processus de différenciation* plus important, dans le cadre des expériences et *a fortiori* dans certaines conditions naturelles où la vitesse d'écoulement de l'eau va de pair avec une turbulence qui met en mouvement des particules solides et provoque la corrosion, ou qui provoque des tourbillons et donne naissance à l'évrosion (érosion tourbillonnaire).

III. Résultats morphologiques des expériences

L'examen microscopique des plaquettes soumises à la dissolution et la comparaison de l'état de leur surface met en évidence le caractère fortement sélectif de la dissolution.

Nous nous bornerons à énoncer ici les conclusions générales principales de nos observations.

1. La calcite cryptogrenue est plus vite dissoute que la calcite spathique. Dans *tous* les échantillons où les deux types sont en présence, la calcite cryptogrenue (moins de 5 μ) est en dépression par rapport à la calcite bien cristalline. Nous n'avons observé aucune exception à cette règle, que la calcite cryptogrenue constitue la matrice de la roche ou au contraire qu'elle soit la matière constitutive de corpuscules, entourés d'un ciment bien cristallisé (plus de 5 μ).
2. La dolomite, dans les expériences réalisées, est très peu dissoute. Les cristaux de dolomite sont fortement mis en relief par rapport à la calcite et, dans certains cas, ils sont complètement dégagés et peuvent tomber. Les veines de dolomite et les cristaux de dolomite inclus dans des veines de calcite se montrent aussi fermement résistants que les rhomboédres de dolomite constituant la masse de la roche. Enfin, la présence de 40% de dolomie (éch. 429) suffit à ralentir fortement l'attaque de la calcite elle-même, qui est protégée par la dolomite, surtout si celle-ci est répartie assez uniformément dans la roche. Cette immunité observée dans nos expériences est due à l'absence de corrosion; en effet, l'échantillon 429, en dissolution expérimentale, ne perd que le quart du poids perdu par l'échantillon 431 (beaucoup moins dolomitique), alors que dans la nature ils sont également attaqués par l'eau courante.
3. Les calcaires à minces passées argileuses sont fortement attaqués. L'argile, en se désagréant, augmente la surface de contact du calcaire avec l'eau, dégageant des aspérités dans la calcite grenue surtout (éch. n° 431 p. ex.). La désagrégation et la dissolution s'appuient mutuellement et chacune favorise l'autre.
4. Les discontinuités, telles que les surfaces de stratification, sont activement exploitées par la dissolution. C'est le cas aussi bien de minces discontinuités, parfois locales, que des joints stylolithiques.

IV. Premières conclusions

1. L'étude d'une "forme de dissolution naturelle" place l'observateur devant un résultat global. En isolant un seul facteur: la dissolution, et en fixant les caractères du solvant, nous avons pu étudier les différences intrinsèques entre quelques types lithologiques. C'est ainsi, par exemple, que nous avons la certitude que le "cavernement" intense des roches cryptogrenues de nos régions est dû à une vitesse de dissolution plus grande que celle des roches à plus gros cristaux.
2. L'élimination de tout matériel abrasif et de toute agitation énergétique, n'a cependant pu empêcher le départ par gravité de matière à l'état solide. Ceci met en évidence que dans la nature, *a fortiori*, la dissolution est presque toujours accompagnée de la chute de matière non dissoute — ou non encore dissoute, car nous avons mis l'accent sur le fait que le résidu n'est pas nécessairement insoluble.
3. La vitesse de désagrégation physique est beaucoup plus variable que la vitesse de dissolution, et introduit ainsi un facteur de différenciation dans le comportement des calcaires.
4. Est-il utile de préciser que les expériences ici présentées, ne portent *pas* sur la solubilité des calcaires, mais sur la vitesse de dissolution et la vitesse d'érosion totale?

Si un calcaire n'est que partiellement soluble, mais vite attaqué, les phénomènes karstiques ont plus de chance de s'y développer (au moins au début) que dans le calcaire voisin, même plus pur, mais en retard d'évolution.

Dans ce cas-ci — et le fait nous semble fréquent aussi dans la nature — l'évolution et parfois la situation finale ne dépendent pas intrinsèquement des équilibres statiques possible, mais des vitesses de marche des réactions qui mènent vers ces équilibres.

Références

- Kaye, C.A. 1957. The effect of solvent motion on limestone solution. *Journal of Geology*, 65, 35-46.
- Mowat, G.D. 1962. Progressive changes of shape by solution in the laboratory. *Cave Notes*, 4, 45-59.
- Roques, H. 1964. Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carbonique - eau - carbonate. *Annales de Spéléologie*, 19, 255-484.
- Watson, R.A. 1965. Similitude in experiments in cave geology. *Bulletin of the National Speleologic Society*, 27, 65-76.
- Weyl, P.K. 1958. The solution kinetics of calcite. *Journal of Geology*, 66, 163-176.

Received 27th January, 1972.

C. Ek & H. Roques,
Géologie et Géographie Physique,
Université de Liège,
Belgium.