

## KARSTIFICATION ET SOLUBILITÉ DU CO<sub>2</sub> DANS L'EAU

Lors de discussions à bâtons rompus, il arrive d'être surpris par l'assurance de certains collègues invoquant des règles ou lois physiques élémentaires pour justifier la présence de tel ou tel phénomène karstique. En effet, des lois relevées dans des manuels de physique ou de chimie sont parfois sorties de leur contexte pour expliquer des géomorphologies remarquables. Or, les lois élaborées en laboratoire ne supportent pas toujours le voyage lorsqu'on les transpose dans le monde réel. Il arrive souvent qu'elles soient reléguées au second plan, voire même mises au placard des bonnes idées à courte vie.

La loi de Henry sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau illustre assez bien un débat obsolète entre les adeptes des propriétés chimiques des gaz et les géomorphologues étudiant les massifs calcaires, dont l'étude requiert un peu d'observation et beaucoup de bon sens.

Dans un premier temps, il est proposé un exemple de calcul de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction des températures dans un contexte purement minéral. Puis, le champ d'observation est élargi pour prendre en compte les facteurs climatiques et notamment le rôle essentiel de la végétation dans la dissolution des massifs karstiques.

### I. Dans un monde purement minéral

En karstologie, il est fréquent de souligner que le CO<sub>2</sub> a la particularité d'être plus soluble dans des eaux froides que dans des eaux chaudes... Effectivement, la solubilité en CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau sous forme de gaz dépend de la pression et de la température selon la loi de Henry.

Température (°C)	Solubilité (g/l)
0	3,346
10	2,318
20	1,688
30	1,257
40	0,973
50	0,761
60	0,576

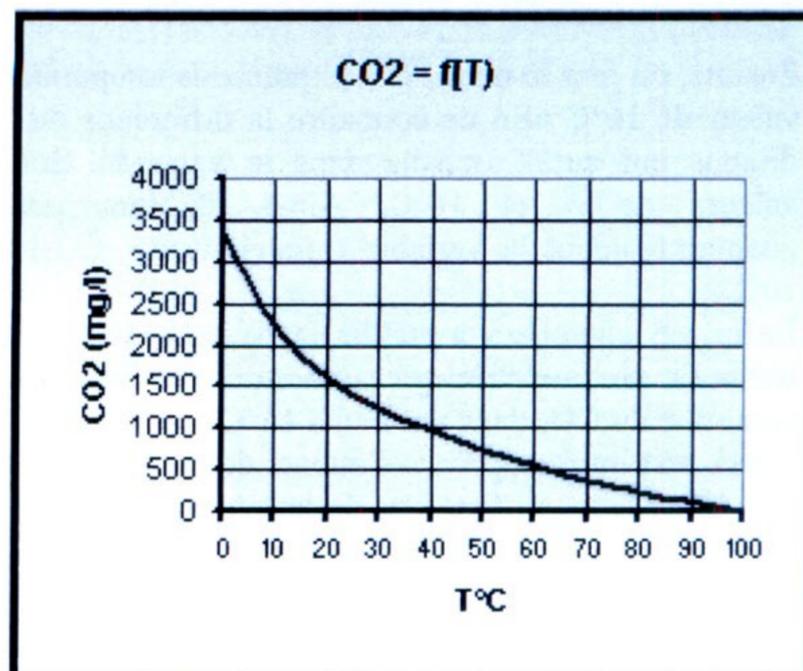


Figure 1 - Tableau de valeurs et diagramme de l'évolution de la solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la température de l'eau.

Dans les années 50, la reconnaissance de karsts au Spitzberg et dans le Nord-Ouest de l'Europe par Jean Corbel (1957) avait mise en avant cette particularité physique du CO<sub>2</sub> dissous, permettant ainsi de justifier le développement remarquable de certains karsts des contrées septentrionales.

Mais cette particularité physique du CO<sub>2</sub> a-t-elle une réelle incidence sur le développement des karsts et la formation des grottes ?

On peut en douter, notamment si on la compare aux quantités d'eau qui s'abattent sur les karsts tropicaux.

Un exemple de calcul de solubilité du CO<sub>2</sub> avec des cas concrets de karsts des zones tempérée et tropicale permettra de s'en faire une meilleure idée.

#### 1) Méthode de calcul assortie d'un exemple de bassin versant karstique

On cherchera à calculer la quantité de CO<sub>2</sub> que représente un écart de température des eaux d'environ 10°C. On prendra les valeurs de 6°C pour la zone tempérée et de 16°C pour la zone tropicale.

On extrapolera les valeurs de solubilité du CO<sub>2</sub> pour 6 et 16°C à partir d'un tableau de valeurs (fig. 1).

Valeur extrapolée pour 6°C : 2,729 g/l

Valeur extrapolée pour 16°C : 1,94 g/l

Prenons l'exemple d'un karst de montagne de la zone tempérée comme celui du Grand Coyer dans les Alpes du Sud, drainé par la source du Coulomp (Castellet-lès-Sausses, Alpes-de-Haute-Provence) dont le module annuel est d'environ 1 m<sup>3</sup>/s. Le bassin versant de la source est estimé à 35 km<sup>2</sup> dont une bonne partie se situe à plus de 2000 m d'altitude (fig. 2). En faisant l'hypothèse que la moyenne des températures de l'eau du bassin d'alimentation est celle de la source du Coulomp, on pourra calculer la quantité de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau qui s'écoule annuellement par cette source d'environ 6°C.



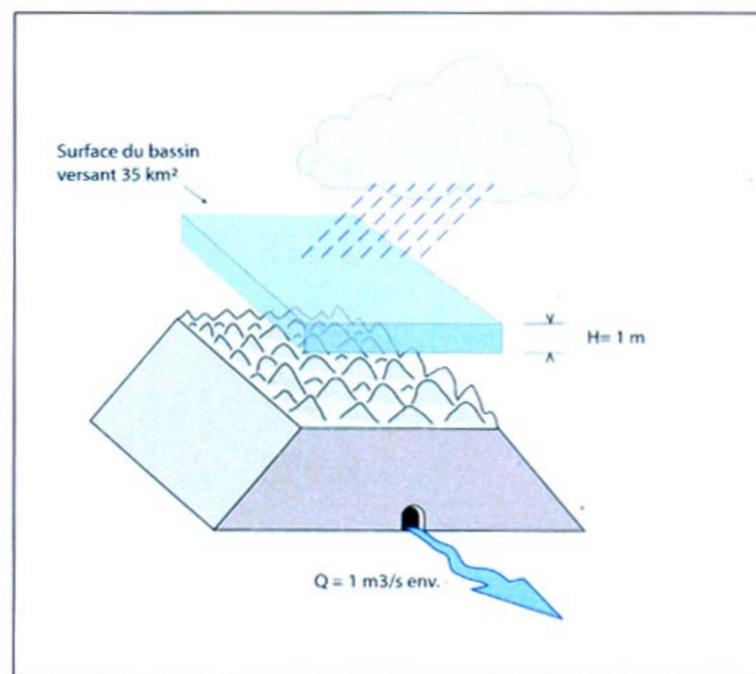
**Figure 2** - Dans les anciens cirques glaciaires du Grand Coyer, la végétation est rare. Les eaux du lac de Lignin (alt. 2280 m) se perdent pour réapparaître 900 m plus bas à la source du Coulomp.

Ensuite, on fera le même calcul pour une température de l'eau d'une valeur de 16°C afin de connaître la différence de quantité de CO<sub>2</sub> dissous qui aurait transité dans le karst du Coulomp entre des valeurs de 6 et 16°C. Ainsi, il sera possible d'évaluer quantitativement la variable (température / CO<sub>2</sub>) sur un écart de 10°C.

Enfin, on cherchera à établir la hauteur d'eau supplémentaire en terme de pluviométrie qui permettrait de compenser la plus faible solubilité du CO<sub>2</sub> dans une eau à 16°C.

Ainsi, on pourra apprécier l'impact de la loi de Henry (solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température) sur la karstification dans la zone tempérée (6°C).

**Figure 3** - Bloc-diagramme simplifié illustrant le bassin d'alimentation de la source du Coulomp dans les Alpes du Sud.



## 2) Détermination de la hauteur d'eau des bassins versants

Il convient de déterminer la hauteur des précipitations supplémentaires capables de compenser le déficit en CO<sub>2</sub> pour les deux valeurs de température de 6°C et 16°C.

Pour calculer la hauteur de précipitations supplémentaires capables de compenser le déficit en CO<sub>2</sub>, on pose :

$$\frac{X}{1,00 \text{ m}} = \frac{2,729 \text{ g/l}}{1,94 \text{ g/l}} = 1,40$$

Avec X la hauteur d'eau nécessaire pour obtenir la quantité de CO<sub>2</sub> dissous dans des eaux à 16°C.

La hauteur d'eau supplémentaire pour compenser le différentiel de solubilité entre des eaux à 6°C et des eaux à 16°C est de 40 cm (140 – 100 cm).

On arrive au même résultat avec la méthode suivante.

### a) Calcul pour une température de 5°C

Le module annuel de la source du Coulomp étant de 1,1 m<sup>3</sup>/s, la quantité d'eau transitant par la source au cours d'une année est donc de :

1,1 m<sup>3</sup>/s x 60 s x 60 mn x 24 h x 365 j = 34 689 600 m<sup>3</sup>/an soit 34,6896 km<sup>3</sup>/an

La hauteur d'eau tombée (H) sur le bassin versant de 35 km<sup>2</sup> est de :

$$H = \frac{34\,689\,600\text{ m}^3/\text{an}}{35\,000\,000\text{ m}^2} = 0,99\text{ m/an soit } 1\text{ m par an}$$

La quantité de CO<sub>2</sub> dissous qui transite dans l'eau à 6°C pour une période d'une année est donc de :

$$2,729\text{ g/l} \times 34\,689\,600\,000\text{ l/an} = 94\,668\text{ g, soit } 94\text{ kg de CO}_2$$

La quantité de CO<sub>2</sub> dissous qui transiterait dans une eau à 16°C pour une période d'une année est donc de :

$$1,94\text{ g/l} \times 34\,689\,600\,000\text{ l/an} = 67\,296,66\text{ g de CO}_2\text{ soit } 67\text{ kg}$$

Si le karst de la source du Coulomp se situait sous une latitude tropicale, le CO<sub>2</sub> dissous serait de 67 kg/an contre 94 kg/an dans la zone tempérée. Pour compenser la différence soit 27 kg/an, on cherchera à évaluer la hauteur d'eau supplémentaire nécessaire dans des conditions de température à 6°C.

Le CO<sub>2</sub> dissous à compenser étant d'environ 27 kg/an (94 668 g – 67 296 g = 27 372 grammes), que représentent 27 kg/an de CO<sub>2</sub> par an sur le bassin versant comme la source du Coulomp en termes de hauteur d'eau ?

Calcul de la hauteur de précipitations supplémentaires capables de compenser le déficit de 27 kg de CO<sub>2</sub> :

Q = quantité supplémentaire compensant 27 kg/an de CO<sub>2</sub> exprimée en litres  
 et H = hauteur d'eau tombée sur le bassin versant de 35 km<sup>2</sup> exprimée en m  
 et S = solubilité exprimée en g/m<sup>3</sup>

$$\text{On pose : } Q \times 0,00194\text{ g/m}^3 = 27\,372\text{ g}$$

$$\text{d'où } Q = \frac{27\,372\text{ g/an}}{0,00194\text{ g/m}^3} = 14\,109\,278\text{ m}^3\text{ soit } 14\text{ km}^3\text{ environ}$$

La hauteur d'eau supplémentaire se calcule comme suit :  
 soit Q = 14 109 278 m<sup>3</sup>

$$\text{d'où } H = \frac{14\,109\,278\text{ m}^3}{35\,000\,000\text{ m}^2} = 0,403\text{ m soit } 40\text{ cm}$$



**Figure 4** - Karst tropical de l'Alto Mayo sur le piémont amazonien des Andes (Agua Claras, San Martín, Pérou).

**b) Calcul pour une température de 16°C**

Le débit de la source du Río Negro (Rioja, San Martín, Pérou) est estimé à environ 15 m<sup>3</sup>/s, la quantité d'eau transitant par la source au cours d'une année est donc de :

$$15 \text{ m}^3/\text{s} \times 60 \text{ s} \times 60 \text{ mn} \times 24 \text{ h} \times 365 \text{ j} = 473\,040\,000 \text{ m}^3/\text{an} \text{ soit } 473,04 \text{ km}^3/\text{an}$$

La hauteur d'eau tombée (H) sur le bassin versant de 150 km<sup>2</sup> est de :

$$H = \frac{473\,040\,000 \text{ m}^3/\text{an}}{150\,000\,000 \text{ m}^2} = 3,15 \text{ m/an}$$

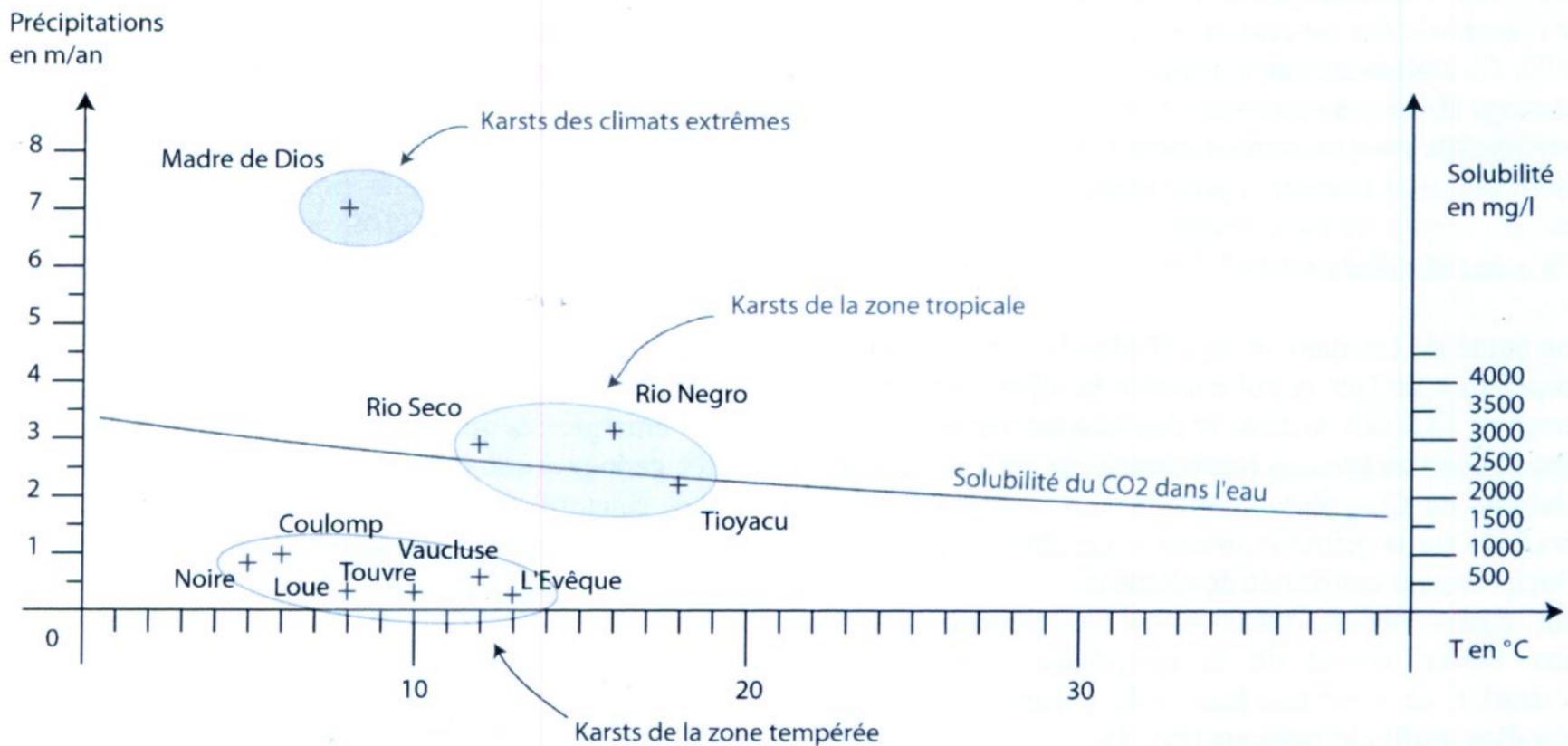
Pour calculer la hauteur de précipitations supplémentaires capables de compenser le déficit en CO<sub>2</sub>, on pose :

$$\frac{X}{3,15 \text{ m}} = \frac{2,729 \text{ g/l}}{1,94 \text{ g/l}} = 4,43 \text{ m/an}$$

Avec X la hauteur d'eau nécessaire pour obtenir la quantité de CO<sub>2</sub> dissous dans des eaux à 6°C. La hauteur d'eau supplémentaire pour compenser le différentiel en solubilité entre des eaux à 6°C et des eaux à 16°C est de 1,28 m (443 – 315 cm).

Noms	Massifs et pays	Débit moyen en m <sup>3</sup> /s	Bassins versants en km <sup>2</sup>	Précipitations en m	Température en °C	Origine des données
Source du Coulomp	Alpes du Sud (France)	1,1	35	1	6	CRESPE
Source du Río Negro	Alto Mayo (Pérou)	15	150	3	16	GSBM-ECA
Source de la Loue	Jura (France)	3	300	0,31	8	Divers
Goule Noire	Vercors (France)	1,7	64	0,83	5	Divers
Source du Río Seco	Soloco (Pérou)	1,1	12	2,9	12	GSBM-ECA
Source de Tioyacu	Alto Mayo (Pérou)	2,5	36	2,2	18	GSBM-ECA
Émergences inconnues	Madre de Dios (Chili)	?	?	7	8	Ultima Patagonia
Fontaine de Vaucluse	Vaucluse (France)	21	1240	0,54	12	Divers
Sources de la Touvre	Charente (France)	13,5	1300	0,32	10	Divers
Fontaine l'Evêque	Verdon (France)	1,5	180	0,26	13	Divers

**Figure 5** - Tableau de valeurs approximatives de différentes sources karstiques des zones tempérée et tropicale.



**Figure 6** - Diagramme des précipitations et de la solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la température. La baisse de solubilité dans des eaux plus chaudes ne change pas fondamentalement les données essentielles que sont la hauteur d'eau annuelle. Les précipitations de la zone tropicale restent, au minimum, trois fois plus importantes que dans la zone tempérée.

## 2) Dédution des calculs

Avec 40 cm d'eau, on peut considérer que la quantité d'eau (source du Coulomp) compensant la différence de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température n'est pas très significative si on la compare aux karsts tropicaux de l'Alto Mayo (Pérou) dont la température des eaux est d'environ 16°C et la hauteur d'eau des précipitations d'environ 3 m par an (fig. 5 & 6).

Après avoir tenté d'évaluer l'impact de la loi de Henry dans un monde purement minéral, il convient de retourner dans le monde réel des plantes pour rendre aux végétaux la place qui leur revient dans la dissolution des massifs calcaires.

## II. Dans le monde réel des plantes

Dans un monde uniquement minéral, les lois thermodynamiques (loi de Henry) prédisent une plus grande solubilité du CO<sub>2</sub> avec la diminution des températures. Mais le monde réel est tout autre. Les zones tropicales sont recouvertes par une végétation exubérante : il y pleut abondamment et le monde minéral souffre plus encore...

Deux exemples de karsts sont proposés, ceux du piémont amazonien et ceux, plus proches, du massif du Jura.

### 1) Le cas de l'Amazonie

En Amazonie et dans les zones tropicales en général, du fait d'une pluviosité importante la surface de réaction eaucarbonate

est plus élevée et conduit à une altération plus importante des roches, qu'elles soient calcaires ou non.

En effet, sous les tropiques la loi de Henry est largement compensée par le développement de la végétation qui contribue à l'acidité des sols. Même en présence des valeurs de précipitations égales, les températures plus élevées favorisent la croissance des végétaux et, partant, la dissolution du CO<sub>2</sub> dans les eaux à travers l'activité racinaire. Il faut noter que cette activité racinaire favorise non seulement la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau mais produit également ses propres acides qui contribuent à l'altération.

En plus de ces phénomènes chimiques, la végétation a une action physique sur la circulation de l'eau : le développement racinaire augmente la porosité des sols (favorise l'hydraulicité), donc accroît la surface de contact eau-roche et accélère ainsi l'altération.

Un extrait d'une thèse d'hydrogéochimie, même si elle se rapporte à l'altération des silicates, illustre assez bien le rôle combiné de la végétation et du CO<sub>2</sub> :

« La végétation haute, développant un réseau de racines, agit à quatre niveaux sur les taux d'altération : i) Les racines permettent la stabilisation des sols et favorisent la circulation hydrique et donc augmentent le temps de contact entre les eaux continentales et les minéraux silicatés (Lucas, 2001) ; ii) la respiration racinaire et microbienne dans les sols y accroît la pression partielle de CO<sub>2</sub>, et donc acidifie l'eau qui percole vers la roche mère ; iii) les plantes sécrètent des

acides organiques qui participent également à l'acidification des eaux (Berner, 1994, 2004a) ; iv) enfin, les racines des plantes dans la rhizosphère libèrent des charges transportées par les ions  $H^+$  et  $OH^-$  afin de contrebalancer un excès net d'assimilation de cations et d'anions, respectivement (Jaillard et al., 2003 ; Hinsinger et al., 2003 dans Perrin, 2008). Ce mécanisme de « pompe à protons » pourrait avoir une grande importance sur les processus d'altération au voisinage des racines (Uroz et al., 2006). Sur des études menées en particulier en Islande sur des coulées de lave couvertes ou non de végétation à tige (Moulton et al., 2000) montrent que les flux d'altération sont 8 à 10 fois plus importants sous couvert végétal dense. » (Moquet, 2011).

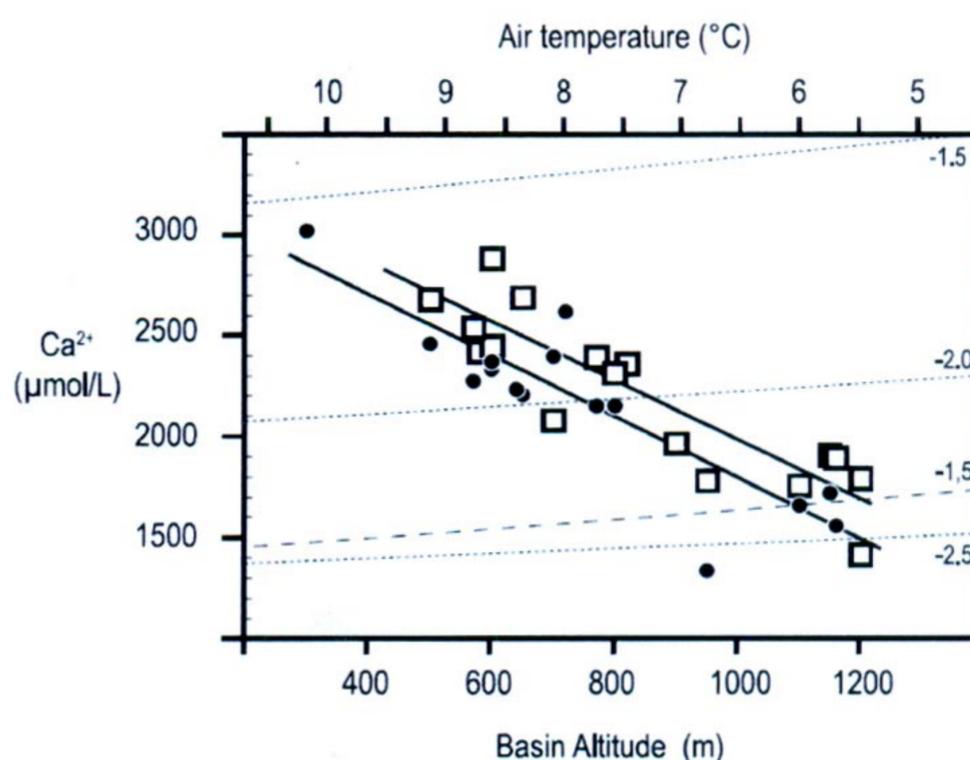
## 2) Le cas du Jura

Une étude de cas dans le Jura (Calmels et al., 2014) a montré que le gradient altimétrique, proportionnel à celui de la température de l'air et qui contrôle la répartition des espèces végétales (chênes, hêtres, sapins), a une incidence sur la teneur en  $CO_2$  des sources et des bassins versants. En résumé, les émergences qui drainent des bassins versants situés dans des zones basses, recouvertes par une végétation à feuilles caduques plus développées, présentent un taux de solubilité du  $CO_2$  plus important. Les caractéristiques des sources échantillonnées attestent d'une activité biologique plus forte sur le piémont jurassien que dans les parties élevées de la montagne au climat plus rude et où la végétation est principalement constituée de résineux.

Une figure illustre parfaitement le rapport entre l'effet naturel de la température sur l'altération de systèmes karstiques répartis le long d'un profil altimétrique (fig. 7).

Les matières dissoutes (ici représentées par l'ion  $Ca^{2+}$ ), libérées dans les eaux lors de l'altération, présentent des concentrations plus élevées dans les émergences drainant des bassins de basse altitude. En d'autres termes, à pluviométrie équivalente les karsts d'altitude (plus froid mais dont les eaux sont cependant moins agressives/moins riches en  $CO_2$ ) s'altèrent moins vite que les karsts de piémont (plus chaud).

**Figure 7** - Gradient de concentration de  $Ca^{2+}$  dissous en fonction de l'altitude du bassin versant et de la température moyenne de l'air (figure extraite de Calmels et al., 2014).



## 3) Déductions des observations

En résumé, dans un monde minéral, à précipitations équivalentes les eaux des zones chaudes sont moins « agressives », car elles dissolvent moins de  $CO_2$  que les eaux des zones froides. Cependant, dans notre monde - celui des plantes -, les zones tropicales sont plus humides et la différence de précipitations compense largement la perte de l'efficacité d'altération. La hauteur des précipitations est le facteur de premier ordre contrôlant les flux spécifiques d'altération des carbonates à l'échelle globale. Par ailleurs, l'activité végétale augmente avec la température et favorise ainsi la dissolution du  $CO_2$  dans l'eau. Enfin, l'activité racinaire produit ses propres acides et facilite la circulation de l'eau dans les sols.

## III. Conclusion

On constate que le déficit en  $CO_2$  dissous est largement compensé par le volume annuel des précipitations. La quantité de précipitations que reçoit un relief reste le facteur climatique prépondérant de sa karstification.

D'un point de vue géomorphologique, on doit considérer la solubilité du  $CO_2$  en fonction de la température de l'eau comme une donnée physique mineure qui n'a pas vraiment sa place dans les manuels de karstologie. D'ailleurs, le très savant ouvrage de Bernard Collignon « Spéléologie. Approches scientifiques » (1988) n'en fait pas état.

## IV. Références bibliographiques

CALMELS Damien, GAILLARDET Jérôme & FRANÇOIS Louis (2014) – Sensitivity of carbonate weathering to soil

CO<sub>2</sub> production by biological activity along a temperate climate transect. *Chemical Geology*, Elsevier, 390 (2014), pp. 4-86.

COLLIGNON Bernard (1988) – Spéléologie. Approches scientifiques. *Édisud édit.*, Aix-en-Provence, 240 p.

CORBEL Jean (1957) - Les karsts du Nord-Ouest de l'Europe et de quelques régions de comparaison. Étude sur le rôle du climat dans l'érosion des calcaires. Institut des Études rhodaniennes de l'université de Lyon, *Mémoires et Documents*, publication hors série de la Revue de géographie de Lyon, 1957, 541 p.

MOQUET Jean-Sébastien (2011) - Caractérisation des flux d'altération des contextes orogéniques en milieu tropical : cas des bassins andins et d'avant pays de l'Amazonie. *Thèse de doctorat*, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2012, 394 p.

## V. Remerciements

Merci à Jean-Sébastien Moquet, Jean Loup Guyot, Philippe Audra et Jean-Claude Nobécourt pour leurs commentaires avisés.