



Les sels solubles et le patrimoine bâti

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 1



Les sels

Un sel (au sens chimique) = composé ionique neutre formé de cations (ions positifs) et d'anions (ions négatifs) pouvant contenir des molécules d'eau dans sa structure moléculaire de base.

Les ions peuvent être
 - minéraux (F^- , Na^+ , Mg^{2+} , ...) ou organiques (CH_3COO^- , ...)
 - monoatomiques (K^+ , Cl^-) ou polyatomiques (SO_4^{2-} , NO_3^- , ...).

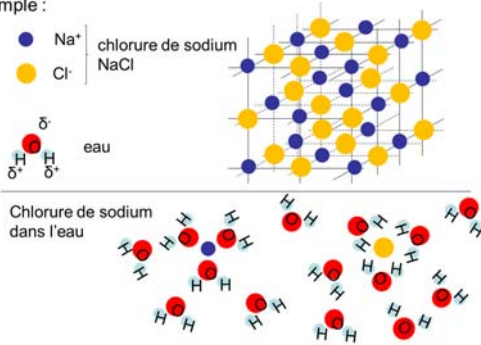
Une solution de sels dans l'eau est appelée électrolyte car les ions y sont dissociés et par conséquent la solution est conductrice de l'électricité

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 2



Sels + eau liquide : dissolution

composés ioniques → +/- solubles à l'eau (solvant polaire)
 Exemple :



Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 3



Sels + eau liquide : solubilité



Solution : mélange homogène de 2 ou plusieurs substances. Les constituants sont appelés **solvant** et **soluté**, le terme solvant étant réservé au constituant en excès en nombre de moles.

Concentration (massique) : masse de soluté dissous par unité de volume de solution

Some materials and conservation of the built heritage – The solids salts – BR 4



Sels + eau liquide : solubilité



Solubilité : la solubilité d'un soluté *s* dans un solvant *S* est la concentration maximale de *s* dans *S* de la solution obtenue par dissolution de *s* dans *S* à une T et une P données. La solution correspondante est dite saturée ou à saturation. Cette concentration peut avoir différentes unités (g/L, mol/L,...).

Some materials and conservation of the built heritage – The solids salts – BR 5



Les ions rencontrés sur le patrimoine bâti

(exemples des ions moins fréquents en italique)

Me ^{X+} (cation)	Base conj. ^{Y-} (anion)
Na ⁺ (sodium)	CO ₃ ²⁻ (carbonate)
K ⁺ (potassium)	HCO ₃ ⁻ (hydrogène carbonate)
Ca ²⁺ (calcium)	SO ₄ ²⁻ (sulfate)
Mg ²⁺ (magnésium)	NO ₃ ⁻ (nitrate)
NH ₄ ⁺ (ammonium)	Cl ⁻ (chlorure)
Al ³⁺ (<i>aluminium</i>); Ni ⁺ (<i>nickel</i>); Zn ²⁺ (<i>zinc</i>); etc.	HCOO ⁻ (<i>formiate</i>); C ₂ O ₄ ²⁻ (<i>oxalate</i>); CH ₃ COO ⁻ (<i>acétate</i>); etc.

Some materials and conservation of the built heritage – The solids salts – BR 6



Conservation Science Consulting Sarl

Quelques exemples de sels qui peuvent être trouvés sur le patrimoine bâti

Nom minéralogique	Formule chimique	Solubilité ds l'eau [g/L]	hr équil. 20°C	% eau cristalline
Calcite	CaCO ₃	0.014	100	0
Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	2.14 (25°C)	>99	20.9
Thermonatrite	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O	33	97.9	14.5
Thénardite	Na ₂ SO ₄	162	81.5 (25°C)	0
Salpêtre	KNO ₃	315	94.6	0
Sylvite	KCl	344	85.1	0
Halite	NaCl	358	75.5	0
Bischofite	MgCl ₂ .6H ₂ O	543	33.1	52.3
Epsomite	MgSO ₄ .7H ₂ O	710	90.1	51.2
Nitronatrite	NaNO ₃	880	75.2	0
Mirabilite	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	900	93.6	55.9
Nitrocalcite	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	2660	53.6	30.5

(valeurs à 20°C; c.f. www.saltwiki.net)

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 7



Conservation Science Consulting Sarl

Les sels et l'eau cristalline

Certains sels peuvent avoir divers degrés d'hydratation :

Nom minéralogique	Formule chimique	Eau cristalline [% m]	Volume molaire [ml/mol] ⁴⁾	Hr équilibre [%]
Natron	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	63.0	196.0	97.9 (20°C) ¹⁾
Thermonatrite	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O	14.5	55.1	71 (35°C) ¹⁾
Mirabilite	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	55.9	219.8	95.6 (25°C) ²⁾
Thénardite	Na ₂ SO ₄	0	142.0	76.4 (25°C) ²⁾
Epsomite	MgSO ₄ .7H ₂ O	51.2	146.8	≈ 90 (20°C) ³⁾
Hexahydrate	MgSO ₄ .6H ₂ O	50.9	132.6	51.7 (25°C) ²⁾
Kiesérite	MgSO ₄ .H ₂ O	13.0	53.9	49.4 (25°C) ²⁾

¹⁾ hr équilibre du sel selon Arnold & Zehnder, 1991
²⁾ hr déshydratation du sel selon Steiger et al. 2008 resp. 2011
³⁾ valeur approximative tirée du diagramme de phase publié sur saltwiki.net
⁴⁾ www.saltwiki.net

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 8



Conservation Science Consulting Sarl

Origine des sels solubles trouvés sur le patrimoine bâti (= origine des ions)

Origines naturelles :

- eau de mer (tous les ions sauf NO₃⁻, NH₄⁺)
- eaux souterraines (tous les ions)
- eaux douces (tous les ions)
- activité biologique (NO₃⁻, NH₄⁺, oxalates C₂O₄²⁻)

Pierres de carrière :

- par ex. : molasse de Berne (≈ 0.1% Ca²⁺ et SO₄²⁻)

Pollution atmosphérique (SO₄²⁻, NOx, etc.)

- dépôt sec, dépôt humide

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 9



Origine des sels trouvés sur le patrimoine bâti (suite...)

Sels de déverglçage

- NaCl, CaCl₂, MgCl₂...

Herbicide

- NaCl...

Déjection animale

- K⁺, Na⁺, NO₃⁻, NH₄⁺

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR /10



Origine des sels trouvés sur le patrimoine bâti (suite...)

Matériaux de construction alcalins

- ciment / béton (Na⁺, K⁺, SO₄²⁻,...)
- verres solubles (K⁺ ± Na⁺ ± Li⁺)
- matériaux pouzzolaniques (Na⁺, K⁺, Mg²⁺,...)

Ignifugation des isolants (à insuffler) de matières organiques

- sels de bore ; verres solubles (=silicates solubles)

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR /11



Origine des sels trouvés sur le patrimoine bâti (suite...)

Matériaux d'entretien ou de restauration :

- produits de nettoyage s.l. (acides formique, citrique, etc. ; bases ; produits décapants ; carbonate d'ammonium ; EDTA ; etc.)
- produits de conservation (ancien produits : fluates, verres solubles ; consolidants modernes : p. ex. oxalate d'ammonium, phosphates d'ammonium, etc.)
- adjuvants aux produits de conservation (p. ex. ammoniac pour accélérer la prise des esters de silice)
- etc.

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR /12

Petits tests d'identification de sels minéraux (à faire systématiquement)



Stone materials and conservation of the built heritage - The soluble salts - BR /13

Petits tests d'identification de sels minéraux

Test : sels ou microorganismes ?

- a) Le dépôt blanc se dissout au moins partiellement dans l'eau :
 - sels présents
 - méthodes d'identification et dosage des sulfates (O. Rolland)



- b) Le dépôt ne se dissout pas du tout dans l'eau : si dépôt blanc sous forme de duvet similaire à une ouate → faire test à la flamme → si la matière se consume avec une flamme et/ou incandescence → microbiologie probable (microbiologie confirmée si le dépôt blanc écrasé entre les doigts émet une odeur de moisi)



Stone materials and conservation of the built heritage - The soluble salts - BR /14

Petits tests d'identification de sels minéraux



pH ?



pH acide: orange à rouge
pH basique: vert à bleu



Stone materials and conservation of the built heritage - The soluble salts - BR /15



Conservation Science Consulting Sàrl

Principal soluble salts in building stones (in CH):

	English	French	
Chlorures	halite	"	NaCl
	sylvite	sylvine	KCl
Nitrates	niter	salpêtre, nitre	KNO ₃
	nitronatrite	" , nitratine	NaNO ₃
	ammonium nitrate	nitrate d'ammonium	NH ₄ NO ₃ (pH<7)
Sulfates	thenardite	thénardite	Na ₂ SO ₄
	mirabilite	"	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
	gypsum	gypse	CaSO ₄ ·2H ₂ O
	epsomite	"	MgSO ₄ ·7H ₂ O
	arcanite	"	K ₂ SO ₄
Carbonates	calcite	"	CaCO ₃ (pH>7)
	natron	"	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O (pH>7)
	thermonatrite	"	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O (pH>7)
	trona	"	Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O (pH>7)
Oxalates	weddellite	"	Ca(C ₂ O ₄)·2(H ₂ O)
	whewellite	"	Ca(C ₂ O ₄)·(H ₂ O)
Sels complexes	ettringite	"	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O
	darapskite	"	Na ₃ (SO ₄)(NO ₃)·H ₂ O

Some minerals and composition of the built heritage – The soluble salts – BR /16



Conservation Science Consulting Sàrl

The crystallization problem

Some minerals and composition of the built heritage – The soluble salts – BR /17



Conservation Science Consulting Sàrl



Some minerals and composition of the built heritage – The soluble salts – BR /18

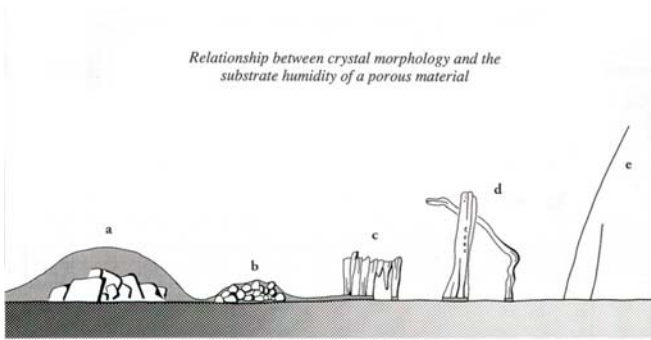


Consulting Sári

Nancy, 7.6.2008
Black crust of gypsum on the
Euville limestone



Stone materials and conservation of the built heritage - The soluble salts - BR /19



Relationship between crystal morphology and the
substrate humidity of a porous material

s soluble salts - BR /20

From: Arnold, A.; Zehnder, K. (1991): Monitoring wall paintings affected by soluble salts.- The Conservation of Wall Paintings. Proc. Symp. Courtauld Inst. Art & Getty Conservation Inst., London, July 13-16, 1987, 103-135.- The Getty Conservation Institute.

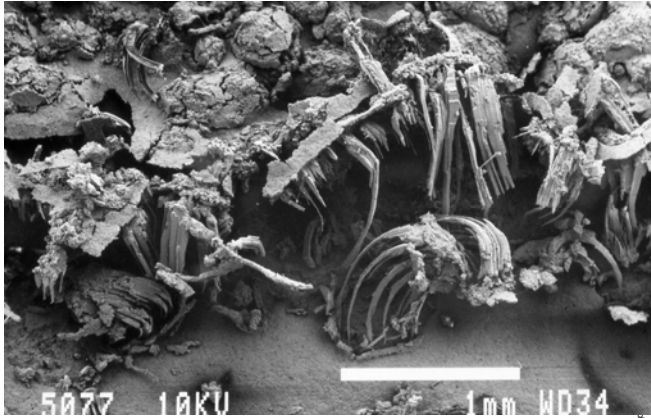


Conservation Science Consulting Sári



Nancy, rampart, 7.6.2008 (photo: C. Bläuer)

Stone materials and conservation of the built heritage - The soluble salts - BR /21

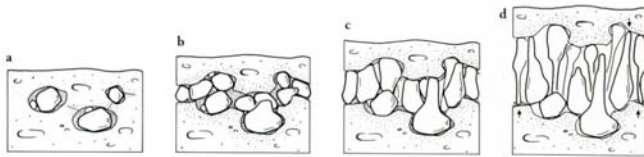


Paint layer on a ceramic with halite (NaCl) efflorescences (Laborexperiment)

Photo Konrad Zehnder

BR 22

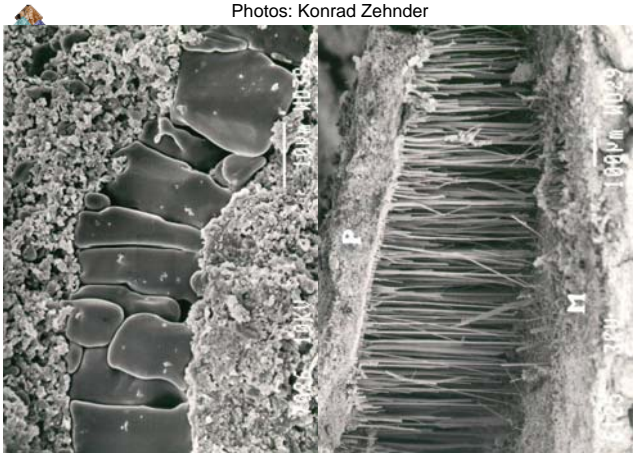
Model of disruption process by crystallizing salts



aus: Arnold, A.; Zehnder, K. (1991): Monitoring wall paintings affected by soluble salts.- The Conservation of Wall Paintings. Proc. Symp. Courtauld Inst. Art & Getty Conservation Inst., London, July 13-16, 1987, 103-135.- The Getty Conservation Institute.

BR 23

Photos: Konrad Zehnder

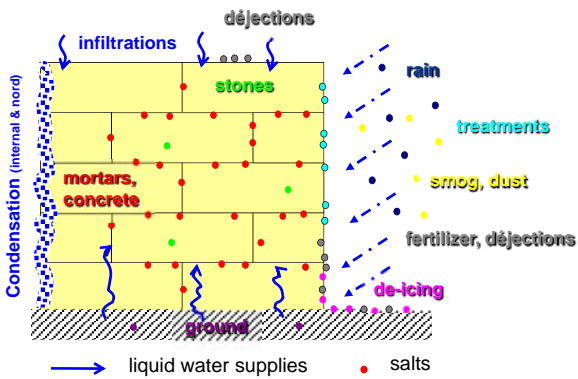


Nitronatrite (NaNO₂) in ceramic (lab. experiment)

BR 24



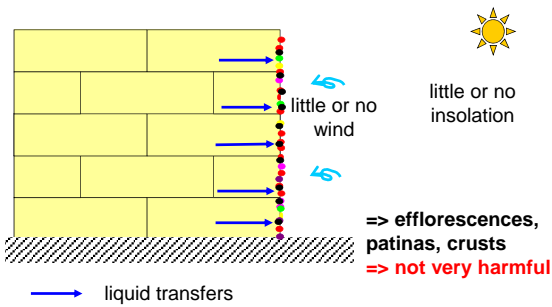
Origin of salts and water in buildings



Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 25



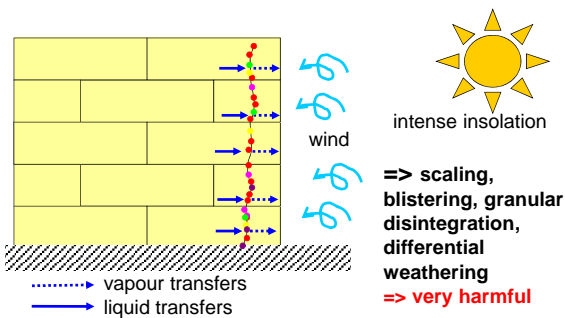
Evolution of water and salts in case of slow drying



Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 26



Evolution of water and salts in case of fast drying



Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 27



The hygroscopicity (or deliquescence) problem

Deliquescence humidity: the relative humidity above which a material absorbs humidity from the air and dissolves

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 2/3



Fribourg, Notre-Dame basilica, 2.11.2008

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 1/3



Kaysersberg castle, Alsace, France, 8.05.2008

© Vincent COURCELEAUD
(<http://www.trekearth.com/gallery/Europe/France/East/Alsace/Kaysersberg/photo909171.htm>)

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 2/0
