

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.

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

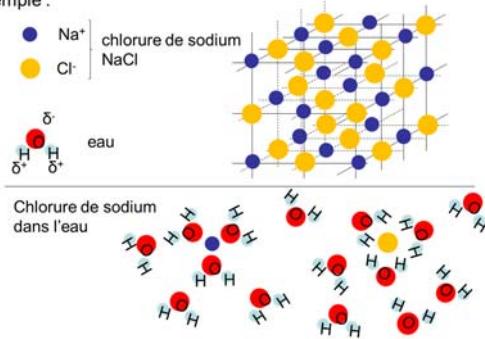
Les ions peuvent être
 - minéraux (F^- , Na^+ , Mg^{2+} , ...) ou organiques (CH_3COO^- , ...)
 - monoatomiques (K^+ , Cl^-) ou polyatomiques (SO_4^{2-} , NO_3^- , ...).

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 /3

Sels + eau liquide : dissolution

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





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



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 , ...).



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+} (aluminium); Ni^{+} (nickel); Zn^{2+} (zinc); etc.	HCOO^- (formiate); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalate); CH_3COO^- (acétate); etc.



Conservation Science Consulting Sàrl

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	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.14 (25°C)	>99	20.9
Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33	97.9	14.5
Thénardite	Na_2SO_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	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	543	33.1	52.3
Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	710	90.1	51.2
Nitronatrite	NaNO_3	880	75.2	0
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	900	93.6	55.9
Nitrocalcite	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	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 Sàrl

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	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	63.0	196.0	97.9 (20°C) ¹⁾
Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14.5	55.1	71 (35°C) ¹⁾
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	55.9	219.8	95.6 (25°C) ²⁾
Thénardite	Na_2SO_4	0	142.0	76.4 (25°C) ²⁾
Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	51.2	146.8	≈ 90 (20°C) ³⁾
Hexahydrite	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50.9	132.6	51.7 (25°C) ²⁾
Késérite	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13.0	53.9	49.4 (25°C) ²⁾

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



Conservation Science Consulting Sàrl

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

Origines naturelles :

- eau de mer (tous les ions sauf NO_3^- , NH_4^+)
- eaux souterraines (tous les ions)
- eaux douces (tous les ions)
- activité biologique (NO_3^- , NH_4^+ , oxalates $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

Pierres de carrière :

- par ex. : molasse de Berne (≈ 0.1% Ca^{2+} et SO_4^{2-})

Pollution atmosphérique (SO_4^{2-} , 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 dé verglaçage

- 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)



Dépôt blanc sous forme de duvet : sel ou microorganismes ?

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts ... BR 113



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)



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



Petits tests d'identification de sels minéraux



pH ?



Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts ... BBR /15



pH acide: orange à rouge

pH basique: vert à bleu





Conservation Science Consulting Sàrl

Principale soluble salts in building stones (in CH):

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

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR /n/6



Conservation Science Consulting Sàrl

The crystallization problem

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



Conservation Science Consulting Sàrl



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

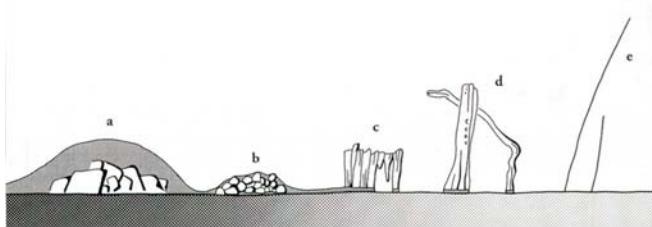


Consulting Sàrl

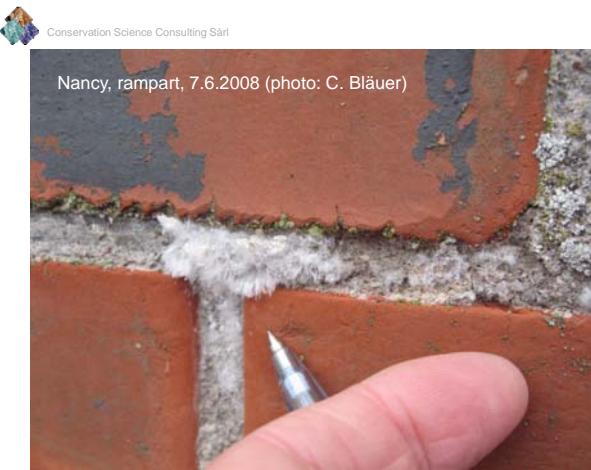


Nancy, 7.6.2008
Black crust of gypsum on the
Euville limestone

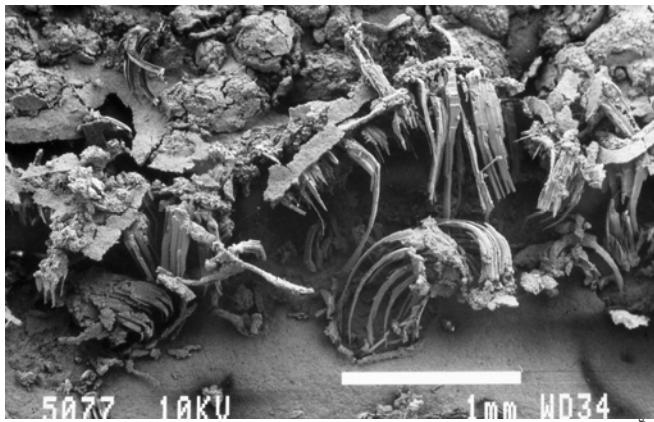
Relationship between crystal morphology and the substrate humidity of a porous material



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.



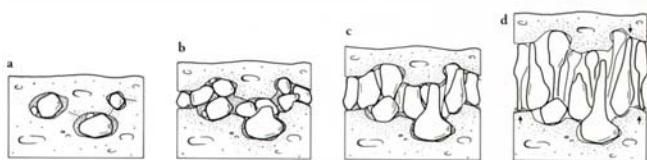
Nancy, rampart, 7.6.2008 (photo: C. Bläuer)



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

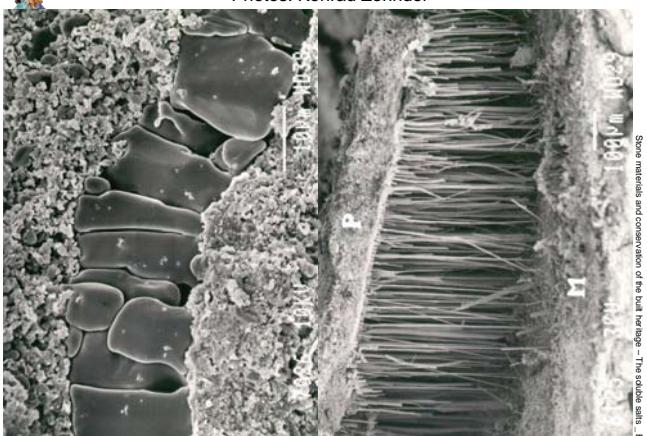
Photo Konrad Zehnder

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.

Photos: Konrad Zehnder

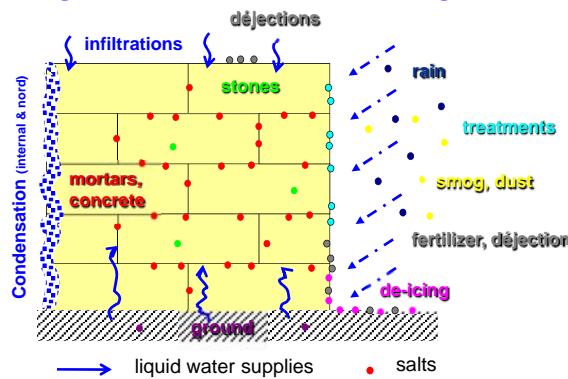


Nitronatrite (NaNO_3) in ceramic (lab. experiment)



Conservation Science Consulting Sàrl

Origin of salts and water in buildings

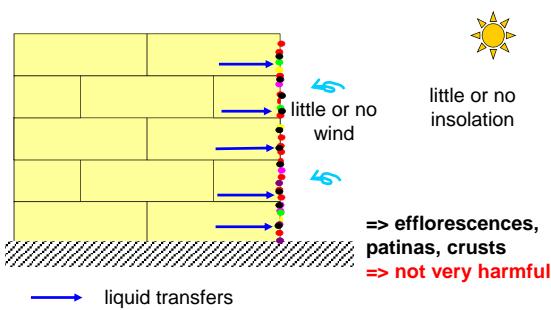


Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts ... BR 2/25



Conservation Science Consulting Sàrl

Evolution of water and salts in case of slow drying

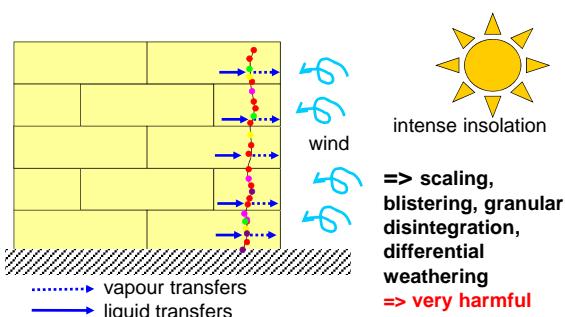


Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts ... BR 2/26



Conservation Science Consulting Sàrl

Evolution of water and salts in case of fast drying



Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts ... BR 2/27

The hygroscopicity (or deliquescence) problem

Deliqescence humidity: the relative humidity above which a material absorbes humidity from the air and dissolves

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts ... BR 228



Fribourg, Notre-Dame basilica, 2.11.2008

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts ... BR 229



Kaysersberg castel, Alsace, France, 8.05.2008



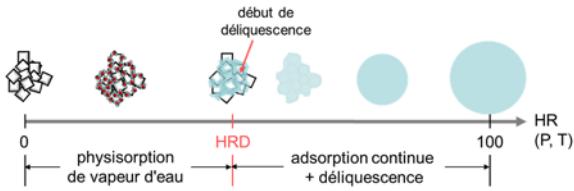
© Vincent COURCELAUD
[\(http://www.trekearth.com/gallery/Europe/France/East/Alsace/Kaysersberg/photo909171.htm\)](http://www.trekearth.com/gallery/Europe/France/East/Alsace/Kaysersberg/photo909171.htm)

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts ... BR 300

Eau vapeur + sels : déliquescence

Déliquescence : propriété d'un corps qui peut passer à l'état liquide en adsorbant l'eau vapeur contenue dans l'air ambiant.

Pour une T et une P données, chaque **sel pur** possède sa propre **humidité relative de déliquescence (HRD)** ou HR d'équilibre (HRE).



Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 01

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

Nom minéralogique	Formule chimique	Solubilité eau [g/L]	hr déliq. 20°C	% eau cristalline
Calcite	CaCO ₃	0.014	100	0
Gypse	CaSO ₄ ·2H ₂ O	2.14 (25°C)	>99	20.9
Thermanatrite	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

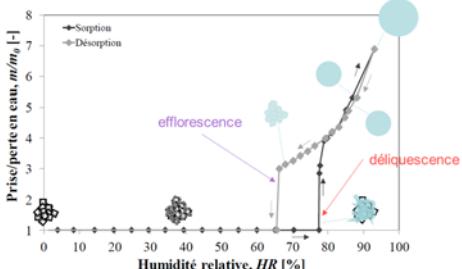
(valeurs à 20°C; c.f. www.saltwiki.net/)

Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 02

Eau vapeur + sels : efflorescence

Le phénomène inverse de la déliquescence est l'**efflorescence**.

Pour une T et une P données, chaque **sel pur** possède sa propre **humidité relative d'efflorescence**.



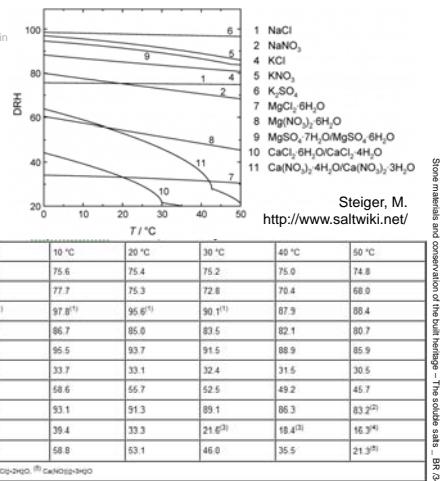
Stone materials and conservation of the built heritage – The soluble salts – BR 03

d'après Dupas-Langlet M., 2013. De la déliquescence au montage des poudres cristallines : cas du chlorure de sodium. Thèse de doctorat, Compiègne, 226 p.



Conservation Science Consulting

Deliquescence humidity & temperature



Conservation Science Consulting Sàrl

Formula	Molecular mass (g/mol)	% H ₂ O (w)	Name FR	Name EN	solubility (g/L) / 20°C	Relative humidity of deliquescence or equilibrium (%)
Na ₂ CO ₃ ·MgCl ₂ ·6H ₂ O	250.2	32.0	anhydrosulfate	anhydrosulfate	159 (20°C, 1300 (20°C))	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	164.13	23.0	anhydrite	anhydrite	0	
CaCl ₂ ·6H ₂ O	204.13	33.0	anhydrite	anhydrite	1	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	130.11	32.0	anhydrite de calcium	anhydrite formate	140 (20°C)	
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	236.15	35.0	anhydrite	anhydrite	3660	98.5% (0°C), 53.6% (20°C), 50.5% (50°C)
CaCl ₂ ·2H ₂ O/CaCl ₂ ·4H ₂ O	125.09	37.5	effigritate	effigritate	150	53.7% (0°C), 30.8% (20°C), 22.4% (50°C)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	180.09	35.0	effigritate	effigritate	150	53.7% (0°C), 30.8% (20°C), 22.4% (50°C)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	184.41	32.0	glauberite	glauberite	10.04 (20°C)	8.0% (50°C)
CaCl ₂ ·2H ₂ O	164.13	23.0	glauberite	glauberite	0	
CaCl ₂ ·6H ₂ O	204.13	33.0	glauberite	glauberite	1	
CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	145.15	32.0	hydrhydrate, bassanite	Plaster of Paris	3	
CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	145.15	31.1	hydrhydrate, bassanite	Plaster of Paris	3	
CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	158.42	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	23	
CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	171.96	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	25	
CaSO ₄	174.5	3.0	hydrhydrate de potassium	hydrhydrate	250	
CaSO ₄	174.5	3.0	hydrhydrate	hydrhydrate	111.5	98.2% (0°C), 87.6% (20°C), 97% (50°C)
CaSO ₄ ·0.5H ₂ O/Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	113.5	35.0	hydrhydrate	hydrhydrate	150	
CaSO ₄ ·0.5H ₂ O/2H ₂ O	141.2	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	144	88.8% (0°C), 84.3% (20°C)
K ₂ CO ₃	100.12	0.0	hydrhydrate	hydrhydrate	144	88.8% (0°C), 84.3% (20°C)
K ₂ CO ₃	100.12	0.0	carbonate de potassium	potassium carbonate	333	
MgSO ₄ ·7H ₂ O	210.37	34.0	hydrhydrate, saupière	hydrhydrate	140 (20°C)	94.8% (0°C), 93.8% (20°C)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	210.37	34.0	hydrhydrate, saupière	hydrhydrate formate	140 (20°C)	94.8% (0°C), 93.8% (20°C)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	256.41	42.0	hydrhydrate	hydrhydrate	705	97.4% (0°C), 54.4% (20°C), 51.4% (50°C)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	256.41	42.0	hydrhydrate	hydrhydrate	705	97.4% (0°C), 54.4% (20°C), 51.4% (50°C)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	203.31	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	143	93.5% (0°C), 33.7% (20°C), 32.4% (50°C)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	203.31	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	143	93.5% (0°C), 33.7% (20°C), 32.4% (50°C)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	138.37	39.1	hydrhydrate	hydrhydrate	175 (0°C)	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	174.48	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	160	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	174.48	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	160	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	241.48	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	170 (0°C)	90.1% (0°C), 84% (20°C)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	241.48	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	170 (0°C)	90.1% (0°C), 84% (20°C)
MgCl ₂ ·6H ₂ O/H ₂ O	120.72	33.0	hydrhydrate	hydrhydrate	144 (0°C)	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	242.14	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	144 (0°C)	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	242.14	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	144 (0°C)	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	134.48	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	142	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	134.48	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	142	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	332.19	35.0	hydrhydrate	hydrhydrate	160	93.8 (0°C), 86 (20°C), 87% (50°C)
MgCl ₂ ·4H ₂ O/H ₂ O	245.05	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	140 (0°C)	
MgCl ₂ ·4H ₂ O/H ₂ O	245.05	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	140 (0°C)	
MgCl ₂ ·4H ₂ O/H ₂ O	158.44	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	158	
MgCl ₂ ·4H ₂ O/H ₂ O	164.99	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	160	77.9% (0°C), 75.2% (20°C), 74.3% (50°C)
MgCl ₂ ·4H ₂ O/H ₂ O	164.99	32.0	hydrhydrate	hydrhydrate	160	77.9% (0°C), 75.2% (20°C), 74.3% (50°C)
MgCl ₂ ·4H ₂ O/H ₂ O	30.54	32.0	hydrhydrate d'ammonium, ammoniate	ammonium nitrate	1787	65% (0°C), 61.3% (20°C)

55