

Evaporation et cristallisation de sels solubles dans un réseau poreux modèle

M. ANGELI ^a, C. RAUFASTE ^b, D. K. DYSTHE ^b

a. Norges Geotekniske Institutt (NGI), PO Box 3930 Ullevål Stadion, 0806 OSLO (Norvège)

b. Physics of Geological Processes (PGP), University of Oslo, PO Box 1048 Blindern, 0316 OSLO (Norvège)

Résumé :

L'objectif de ce travail expérimental est d'obtenir des observations à l'échelle des pores de la cristallisation de sels solubles dans un réseau poreux au cours de l'évaporation. Des tests d'évaporation sont effectués en laboratoire sur des réseaux modèles avec de l'eau distillée puis différentes saumures afin d'observer l'influence de ces cristaux sur l'évaporation du réseau poreux. Les résultats montrent que le sulfate de sodium ne ralentit que très peu l'évaporation durant la majeure partie du processus, le chlorure de sodium la ralentit fortement une fois la croûte complétée au bout de quelques heures, alors que le sulfate de magnésium l'inhibe presque entièrement après quelques minutes.

Abstract:

The purpose of this experimental study is to obtain pore scale observations of the crystallization of soluble salts in a porous network during drying. Drying tests are performed with model porous media with deionised water first, then with saturated brines to observe the influence of these crystals on the drying of porous networks. The results show that sodium sulphate barely slows the drying during most of the process, sodium chloride slows it strongly once the crust is completed (a few hours) while magnesium sulphate almost completely prevents it from a few minutes after the start.

Mots clefs: évaporation, cristallisation, sels, pores

1 Introduction

La cristallisation de sels dans les réseaux poreux est un processus qui contribue de manière importante à la dégradation des roches [1]. Celle-ci est par exemple un agent important de l'érosion des roches dans des environnements polaires, arides ou en bord de mer. Ce processus est aussi responsable de la dégradation de nombreux bâtiments et monuments anciens exposés à ces sels solubles par remontée capillaire ou par la pollution atmosphérique. C'est aussi une raison de la dégradation accélérée de certains bétons. Enfin, la présence de sels dans un réseau poreux pouvant à la fois créer des fractures ou boucher des pores, elle modifie donc grandement la circulation de fluides dans ce réseau ce qui peut poser des problèmes dans certains domaines comme par exemple l'extraction d'huile ou de gaz dans le domaine pétrolier [2].

2 Matériel et méthodes

2.1 Matériel

Le réseau poreux utilisé dans les expériences est constitué d'une monocouche de billes de verre de 500 µm de diamètre collées avec de la résine Epoxy entre deux lames de verre : une épaisse (1 mm d'épaisseur) et une autre fine (100 µm). L'intérêt de cette méthode est de pouvoir observer une éventuelle dégradation de la fragile lame de verre au sommet du système. L'évaporation de la solution n'est possible que par un seul côté du système, les autres étant bouchés par de la résine.

Un des sels utilisés au cours des expériences est le sulfate de sodium. Il est reconnu comme l'un des sels les plus destructeurs pour les roches [1] et est pour cette raison le plus utilisé dans les tests de dégradation accélérée. Il a la particularité d'avoir deux formes stables à température et pression ambiantes : la thénardite (phase V anhydre) ainsi que la mirabilite décahydratée. Il existe aussi deux autres formes instables dans ces conditions : la phase III anhydre ainsi qu'une phase heptahydratée [3]. Leurs zones respectives de stabilité sont reportées sur le diagramme de phase de la figure 1. Les phases anhydres I, II et IV sont des polymorphes qui ne sont pas stables à température et pression ambiantes [4,5]. Il est généralement établi que la thénardite est presque sans danger pour la roche, et que la majorité des dégâts a lieu au cours de la transformation de la thénardite en une phase hydratée, supposément la mirabilite [6]. Mais de récentes études montrent que la phase heptahydratée pourrait être à l'origine de ces importants dégâts [7]. Notons que la phase heptahydratée est plus susceptible de cristalliser lors du refroidissement d'une solution de sulfate de sodium [3,5,7], mais on peut aussi l'observer parfois lors de son évaporation [8].

Le second sel utilisé est le sulfate de magnésium. C'est un autre sel hydraté, avec trois formes stables à température ambiante : la kieserite, l'hexahydrate et l'epsomite. Il est aussi communément utilisé dans des cycles de dégradation accélérée des roches en laboratoire [1,9]. Afin de comparer l'effet des sulfates de sodium et de magnésium à un sel avec un diagramme de phase plus simple, les expériences seront aussi menées avec du chlorure de sodium qui n'a qu'une phase stable à température et pression ambiantes : l'anhydre halite.

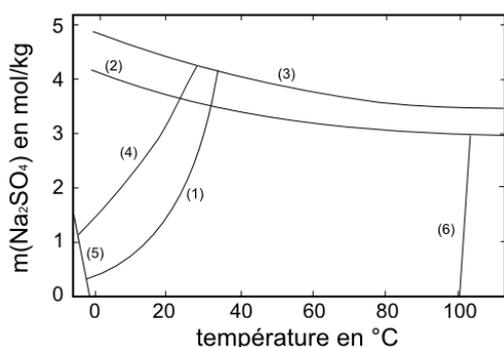


FIG. 1 – Système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Solubilités de: (1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (mirabilite), (2) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ (thénardite), (3) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{III})$, (4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (5) température de gel et (6) température d'ébullition [5].

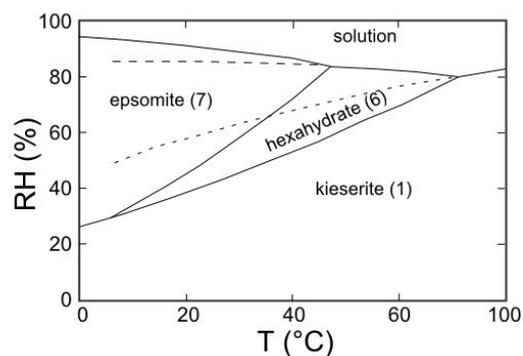


FIG. 2 – Système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Température et humidité relative à l'équilibre de l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), de l'hexahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de la kieserite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [9].

2.2 Méthodes

Le protocole expérimental utilisé est simple : un réseau poreux synthétique propre est envahi par imbibition capillaire de saumure saturée, puis séché à température ambiante (entre 20 et 22 °C). L'expérience est filmée par une caméra reliée à un microscope stéréo de grossissement 0.6 à 6 x. Des tests de référence effectués avec de l'eau distillée ont montré un séchage complet du milieu en une quinzaine d'heure.

3 Résultats et discussion

3.1 Chlorure de sodium

La figure 3 présente un réseau modèle après 20h de séchage à température ambiante. On remarque la présence d'une fine croûte de cristaux d'halite à la surface de l'échantillon. La croûte a seulement 2 voire 3 grains d'épaisseur (figure 4). La présence de nombreuses lentilles de solutions piégées à l'intérieur du réseau montre que le réseau n'a pas eu le temps de sécher entièrement à cause des efflorescences en surface. La répartition de ces lentilles est homogène à l'intérieur du réseau poreux, ce qui entraîne une répartition

homogène des cristaux dans l'échantillon après séchage complet (si l'on exclut la croûte externe). Ces lentilles d'eau sont encore présentes en aussi grand nombre après 80h de séchage, montrant donc une évolution très lente au cours des 60h suivantes.

La croûte paraît donc très imperméable et une fois qu'elle recouvre toute la surface ouverte, l'évaporation n'a plus lieu que par diffusion de vapeur à travers la porosité de la croûte d'halite formée comme observé par Prat [10]. Ceci est en accord avec la tendance de l'halite à précipiter directement à l'interface entre la saumure et l'air [8]. Une fois que l'évaporation par diffusion de vapeur prend le pas sur le flux capillaire, les lentilles de saumure piégées à l'intérieur du réseau poreux deviennent de plus en plus sursaturées puisqu'elles perdent des molécules d'eau (sous forme de vapeur) mais pas leur sel dissout. L'eau de la saumure des plus gros pores encore remplis s'évapore en premier [11] et les sels vont précipiter à l'intérieur du réseau poreux dans les zones où la saumure est la plus lente à s'évaporer : autour des grains (figure 5). Il s'agit en fait des pores les plus petits du réseau modèle. On peut faire l'analogie avec l'expérience de Rodriguez-Navarro et Doehne [8] qui observent eux aussi la présence de chlorure de sodium dans les pores les plus petits de la pierre de Monks Park.

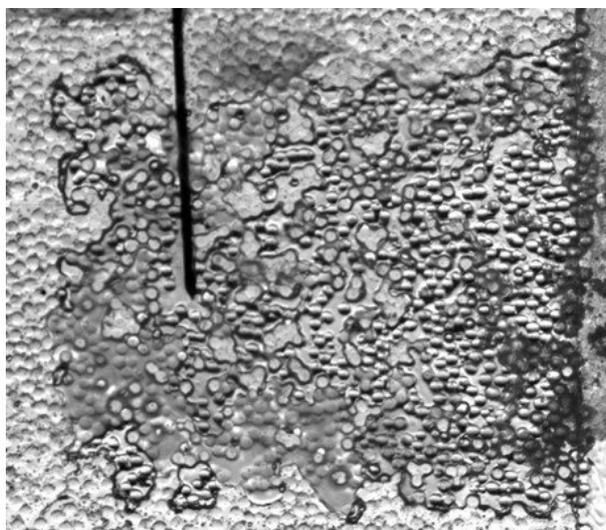


FIG. 3 – Réseau poreux modèle imprégné entièrement de solution saturée de chlorure de sodium après 20h de séchage à température ambiante (la taille des grains est 500 μ m).

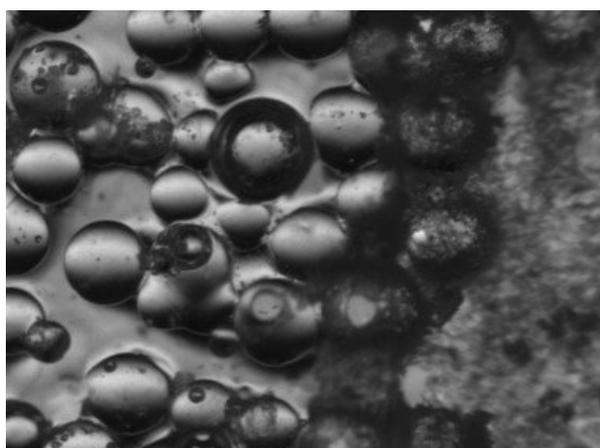


FIG. 4 – Fine croûte de chlorure de sodium formée à la surface (la taille des grains est 500 μ m).

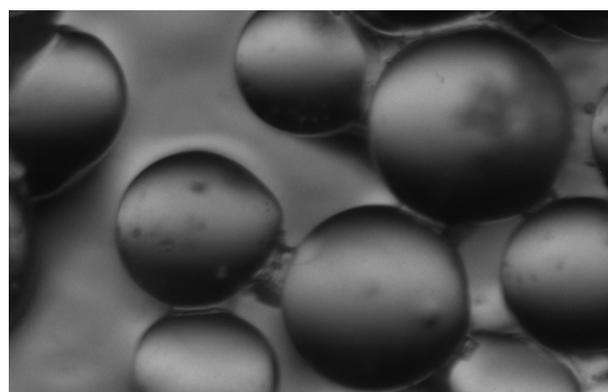


FIG. 5 – Cristaux de halite précipités au contact entre les billes (la taille des grains est 500 μ m).

3.2 Sulfate de sodium

La figure 6 montre un second réseau poreux modèle après imbibition complète par une saumure saturée en sulfate de sodium et 20h de séchage à température ambiante (entre 20 et 22°C). On observe au niveau de la

surface évaporante l'épaisseur de la croûte de sel formée : elle atteint cette fois jusqu'à dix grains d'épaisseur (figure 7). L'espace entre les grains juste sous la surface de la croûte est rempli de cristaux qui semblent être de la thénardite. Cette observation concorde avec le fait que les cristaux de mirabilite auraient tendance à croître sous l'interface air-eau [8], donc continueraient à croître sous la croûte où un film de solution est maintenu tout au long de l'évaporation. Ce type de zone intermédiaire riche en grains et en sel est classique pour les roches à pores suffisamment gros pour permettre une évaporation capillaire importante, comme par exemple dans les expériences de dégradation accélérée de la roche fine de St Maximin sur Oise [2]. Elle s'observe aussi sur les maçonneries où cette cristallisation sous la surface cause de la desquamation et de la désagrégation granulaire [1,2].

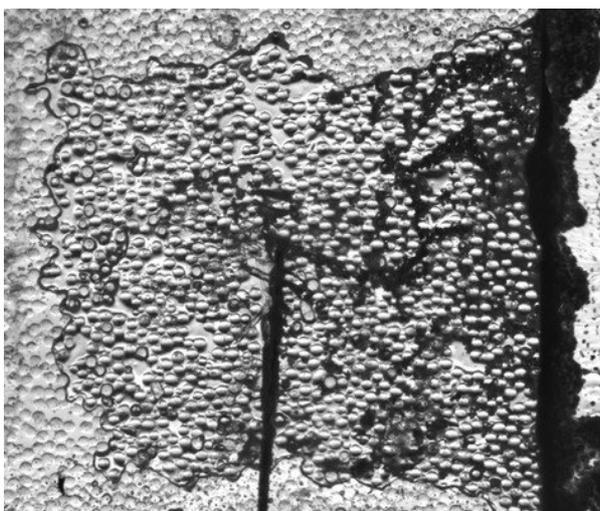


FIG. 6 – Réseau poreux modèle imprégné entièrement de solution saturée de sulfate de sodium après 20h de séchage à température ambiante (la taille des grains est 500 μ m).

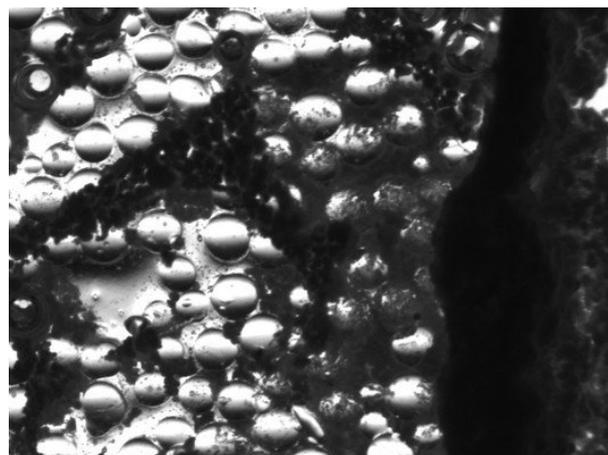


FIG. 7 – Large croûte de sulfate de sodium formée à la surface (la taille des grains est 500 μ m).

On observe aussi en permanence au cours du séchage un film d'eau reliant l'intérieur du réseau à la croûte, hydratant la thénardite par l'intérieur. Cette thénardite de la croûte va progressivement s'hydrater en mirabilite au contact de cette eau. Cette mirabilite obtenue va, au contact de l'air, se déshydrater et reformer de la thénardite, réinitiant le cycle. Ce processus s'apparente au « creeping » des solutions salines observé par Washburn [8,12]. Il permet une évaporation rapide de la saumure, aussi rapide que celle de l'eau distillée. Cette évaporation paraît d'autant plus rapide que la thénardite semble aspirer la saumure vers la surface pour s'hydrater, et qu'une partie de l'eau est présente dans le réseau dans la structure de la mirabilite (figure 8), diminuant ainsi la quantité de liquide dans le réseau.

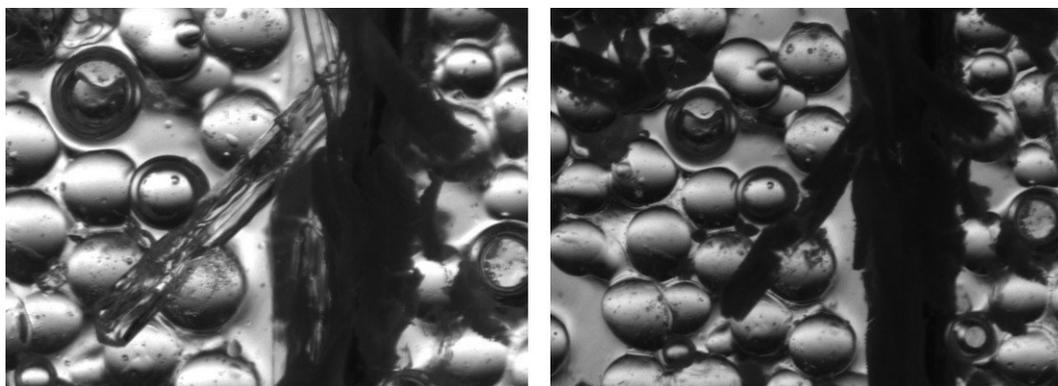


FIG. 8 – Déshydratation d'un cristal de mirabilite en thénardite entre 20 et 80h de séchage. Les nombreux cristaux de thénardite obtenus gardent la forme du cristal initial de mirabilite (la taille des grains est 500 μ m).

Cependant, une fois que la continuité hydraulique est rompue à l'intérieur de l'échantillon, la croûte externe s'assèche définitivement et la fin de l'évaporation se produit dans les mêmes conditions que pour le chlorure de sodium : par diffusion de vapeur à travers la porosité de la croûte de thénardite. Au cours de la fin de cette évaporation, la mirabilite se déshydrate progressivement en thénardite au fur et à mesure que la vapeur d'eau s'échappe du système par diffusion (figure 8). Dans les conditions de l'expérience (entre 20 et 22°C), cette déshydratation a lieu autour de 72% d'humidité relative [13].

3.3 Sulfate de magnésium

La figure 9 montre un troisième réseau poreux initialement saturé de saumure saturée de sulfate de magnésium après 20 h puis 120h de séchage sous les mêmes conditions. On observe que même après 120 h de séchage, les trois quarts du réseau sont encore saturés de saumure. Le sulfate de magnésium a formé après quelques minutes une croûte très fine et très imperméable (figure 10) qui, comme dans le cas du chlorure de sodium, ne permet plus l'évaporation que par diffusion de vapeur à travers la croûte. Cette croûte est composée d'epsomite, la phase heptahydratée stable dans les conditions de l'expérience. On peut noter que, de la même manière que la thénardite et l'halite, l'epsomite ne croît uniquement qu'à l'interface entre l'air et la saumure.

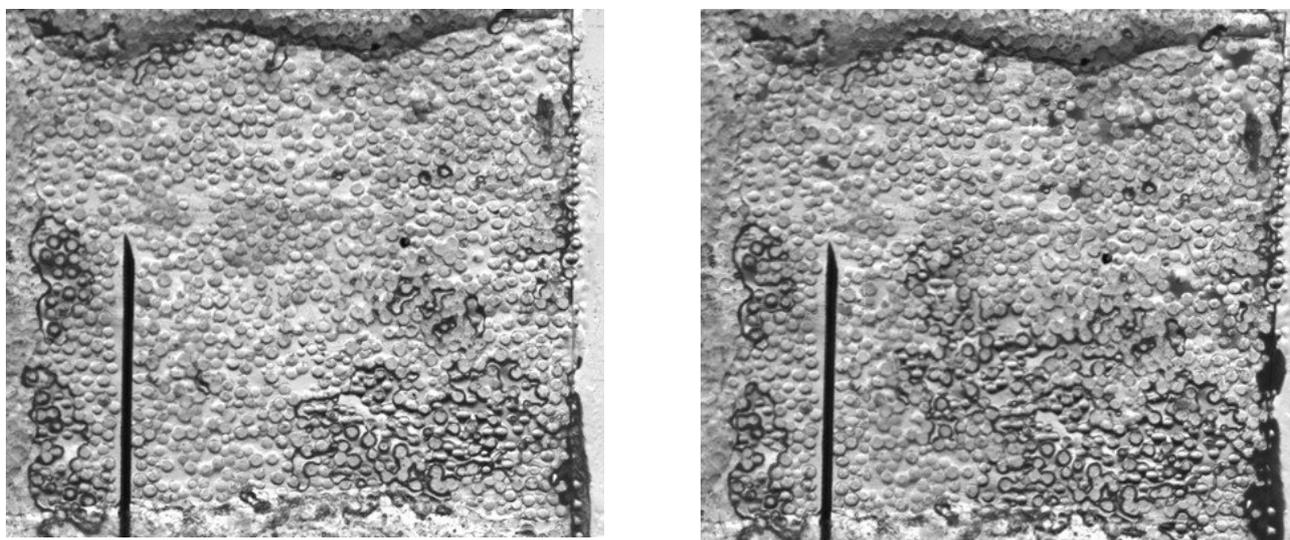


FIG. 9 – Réseau poreux modèle imprégné entièrement de solution saturée de sulfate de magnésium après 20h (gauche) et 120 h (droite) de séchage à température ambiante (la taille des grains est 500 μ m).

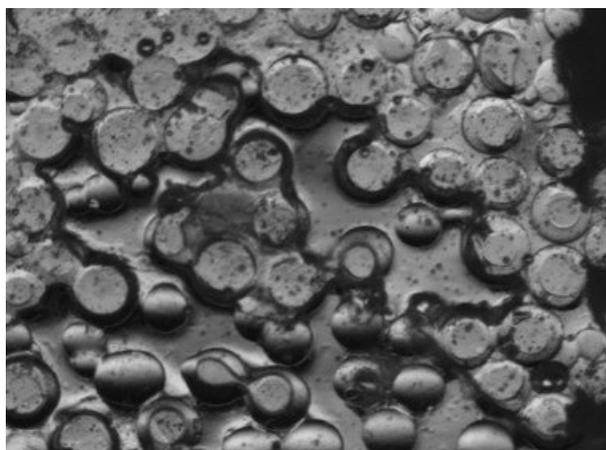


FIG. 10 – Fine imperméable croûte de sulfate de magnésium formée à la surface évaporante (la taille des grains est 500 μ m).

4 Conclusion

Cette étude présente les mécanismes en jeu lors de l'évaporation d'une solution saline imprégnant un réseau poreux modèle. Les trois sels utilisés, bien qu'aux mécanismes de cristallisation très différents, provoquent la formation d'une croûte de cristaux au niveau de la surface évaporante. Cependant ces trois croûtes ont des effets très différents sur la localisation des cristaux dans les réseaux après le séchage. La croûte formée par le chlorure de sodium bloque presque toute évaporation. Celle-ci ne peut plus avoir lieu que sous la forme de diffusion de vapeur à travers sa porosité, et entraîne une répartition homogène des cristaux de sel dans le réseau poreux. Au contraire, la croûte de sulfate de sodium permet une évaporation beaucoup plus rapide au moyen de cycles d'hydratation-déshydratation, et montre une accumulation de cristaux au niveau de la surface évaporante. Enfin, la croûte de sulfate de magnésium est très fine et presque complètement imperméable.

La nature des sels présents dans les roches va donc avoir une influence importante sur la saturation de la roche, et donc sur sa durabilité. Une évaporation plus rapide dans le cas du sulfate de sodium permet de plus nombreux cycles d'imbibitions-séchage, donc de plus nombreuses cristallisations possibles dans le réseau ce qui fatigue la roche à long terme. Au contraire, le fait que le chlorure de sodium ou le sulfate de magnésium ralentissent fortement l'évaporation permet de limiter les cristallisations et protège ainsi la roche des dangers du sel. Cependant, à l'opposé, une roche contenant en permanence de la saumure dans son réseau poreux est plus sensible aux dégâts causés par le gel.

Remerciements

Merci à Olav Gundersen pour son aide précieuse dans la préparation des expériences.

Références

- [1] Goudie A. et Viles H., Salt weathering hazards, Wiley, Chichester, 1997.
- [2] Angeli M., Multiscale study of stone decay by salt crystallization in porous networks, thèse de l'université de Cergy-Pontoise, 2007.
- [3] Hartley H., Jones B. M. et Hutchinson G. A., Spontaneous crystallization of sodium sulfate solutions, *Journal of the Chemical Society* 93, 1908.
- [4] Choi B. K. et Lockwood D. J., Ionic conductivity and the phase transitions in Na_2SO_4 , *The American Physical Society* 40, 4683-4689, 1989.
- [5] Steiger M. et Asmussen S., Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and the generation of stress, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4291-4306, 2008.
- [6] Chatterji S. et Jensen A. D., Efflorescence and breakdown of building materials, *Nordic Concrete Research* 8, 56-61, 1989.
- [7] Hamilton A., Hall C. et Pel L., Sodium sulfate heptahydrate: direct observation of crystallization in a porous material, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 212002 (5pp), 2008.
- [8] Rodriguez-Navarro C. et Doehne E., Salt weathering : influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern, *Earth Surface Processes and Landforms* 25, 191-209, 1999.
- [9] Steiger M., Linnow K., Juling H., Gülker G., El Jarad A., Brüggerhoff S. et Kirchner D., Hydration of $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ and generation of stress in porous materials, *Crystal growth and design* 8, 336-343, 2008.
- [10] Prat M., Interplay between drying and salt crystallization in model porous media, *Crystallization in Porous Media conference*, Paris, 2008.
- [11] Rose D. A., Water movement in porous materials: Part 2-The separation of the components of water movement, *British Journal of Applied Physics* 14, 491-496, 1963.
- [12] Washburn E. R., The creeping of solutions, *Journal of Physical Chemistry* 31, 1246-1248, 1927.
- [13] Kracek F.C., *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, Volume 3, pp. 351-385, 1928.