



**UNIVERSITÉ
D'ORLÉANS**



**ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO)

THÈSE présentée par :

Claudie HULIN

soutenue le : **08 décembre 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre

**Couplage géochimie-géomécanique dans
les milieux poreux non saturés**

Tension capillaire – Pression de cristallisation

THÈSE dirigée par

Lionel MERCURY

Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS

Daniel BROSETA

Professeur, Université de Pau

Noushine SHAHIDZADEH

Professeur associée, Van der Waals-Zeeman Instituut

JURY

Patrick SIMON

Président du jury

Hannelore DERLUYN

Chargée de recherche CNRS, Université de Pau

Patrick Dangla

Ingénieur en Chef des Travaux Publics de l'Etat,
laboratoire Navier

SOMMAIRE

Introduction générale.....	- 7 -
1 Erosion, altération et conditions d'évaporation.....	- 7 -
2. Objectifs et approche :.....	- 10 -
3. Plan du manuscrit.....	- 11 -
Première partie	
Effet de la cristallisation des sels sur l'altération - Pression de cristallisation.....	- 13 -
I Etude bibliographique.....	- 15 -
1. Le sel, agent d'érosion.....	- 15 -
1.1. Description et localisation d'une figure particulière d'altération : l'alvéolisation.....	- 15 -
1.2. Conditions nécessaires à l'altération par le sel.....	- 17 -
1.3. Figures d'altération.....	- 23 -
2. Conceptualisation du phénomène.....	- 25 -
2.1. A l'échelle du pore : modèle classique de pression de cristallisation.....	- 25 -
2.2. A l'échelle du réseau poreux.....	- 30 -
3. Travaux expérimentaux.....	- 33 -
3.1. Protocoles utilisés.....	- 33 -
3.2. Interprétation de la littérature.....	- 34 -
4. Résumé de l'étude bibliographique.....	- 44 -
II. Etude expérimentale.....	- 49 -
1. Matériel et protocole : cristallisation de sels dans des microcapillaires.....	- 50 -
2. Rôle de la forme et de l'état de surface du capillaire.....	- 52 -
3. Cristallisation dans le système Na_2SO_4	- 54 -
4. Re-imbibition des capillaires post cristallisation.....	- 72 -
4.1. Imbibition des microcristaux primaires de thénardite.....	- 72 -
4.2. Imbibition des microcristaux issus de la déshydratation de la mirabilite.....	- 74 -
4.3. Imbibition des cristaux massifs de thénardite.....	- 84 -

5. Refroidissement des capillaires post cristallisation.....	- 98 -
5.1 Mise en évidence de la mirabilite dans un espace restreint.....	- 98 -
5.2 Deuxième cas : Cristal « sec »	- 104 -
5.3. Fracturation	- 108 -
5.4. Mouvement des cristaux.....	- 108 -
III. Discussion.....	- 110 -
1. Coopération thénardite-mirabilite : sursaturation et géométrie.....	- 110 -
2. Modèles de contrainte	- 116 -
3. Projection dans le milieu naturel : porosité et conditions environnementales	- 118 -
Deuxième partie : Effets de la tension capillaire.....	- 121 -
I Introduction	- 123 -
1.1. Effets de la tension capillaire	- 123 -
1.2. Tension capillaire dans un macro-volume et métastabilité	- 124 -
II. Physique et thermodynamique capillaire	- 128 -
1 Physique de la capillarité : Young- Laplace, Young-Dupré et Kelvin.....	- 128 -
1.1. Equilibre mécanique de Young Dupré – notion de tension de surface	- 128 -
1.2. Equilibre mécanique de Young Laplace	- 129 -
1.3. Equilibre chimique de Kelvin – force motrice de la capillarité.....	- 131 -
2. Thermodynamique capillaire.....	- 134 -
2.1. Equilibres solide –eau sous tension.....	- 134 -
2.2. Equilibres gaz – eau sous tension.....	- 140 -
III. Approche expérimentale.....	- 144 -
1. Système capillaires.....	- 144 -
1.1. Matériel et méthode.....	- 144 -
1.2. Interaction sel - solution.....	- 148 -
1.3. Interaction gaz – solution capillaire	- 155 -
2. Tension de l'eau dans un macro-volume fermé : effets mécaniques.....	- 162 -
2.1. Matériels et protocole : inclusions fluide et spectroscopie Raman	- 162 -
2.2. Résultats et interprétations	- 168 -

VI. Discussion sur les effets de la tension capillaire	- 175 -
1. Tension dans les milieux poreux hétérogènes	- 175 -
2. Valeurs de tension et métastabilité	- 175 -
3. Effet de la tension capillaire sur les équilibres chimiques	- 176 -
4. Cas de l'équilibre solution-gaz, et retour à l'état de surchauffe	- 177 -
5. Effet mécanique de la tension capillaire	- 178 -
6. Projection dans le milieu naturel : porosité et conditions environnementales	- 179 -
Synthèse et conclusion générale	- 180 -
1. Facteurs environnementaux et de la porosité	- 180 -
2. Couplage entre la capillarité et la pression de cristallisation : sursaturation	- 182 -
2.1. Sursaturation	- 182 -
2.2. Cycles climatiques et géométrie des cristaux de sel	- 184 -
3. Effets mécaniques	- 184 -
4. Synthèse - projection dans le milieu naturel – cycles climatiques	- 185 -
5. Perspectives	- 188 -
Références	- 190 -
Annexes: Thénardite et mirabilite	- 203 -

Altération en contexte de séchage - milieux naturels



Bords de mer (Cornouailles, île de Skye)



Déserts chauds (Dakota)



Anti-Atlas, Maroc



Mud cracks, Vallée de la mort, Californie Photo Willa Wei

Altération des bâtiments de construction:



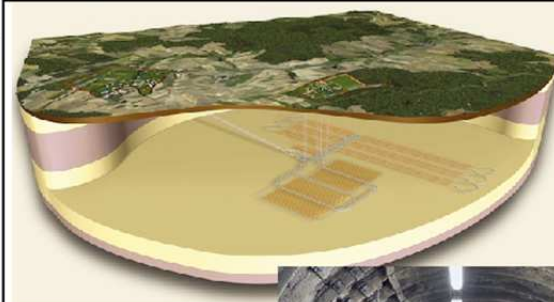
arenas-webdoc.nîmes.fr

Alvéolisation des Arènes de Nîmes (calcaire)



Fracture dans le ciment

Stockage des déchets nucléaires: Site expérimentale de Bure

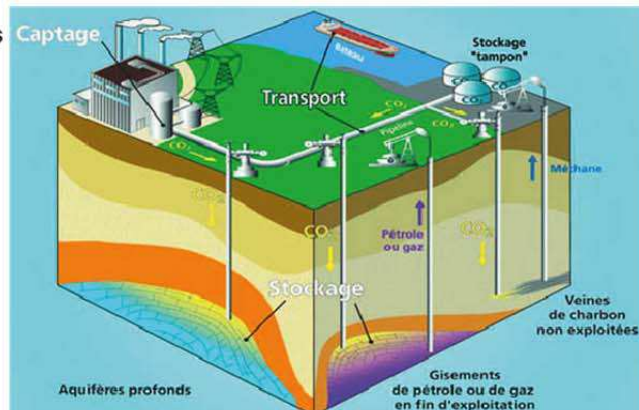


reporterre.net/



franceinter.fr

Stockage du CO₂ dans les aquifères profonds



ifpenergiesnouvelles.fr

INTRODUCTION GENERALE

1 Erosion, altération et conditions d'évaporation

Une roche poreuse est particulièrement sensible à l'altération lorsqu'elle est exposée à l'atmosphère. Le réseau poreux constitue alors un système ouvert permettant des échanges avec l'hydrosphère et l'atmosphère. En conséquence, la roche peut être altérée chimiquement par l'eau qui pénètre dans la roche (notamment par dissolution). Une autre caractéristique des roches de surface est que l'eau porale se retrouve au contact de l'atmosphère, qui constitue un énorme puits d'humidité : l'eau se retrouve en déséquilibre chimique avec l'air sec, sous-saturé vis-à-vis de la vapeur. Pour rétablir l'équilibre, l'eau suit une trajectoire thermodynamique qui dépend de la taille des pores. Soit elle s'évapore (pour tenter de saturer l'atmosphère) soit elle est retenue par les forces capillaires dans les pores les plus fins. Dans les deux cas, la trajectoire thermodynamique peut être à l'origine d'altérations du milieu poreux, par des couplages chemo-mécaniques. Le processus le plus connu fait intervenir les sels solubles apportés par l'eau qui peut avoir différentes origines (nappe souterraine, pluie, eau de mer...). Ces sels en cristallisant dans le milieu poreux lors de l'évaporation exerceraient une pression (pression de cristallisation) contre la paroi des pores provoquant sa rupture.

**Zones concernées*

Ce type d'érosion est typique des déserts arides et semi-arides, mais on la retrouve aussi en bord de mer où les roches absorbent l'eau salée qui s'évapore (Fig. 1). L'altération affecte aussi bien les milieux naturels que les bâtiments de construction (Fig. 1), mais aussi les zones excavées qui se retrouvent au contact de l'air sec.

La zone sensible à l'altération se trouve au niveau du front d'évaporation (zone capillaire), là où l'eau porale coexiste avec l'air sec. Cette zone se trouve au-dessus des nappes souterraines (Zone Non Saturée ZNS, Fig. 2), et peut être sous nos pieds (dans la roche mère ou le sol) ou dans les roches affleurantes, par exemple en bord de mer si la roche se situe à une distance adéquate au-dessus de la nappe salée. La zone capillaire se retrouve parfois à une certaine hauteur dans les bâtiments de construction construits au-dessus de la nappe souterraine, ou directement sur l'eau comme à Venise.

La zone insaturée se trouve sur toute la surface sèche des continents, et son épaisseur et sa profondeur, ainsi que le type de roche dans laquelle elle se trouve (notamment la porosité) est très variable (Fig. 2)

Ci-contre : Figure 1 - Altération en contexte de séchage

Les roches profondes peuvent être exposées à l'air sec lors des travaux d'excavation, par exemple, le creusage d'un tunnel, lors de l'exploitation du gaz ou du stockage du CO₂ dans les aquifères salés profonds, ou lors du stockage des déchets nucléaires (Fig. 1). Dans tous les cas, l'air autour de la zone d'excavation est asséché, surtout si elle est ventilée, comme c'est le cas de certains tunnels et des zones de stockage des déchets nucléaires. Dans le cas du stockage du CO₂, son injection assèche la zone autour du puits (e. g. Ott et al. 2014 ; 2015 ; Peysson et al., 2014).

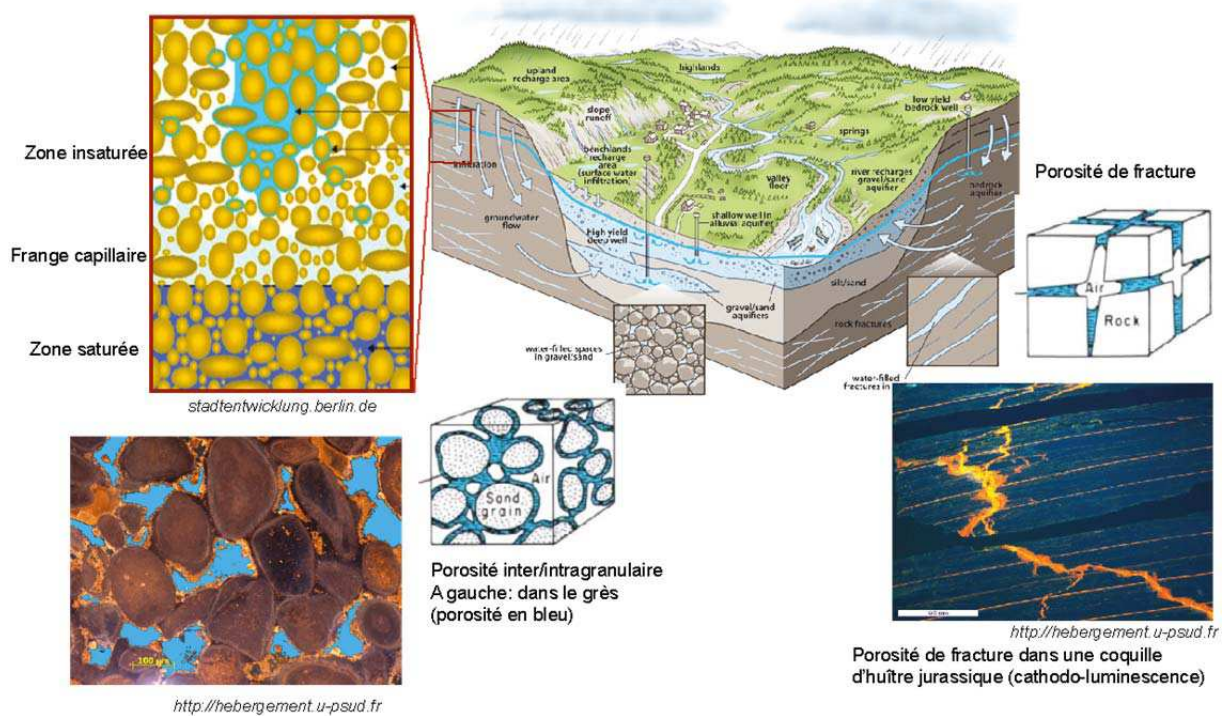


Figure 2 : Zone non saturée (ZNS)

* Déséquilibre chimique et couplage chémo-mécanique

Si on considère uniquement le gradient d'humidité relative entre l'air et la surface de l'eau, celle-ci a deux stratégies pour rétablir l'équilibre. La première est la plus connue : l'eau s'évapore pour tenter de saturer l'atmosphère. Si l'eau s'évapore et qu'elle contient des ions, leur concentration augmente jusqu'à dépasser le seuil de saturation, et des sels peuvent précipiter dans le milieu poreux. Cet effet constitue le premier couplage chémo-mécanique : en grandissant, les sels peuvent exercer une pression mécanique contre les parois du pore qui peut dépasser la résistance du matériau. Ce mécanisme, appelé pression de cristallisation, fait l'objet de la première partie de ce manuscrit.

La deuxième stratégie de l'eau pour rétablir l'équilibre avec l'air sec est possible dans le milieu poreux : dans les pores les plus fins, si l'eau peut adhérer aux surfaces, la courbure de l'interface permet à l'eau de baisser sa pression et de se mettre à l'équilibre avec l'air sous-saturé. Dans ce cas,

l'eau n'agit pas sur le milieu (l'air) comme lors de l'évaporation, mais modifie ses propres propriétés thermodynamiques. Les forces capillaires qui en résultent vont avoir plusieurs effets. Le premier effet est connu puisqu'il permet l'absorption et l'ascension capillaire par les milieux poreux. C'est le gradient de pression entre l'interface (où sont générées les forces capillaires) et le réservoir (à pression atmosphérique) qui contrôle les mouvements du liquide (pompe capillaire). Un autre effet, moins connu, concerne les pores nanométriques. A cette échelle, la forte courbure de l'interface implique une baisse de pression du liquide telle que celle-ci devient négative (loi de Young Laplace). L'eau capillaire est alors sous tension, et cette tension peut atteindre des valeurs élevées (de l'ordre de la dizaine de MPa) dans les pores de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

L'eau sous tension peut alors exercer une traction mécanique contre les parois du pore. Cet effet est surtout connu dans les milieux granulaires, où il est responsable de la compaction des grains, l'apparition de fracture dans les sables (Chavdarian and Summer, 2011) et des « mud cracks » polygonaux dans les argiles (e. g. Weinberger, 1999, Fig. 1).

La pression (ici négative) est aussi un paramètre thermodynamique, et agit sur les équilibres chimiques au même titre que la température. La tension capillaire devrait alors avoir un rôle sur l'évolution du budget géochimique du milieu poreux, donc sur la porosité et la perméabilité. Aussi, certaines réactions chimiques sont connues pour altérer la roche (« reaction-driven fracturing », Røyne et Jamtveit, 2015). La tension capillaire aurait alors un double effet, un effet mécanique direct (traction) et un effet sur les réactions chimiques et les transitions de phase lié aux changements de propriétés thermodynamiques de l'eau sous tension.

**Causes de l'altération des roches insaturées en contexte de séchage*

La zone capillaire est sujette à une altération particulière, visible souvent dans les tunnels (Ansell, 2010), à la surface des bâtiments et sur les roches affleurantes. Cette altération est principalement attribuée aux sels et à la pression qu'ils peuvent exercer. Contrairement à la pression de cristallisation, la tension capillaire n'est généralement pas prise en compte dans les mécanismes d'altération en contexte de séchage. En effet, elle ne concerne en théorie que les pores nanométriques (que l'on appellera micropore dans l'ensemble de ce manuscrit), où les effets mécaniques et chimiques sont significatifs. Or, non seulement l'importance de la microporosité est reconnue depuis assez récemment (Wang et al., 2003 ; Anovitz et al., 2013) mais la géométrie des roches hétérogènes et la présence de micropores permet d'obtenir des systèmes capillaires où la tension peut être transmise à un macro-volume. Cette géométrie porale, en « bouteille d'encre » et décrite par les pédologues est constituée de macropores entourés de micropores, où l'eau au contact de l'air est fortement capillaire. Dans des conditions de séchage, ce type de roche à porosité hétérogène est connu pour être particulièrement sensible au sel (e. g. Wellman et Wilson, 1965), ce qui suggère une coopération, couplée ou non, entre la tension capillaire et la pression de cristallisation. La tension aurait un rôle significatif dans

l'évolution du système poral et de leur altération. Cependant, l'état de tension dans un macro-volume n'est pas permanent, puisque le liquide sous tension y est métastable vis-à-vis de sa vapeur (surchauffé). Le liquide peut nucléer la vapeur à tout moment pour revenir à son état le plus stable. Ceci pourrait limiter l'action de la capillarité, mais grâce aux propriétés cohésives et adhésives de l'eau, l'état de surchauffe peut durer pendant des temps significatifs, de plusieurs heures à parfois des années (e. g.. Roedder, 1967 ; Debenedetti, 1996).

2. Objectifs et approche

L'objectif de ce travail est d'explorer les effets et l'importance de la capillarité et de l'évaporation dans les mécanismes d'altération des roches poreuses insaturées en contexte de séchage et lors des cycles d'humidité ou d'imbibition séchage. Récemment, les travaux de Bouzid et al. (2011a) ont montré expérimentalement qu'il était possible de créer des systèmes capillaires où un macro-volume de solution pouvait être sous tension pendant plusieurs mois. Ces systèmes sont obtenus dans des microtubes en verre remplis de solution salée, où les sels cristallisent de façon à créer une géométrie porale favorable : un macro-volume de solution est entouré de micropores formés par des bouchons de sel. Pour mesurer les effets capillaires, nous avons reproduit cette géométrie dans les mêmes microtubes en verre, cette fois en la contrôlant. Ceci nous permet d'obtenir une grande quantité de ces systèmes, ou nous avons pu observer les effets mécaniques et chimiques attendus de la tension capillaire, dans une démarche semi-quantitative.

Ces systèmes sont obtenus en cristallisant des sels en condition évaporatoire, ces sels étant connus pour être responsables de l'altération des roches en exerçant une pression contre les parois du pore. L'observation de la cristallisation et de l'évolution de ces sels dans les microtubes, ainsi que les contraintes qu'ils exercent lors de cycles d'imbibition séchage, est présenté dans la première partie de ce manuscrit. Les deux parties sont intimement liées puisque les conditions imposées (séchage) sont favorables à la fois à la pression de cristallisation et à la mise en place de systèmes capillaires qui permettent aux macro-volumes d'être sous tension. Les observations permettent de discuter des rôles des deux mécanismes, couplés ou non, dans l'altération des roches poreuses en contexte évaporatoire. Nous avons, par là, mis en place un dispositif qui a le double avantage d'être visible et fidèle au scénario dont nous cherchons à établir le réalisme.

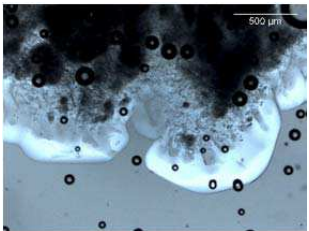
3. Plan du manuscrit

* La première partie est consacrée à l'observation de la cristallisation des sels de Na_2SO_4 dans les capillaires lors des cycles d'imbibition séchage. En effet, ces sels sont connus pour être particulièrement destructifs dans ces conditions climatiques, pour des raisons qui ne sont pas entièrement comprises. Après une étude bibliographique concernant les observations de terrain et les travaux expérimentaux à l'échelle de la roche et à l'échelle microscopique, des résultats sont présentés sur la cristallisation primaire (au cours d'un premier séchage), puis sur les cristallisations secondaires au cours de cycles d'imbibition séchage en s'inspirant des travaux de Shahidzadeh et al. (2010). Lors de ces cycles, on a pu observer que dans certaines conditions, les sels pouvaient exercer des contraintes contre les parois aboutissant à des déformations et des fractures. Dans une dernière série d'expériences, on ajoute le paramètre température, pour contrôler la cristallisation de certains sels et donc la contrainte exercée.

* La deuxième partie est consacrée à la tension capillaire et ses effets mécaniques et chimiques sur le système. Après quelques rappels de physique et de thermodynamique capillaire, deux séries d'expériences sont présentées :

1/ Une première série d'expérience est réalisée dans les microtubes en verre, les mêmes que dans la première partie, en s'inspirant et en développant les travaux de Bouzid et al. (2011a). Dans ces tubes on construit des systèmes capillaires qui permettent d'amener un macro-volume de solution sous tension, puis on observe et on mesure (quand c'est possible) l'évolution mécanique et chimique du système. On verra que la tension capillaire non seulement peut exercer une traction contre des solides, mais modifie les équilibres chimiques entre le solide et le liquide, et entre les gaz et le liquide de façon significative. L'état de tension dure suffisamment longtemps (plusieurs mois) pour modifier le système par des réactions de dissolution. Dans certains cas, ces réactions nous ont permis d'estimer la tension capillaire.

2/ Dans une deuxième série d'expériences, on cherche à mesurer les effets de la contrainte exercée par l'eau sous tension sur la matrice solide environnante. Pour cela, on utilise non pas des capillaires, mais des inclusions fluide dans du quartz, qui sont des cavités naturelles fermées, piégées dans le cristal et contenant un fluide dont on connaît les propriétés. En utilisant des cycles de température, il est possible d'amener le liquide piégé dans un état de tension (et de surchauffe) pendant un temps significatif avant la nucléation de vapeur qui relaxe le système. La spectroscopie Raman est utilisée pour mesurer l'état de contrainte du quartz hôte lorsque le liquide piégé dans l'inclusion est sous tension. En effet, le signal Raman du quartz est sensible à son état de contrainte. C'est un dispositif quantitatif, où la mesure spectroscopique permet d'évaluer les effets mécaniques de la tension du liquide occlus sur le quartz hôte.



PREMIERE PARTIE



EFFET DE LA CRISTALLISATION DES SELS SUR L'ALTERATION

PRESSION DE CRISTALLISATION





André et Hall, 2007

(a)

Zwalinska et Dadski, 2012

(b)

(c)

(a) Alvéoles dans le grès (Antarctique) - (b-c) Alvéoles et alvéoles fusionnées (c) dans le basalte (Islande)



randojp.fr

(d)

(e)

Wikipedia

(f)

Alvéoles et tafoni dans le grès (d-e) sud de la France - (f) Ile de Skye, Ecosse



(g)

(h)

(i)

Alvéoles dans le tuffeau : (g) Abbaye de Saint Benoit sur Loire (h-i) Pont George V, Orléans



(j)

(k)

(l)

(j-k) Alvéoles dans le schistes (l) sur une diorite - Cap de Creus, Espagne

I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Le sel, agent d'érosion

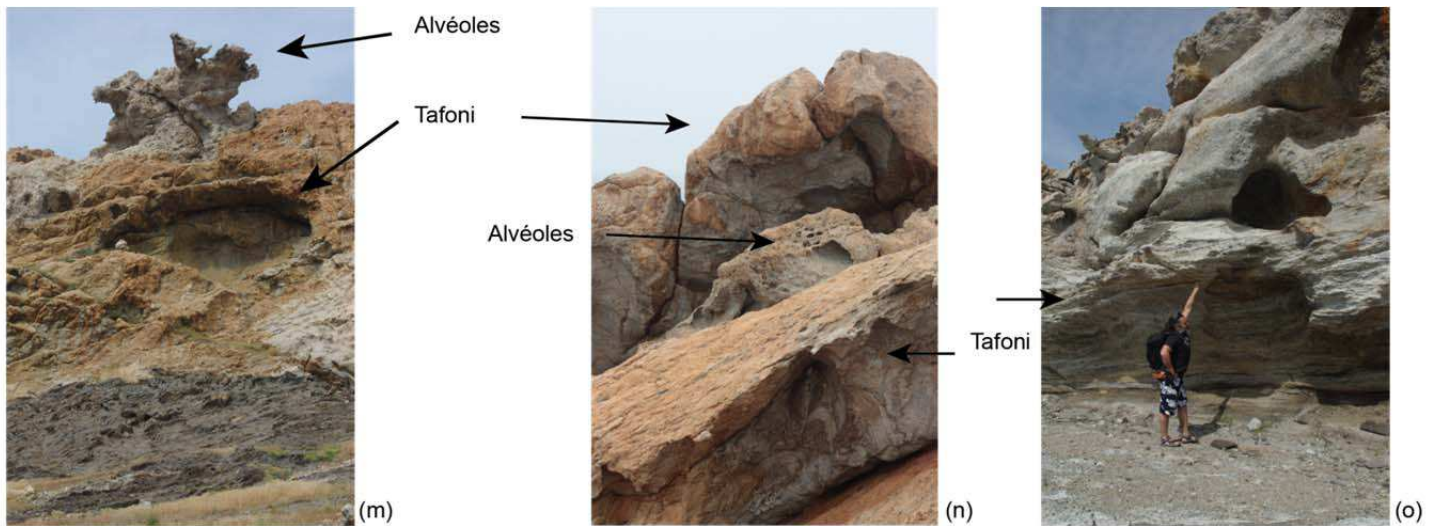
La sensibilité des roches au sel est pressentie depuis longtemps. Herodotus (-450 av. J.C.) observe l'érosion des temples et monuments et met en cause le sel, l'eau, le vent, les plantes et les produits de conservation. « Le sel exsude du sol et affecte les Pyramides » (Goudie et Viles, 1997).

C'est à partir du 19^{ème} siècle que l'action du sel commence à être sérieusement mise en cause dans les mécanismes d'altération. Dans des environnements très différents, partout dans le monde, on remarque que la dégradation des roches et des pierres de construction est souvent associée à la précipitation de sel à leur surface. En Ecosse, Miller (1841) observe le vieux grès rose salifère s'effriter les jours de soleil et l'associe avec le sel qui exsude des roches de construction. En Egypte, Walther (1912) et d'autres auteurs sont convaincus du pouvoir du sel dans l'érosion des roches calcaires des bâtiments. Le sel serait alors impliqué aussi bien dans les phénomènes d'érosion des paysages que dans la dégradation des bâtiments de construction et des monuments historiques, dans des environnements variés, des déserts arides aux zones côtières des régions tempérées.

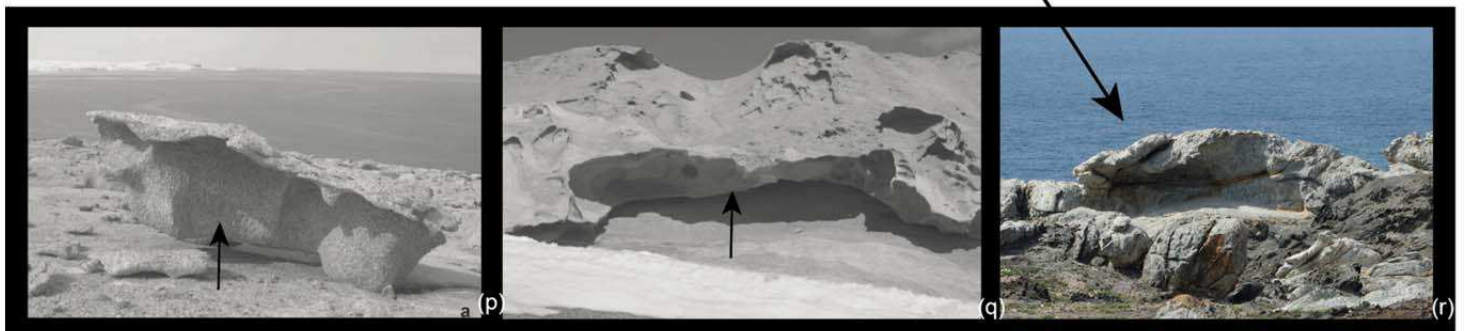
1.1. Description et localisation d'une figure particulière d'altération : l'alvéolisation

Parmi les figures d'érosion attribuées au sel, l'alvéolisation est très vite remarquée, à cause de sa géométrie particulière, parce qu'elle affecte tout type de roche et qu'elle existe des environnements très différents. La roche est creusée de cavités arrondies, sans orientation particulière, et de différentes tailles (Fig 3). Les plus petites, les alvéoles, (millimétriques à centimétriques), particulièrement remarquables, sont décrites par Dana (« pockets ») et Darwin (« honeycombs ») au milieu du 19^{ème} siècle. Celles-ci sont très fréquentes en zone côtière (Goudie et Viles, 1997), mais aussi près des cours d'eau, en particulier sous les ponts (Fig. 3g-i). Les « tafoni » sont des cavités plus grandes qui forment des sortes de cavernes si la roche est altérée près du sol (Fig. 3e, m-t), et sont également présents en bord de mer. Ils peuvent être issus de la fusion des alvéoles (Prebble, 1967 ; André et Hall, 2005; Zwalinska et Dadski, 2012, fig. 3b-c) et témoignent alors d'un degré plus avancé d'altération. La taille des cavités semble aussi contrôlée par le type de roche. Au même endroit, les granites ont tendance à former des tafonis (Fig. 3m-o) alors que des roches à grains plus fins comme les schistes sont couverts de petites alvéoles (Fig. 3j-l).

Ci –contre : Figure 3 première partie - Alvéolisation des roches et pierres de construction dans différents environnements.



Tafoni et alvéoles dans le granite - Cap de Creus, Espagne



Tafoni dans le granite - Antarctique (Strini et al., 2008)



Tafoni dans un calcaire couvert d'alvéoles
Corse, France

(s) Climbaway.com



Tafoni dans le grès de Fontainebleau, France

(t)



Piedestal rock et alvéoles, Taiwan
forensicgenealogy.com

(u)



Piedestal rock, Bolivie
bolivianlife.com

(v)



Piedestal rock, Arizona
ouestusa.fr/arizona

(w)

A une plus grande échelle, les « pedestal rocks » (Fig. 3u-w) et « mushroom rocks » sont le résultat de l'altération à la base de la roche et sont typiques des déserts chauds comme ceux de Jordanie, d'Australie, de Namibie, d'Egypte ou de Californie (Cooke, 1981 ; Goudie et Viles, 1997).

Dans les années 50, les mêmes figures, en particulier les tafonis et les alvéoles, sont observés en Antarctique sur les granites, également sur plusieurs types de roches : le gneiss et le basalte (e. g. Prebble, 1967 ; Matsuoka, 1995 ; Hall et al., 2002 ; Strini et al., 2008) et les roches sédimentaires (André et Hall, 2005). Leur forme est très similaire à celles observées dans les autres parties du monde : par exemple, les tafoni d'Antarctique (Fig. 3p-q) et de la côte Est de l'Espagne (Fig. 3m-o) sont très ressemblant et orientés de la même façon par rapport à la mer.

1.2. Conditions nécessaires à l'altération par le sel

L'alvéolisation affecte tous les types de roches, à partir du moment où elles sont poreuses : les calcaires (e. g. Cooke, 1981) et les grès (e. g. Mc Greevy, 1985) mais aussi les roches plus massives comme les roches métamorphiques et magmatiques même légèrement fracturées (e. g. Matsuoka, 1995 ; Hall et al., 2002 ; Cardell et al., 2003).

Ce type d'altération affecte les roches sous des climats qui paraissent à première vue très différents mais ont en commun deux conditions : la présence de sels en solution et une faible humidité relative. L'alvéolisation a été beaucoup étudiée et de nombreux auteurs la considèrent comme un des résultats de l'altération par le sel (e. g. Wellman et Wilson, 1965, Evans, 1970 ; Cooke et Smalley, 1968 ; Bradley, 1978 ; Mustoe, 1982). Aussi, les débris de roche contiennent souvent du sel (Mc Greevy, 1985 ; Mustoe, 1982) confirmant son rôle important dans le processus d'érosion. Pour altérer la roche, les cristaux de sel doivent précipiter dans la porosité. La solution salée est aspirée par capillarité par les roches poreuses, et s'évapore dans des conditions de faible humidité. En s'évaporant, la concentration de la solution augmente et peut ainsi atteindre le seuil de saturation vis-à-vis de certains sels, conduisant à leur cristallisation. Dans le cas – fréquent - de l'absorption capillaire de la nappe, le maximum d'altération est observé à une certaine hauteur. Cette zone est l'équivalent de la zone insaturée au-dessus des nappes souterraines où l'eau s'évapore et coexiste avec l'air. C'est à cet endroit que l'évaporation peut être supérieure à l'apport de solution, induisant la sursaturation et la cristallisation des sels qui vont dégrader la roche ou le matériau (e. g. Benavente et al., 2001 ; Scherer, 2004).

1.2.1. Sels

Les types de sels et leur concentration varient en fonction de la source et de la façon dont ils sont transportés et concentrés autour puis dans la roche. Si on prend l'exemple des zones cotières, où l'altération est très fréquente, les roches et bâtiments sont exposés aux marées, aux embruns et à la nappe salée, qui apportent principalement des chlorures de sodium. La halite et un peu de gypse sont retrouvés dans la porosité des roches, et la halite semble ouvrir des fractures et en provoquer de nouvelles (Cardell et al., 2003). Dans les déserts arides et semi-arides comme l'Égypte ou la Namibie, le sel provient essentiellement de la mer (NaCl) et de la dissolution des carbonates. Il est transporté par le vent et les nuages, et la nappe (Cooke, 1981) jusqu'à des zones où il s'accumule, en particulier près des lacs salés (Playas) ou dans les plaines côtières (Sebkhas). Les concentrations en sel très élevées sont à l'origine d'importantes altérations et d'accumulations de sel à la surface (Cooke, 1981), comme les « pedestal rocks » qui sont typiques de ces régions (Fig. 3u-w). Leur forme particulière serait liée à l'érosion maximale à une certaine hauteur (au niveau du rétrécissement), là où les sels précipitent (zone capillaire). A l'abri de la pluie, la roche n'est pas lessivée, ce qui empêche la dilution de la solution et favorise la sursaturation. La cristallisation des sels y est donc favorisée par rapport au toit de la roche, son action érosive sculpte la roche de cette façon particulière en accentuant sa forme en champignon (Goudie et Viles, 1997). Le même phénomène explique la forme des tafoni présents souvent en bord de mer. Ils sont simplement plus orientés, le renforcement se développant souvent d'un seul côté (Fig. 3m-r), probablement parce que les faces de la roche ne sont pas exposées aux mêmes conditions.

Dans les terres, il est fréquent de trouver des alvéoles près des cours d'eau, comme sur les ponts ou les bâtiments près des rives, en particulier à l'abri de la pluie et du lessivage des sels (Fig. 3g-i, Fig. 4f-g). Le sel proviendrait de l'eau douce (rivières, nappes souterraines), qui transporte des ions issus de la dissolution des roches. Plus rarement, le sel altère les roches loin des cours d'eau, s'il peut être transporté et s'accumuler. Par exemple, les blocs de grès de Fontainebleau près de Paris (Fig. 3t), bien connus des grimpeurs, sont en forme de tafoni, et sont par endroit couverts d'alvéoles, suggérant une altération par le sel. Les blocs aspireraient la solution de la nappe par capillarité, qui s'évaporerait, et des sels précipiteraient au niveau de la zone capillaire, et à l'abri de la pluie, comme dans le cas des pedestal rocks.

Les bâtiments et monuments en villes sont particulièrement exposés à l'altération par le sel. La pollution apporte des nitrates et des sulfates, qui sont transportés par la nappe souterraine, mais aussi par l'humidité de l'air. Les sels de sulfate de sodium, qui s'accumulent en ville, sont particulièrement agressifs et causent d'importants dommages sur les monuments historiques et bâtiments de construction (e. g. Goudie et Viles, 1997 ; Scherer, 1999).

Les sels de Na_2SO_4 ne sont pas uniquement présents en milieu urbain. On les trouve également en Antarctique et dans les lacs salés de certains déserts chauds, comme Soda Lake en Californie. En Antarctique, les sulfates sont présents en grande quantité et leur concentration augmente à mesure que l'on s'éloigne du bord de mer. Les chlorures issus de l'océan ne sont pas transportés à cause de la direction des vents dominants et leur concentration chute très rapidement dans les terres (Matsuoka, 1995). La halite est retrouvée dans les roches du bord de mer, et provoque leur altération (Strini et al., 2008), tandis que les sels retrouvés à l'intérieur des terres sont des sulfates, en majorité le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Son pouvoir érosif est très faible, même si les roches y sont exposées pendant plusieurs années, mais son accumulation à plus long terme finit par provoquer la désintégration des roches (Matsuoka, 1995). Si les sels de Na_2SO_4 sont beaucoup moins représentés, leur pouvoir d'altération est bien plus important, et plus rapide. Cet effet est largement confirmé par les travaux expérimentaux (voir section 3), les sels de Na_2SO_4 étant capable de désintégrer un échantillon de roche en quelques cycles d'imbibition séchage.

Si les sels de Na_2SO_4 sont reconnus pour leur fort pouvoir érosif, celui de la halite est controversé. Pour certains auteurs (e. g. Cooke, 1981), elle n'aurait qu'un faible effet sur le terrain car elle précipiterait principalement à la surface de la roche (efflorescence, voir section 1.3), alors que pour d'autres auteurs (e. g. Matsuoka, 1995), son effet serait comparable aux sels de Na_2SO_4 . En fait, il semblerait que l'effet du NaCl soit fortement contrôlé par les conditions environnementales, comme on va le voir dans les prochaines sections.

1.2.2. Humidité relative et température

Comme la présence de sel, l'humidité relative apparaît comme un autre facteur limitant de l'altération par le sel. En effet, ce type d'altération existe dans les zones arides ou sous des climats à fort contraste d'humidité, que les régions soit chaudes ou froides (e. g. Wellman et Wilson, 1965 ; Goudie et Viles, 1997). Typiquement, les déserts alternant les journées chaudes et sèches avec les nuits froides et humides comme l'Égypte ou la Namibie (Cooke, 1981) où les zones à mousson sont particulièrement vulnérables. En Antarctique, l'altération liée au sel est présente en bord de mer, mais aussi dans les zones arides et froides exposées au vent, qui constituent la majorité du paysage. Dans les terres, la roche aspire la solution issue de la fusion de la glace (glaciers ou permafrost) qui s'est chargée en ions (l'anion majoritaire étant le sulfate). La faible humidité favorise l'évaporation de la solution qui conduit à la cristallisation des sels. Le phénomène est amplifié si le contraste en humidité relative est élevé (Prebble, 1967 ; Matsuoka, 1995), probablement parce que ces conditions favorisent la cristallisation répétée de sels. L'humidité relative apparaît alors comme le paramètre environnemental clé de l'altération par le sel, et la température joue un rôle en modifiant les constantes d'équilibre sel-solution. Les variations importantes de température sont connus pour favoriser

l'altération, surtout si elles comprennent la température de cristallisation (e.g. Wellman et Wilson, 1965 ; Kwaad, 1970).

1.2.3. Facteurs aggravant

Le vent est souvent proposé comme facteur aidant l'érosion par le sel, en enlevant les débris (Wellmant et Wilson, 1965) ou en accélérant l'évaporation et en évacuant l'humidité à la surface de la roche (Rodriguez-Navarro et al., 1999). L'exposition à la chaleur, surtout de façon cyclique favorise également l'érosion par le sel (e. g. Ordonez et al., 2016, Fig. 4f-g). Ces paramètres, en augmentant le gradient d'humidité relative au niveau du front d'évaporation, favorisent la cristallisation des sels. Si ces variations sont cycliques, la cristallisation des sels dans les pores peut être répétée, et peut à chaque fois dégrader potentiellement la roche qui se fatigue.

Les zones à l'abri de la pluie sont favorables à l'altération par le sel, puisqu'elles ne sont pas lessivées, et les sels peuvent s'accumuler. Cet effet est bien illustré par la forme des tafoni et pedestal rocks (Fig. 3e, o-w), probablement plus marqué dans les régions où il pleut beaucoup. Dans les régions plus sèches, les zones non abritées sont aussi exposées au soleil, dont l'effet sur l'évaporation permet de saturer la solution porale malgré l'apport de pluie, qui est faible (Fig. 4f-g)

L'orientation et la position des roches par rapport à la source de sel et aux conditions atmosphériques sont déterminants dans le degré d'altération. Si on prend les roches de bord de mer, essentiellement exposées au NaCl, l'altération est particulièrement intense au dessus de la zone intertidale, ou la roche, si elle n'est presque jamais immergée, aspire la nappe et les embruns par capillarité (e. g. Cooke, 1981 ; Cardell et al., 2003 ; Duperret et al., 2005). Encore une fois, ce sont surtout les variations d'humidité qui favorisent l'altération. La position des figures d'altération montre que l'exposition au vent et au soleil contrôlent également le pouvoir érosif du sel, probablement en contrôlant l'évaporation.

Pour résumer, la présence d'eau salée et les périodes d'humidité relative faible sont les facteurs déterminants de l'altération par le sel. Celle-ci est amplifiée par des facteurs « secondaires » comme l'exposition au vent ou la non-exposition à la pluie. La température agit sur l'évaporation, mais surtout elle contrôle fortement la saturation de certains sels, en particulier la mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) connue pour être destructive. L'Antarctique est un exemple parfait, où tous les facteurs sont réunis pour favoriser l'altération par le sel : des conditions de forte évaporation, la présence de sels dont des sulfates, et des températures faibles qui favorisent la précipitation de la mirabilite qui est particulièrement destructrice. Pour cela, de nombreux auteurs considèrent le sel comme le processus d'altération dominant en Antarctique (e. g. Wellman et Wilson, 1965 ; Prebble, 1967). Les basses températures défavorisent l'altération chimique (e.g. Matsuoka, 1995), ce qui est confirmé par l'absence de minéraux argileux dans de nombreuses roches altérées (Wellman et Wilson, 1965 ;

Prebble, 1967) ainsi que l'absence d'érosion préférentielle (Strini et al., 2008), qui écarte l'hypothèse de l'altération chimique. Dans les zones froides, le gel est considéré comme le processus d'altération dominant, mais c'est surtout le cas dans des conditions d'humidité élevées (Matsuoka, 1995). En Antarctique, les zones humides sont locales et limitées, et effectivement affectées par le gel plus que le sel, donnant des figures angulaires qui ne ressemblent pas aux alvéoles arrondies (Hall et al., 2002). Cependant, l'altération par le sel reste le processus d'altération dominant en Antarctique, même si le stress thermique, le gel, l'altération chimique (surtout des feldspaths et de la biotite) les lichens et le vent sont mis en cause (Strini et al., 2008).

Il existe donc des régions où l'altération par le sel est l'acteur principal de l'érosion, et c'est probablement le cas pour les déserts arides et chauds soumis à des variations importantes d'humidité (e.g. Wellman et Wilson, 1965). Cependant, l'altération est souvent le résultat de la combinaison de plusieurs mécanismes, en fonction de l'environnement et du type de roche. La dissolution chimique (surtout dans les carbonates) peut être combinée à l'altération physique liée au sel (Mc Greevy, 1985 ; Lawrence et al., 2013). L'expansion thermique, processus purement physique, est également mis en cause (Ollier, 1963) ainsi que les chocs thermiques qui provoquent des microfracturations (Hall, 1997), ou l'abrasion physique par le vent (Blackwelder, 1933).



(d)
Efflorescence (Croute)

alamy stock photo



(a)
Efflorescence (whiskers)



(c)
Efflorescence (croutes) de thenardite, Soda lake, Californie
mindat.com



(d)
Ecaillage à la surface d'un granite, Antarctique
Strini et al., 2008



(f)



(e)
Ecaillage à la surface d'un grès, Utah
geology.utah.gov



(g)

(f) efflorescence halite
(g) altération face sud (thenardite)

Ordenez et al., 2016



(h)

Pilier en béton désintégré
designarchitecturart.com



(i)

Fracturation et efflorescence associées sur un béton

ask the builder.com

1.3. Figures d'altération

L'alvéolisation, par sa forme particulière, semble avoir beaucoup contribué à une meilleure compréhension de l'altération par le sel, mais celle-ci peut bien sûr sculpter la roche différemment, et de façon moins caractéristique. Les sels qui cristallisent à l'intérieur même du milieu poreux (subflorescence*¹) peuvent dégrader la roche. L'effritement, l'écaillage (Fig. 4d-e), les fractures de surface (Fig. 4i), et les alvéoles (Fig. 3) sont des conséquences d'une cristallisation en subsurface et peuvent à long terme conduire à la désintégration totale de la roche (Fig. 4h), comme souvent observé en Antarctique (e. g. Prebble, 1967 ; André et Hall, 2005). Les alvéoles s'agrandissent, se creusent, puis fusionnent (Wellman et Wilson, 1965), conduisant à la désintégration de la roche, et au détachement de boulders à partir des falaises et l'effondrement de celles-ci (André et Hall, 2005, Fig. 3a). Quand les sels cristallisent plus en profondeur, ils peuvent désintégrer la roche plus rapidement (Fig. 4h).

*1 La subflorescence est la cristallisation des sels dans les pores à l'intérieur de la roche. Si les sels remplissent les pores, ils peuvent exercer une contrainte contre la paroi en poussant contre elles (e. g. Wellman et Wilson, 1965 ; Cooke et Smalley, 1968 ; Goudie et Viles, 1997 ; Benavente et al., 1999 ; Scherer, 1999 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Steiger, 2005a, b ; Coussy, 2006 ; Shahidzadeh et al., 2010). Si les cristaux de sel précipitent à la surface des pores sans les remplir (en particulier dans les grands pores), ils ne peuvent exercer une contrainte contre les parois. La cristallisation ressemble alors à de l'efflorescence, phénomène exposé ci-après.

Les sels qui cristallisent à la surface de la roche forment une croûte, une couche poudreuse ou des « whiskers » fibreux en grandissant vers l'extérieur. Ce phénomène appelé efflorescence*² (Fig. 4a-c) est inesthétique mais relativement inoffensif (e. g. Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Scherer, 2004 ; Shahidzadeh et Desarnaud, 2012).

*² L'efflorescence est la cristallisation d'un sel à la surface d'un matériau (poreux ou non) souvent plus inesthétique que destructeur. D'après Zehner et Arnold (1989) la forme des cristaux qui croissent à partir d'un film superficiel de solution dépend de l'épaisseur de ce film : ils sont larges et polyédriques s'ils peuvent grandir dans la solution, fibreux si en contact avec la solution uniquement par la base, en « whiskers » si le matériau est juste humide par endroits. Dans le cas d'un matériau poreux, la taille des pores superficiels contrôle la forme des cristaux efflorescent, fibreux ou en colonne si les pores sont petits, cristaux granulaires si les pores sont plus gros, comme s'ils mimaient la forme des pores. En pratique, l'efflorescence peut être due directement au dépôt/déplacement de solution le long de la surface (creeping) ou à la cristallisation de sel à la sortie des pores si la roche est saturée. Certains sels, comme la halite, sont sujets à l'efflorescence. Ce cristal est connu pour être « grim pant » : des microcristaux cristallisent à partir d'un film de solution à la surface d'un matériau, et la structure microcristalline aspire la solution par capillarité, et s'étend. Si la cristallisation a commencé près de la surface de la roche, la halite continue à pousser vers l'extérieur sous forme de microcristaux. La mirabilite peut également pousser vers l'extérieur de la roche de façon impressionnante, mais elle nucléée en solution. Si elle est proche de l'interface liquide air, elle aura tendance à pousser vers l'extérieur, si l'humidité est suffisamment élevée. Les questions d'efflorescence et de subflorescence sont traitées en section II

2. Conceptualisation du phénomène

Selon la théorie la plus classique, l'altération est due à la contrainte mécanique exercée par les cristaux de sel lors de leur croissance contre les surfaces du pore (e. g. Wellman et Wilson, 1965 ; Cooke et Smalley, 1968 ; Goudie et Viles, 1997 ; Benavente et al., 1999 ; Scherer, 1999 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Steiger, 2005a, b ; Shahidzadeh et al., 2010), cette contrainte pouvant dépasser localement la résistance du matériau conduisant à sa rupture. En surface les sels ne sont pas confinés et ne peuvent donc pas exercer de contraintes.

Depuis plus d'un siècle, de nombreux travaux expérimentaux montrent qu'en grandissant, un cristal peut exercer une pression contre une surface (e. g. Birot, 1954 ; Taber, 1916 ; Correns, 1949 ; Desarnaud et al., 2016), mais les expériences ne sont pas toujours reproductibles. (Desarnaud et al., 2013b). L'altération des roches par le sel est traditionnellement attribuée à ce mécanisme, purement physique, le sel ne réagissant pas chimiquement avec la matrice porale. Cependant, la nature du couplage chemo-mécanique entre la cristallisation du sel et la contrainte reste toujours une question ouverte, ainsi que les facteurs qui les contrôlent.

2.1. A l'échelle du pore : modèle classique de pression de cristallisation

2.1.1. Expression de la contrainte

Lavalle (1853), puis Becker and Day (1905), et Correns et Steinborn (1939) mettent en évidence expérimentalement qu'un cristal peut exercer une contrainte mécanique contre une surface pendant sa croissance. Un cristal immergé partiellement dans une solution qui s'évapore peut pousser verticalement même s'il supporte une charge. Correns et Steinborn (1939) introduisent la notion de pression de cristallisation, qui serait la pression exercée par un cristal lors de sa croissance dans une solution sursaturée vis-à-vis de ce cristal. Le moteur de la croissance d'un cristal est le degré de sursaturation $S = c/c_s$, rapport entre la concentration de la solution c et la concentration à l'équilibre avec le cristal c_s (saturation). Si ce cristal atteint une surface solide, le cristal exercerait une pression mécanique P_c contre cette paroi, proportionnelle au degré de sursaturation c/c_s . Ainsi, pour une solution idéale et un monocrystal de volume molaire V_M , la pression de cristallisation P_c serait :

$$P_c = \frac{RT}{V_M} \ln \frac{c}{c_s} \quad (1)$$

avec R la constante des gaz parfaits et T la température en degrés Kelvin.

Cette formule utilise la molalité et donc n'est valable que pour les solutions idéales. La formule corrigée utilise les activités qui exprime la quantité thermodynamique efficace de solutés. Pour une phase anhydre (Steiger, 2005a) :

$$P_c = \frac{RT}{V_M} \ln \frac{a}{a_s} \quad (2)$$

avec a et a_s respectivement les produits des activités ioniques de la solution sursaturée dans laquelle pousse le cristal et le produit des activités ioniques à l'équilibre. Pour les phases hydratées, Steiger (2005a) intègre l'activité de l'eau a_w (Steiger, 2005a)

$$P_c = \frac{3RT}{V_M} \left(\ln \frac{a}{a_s} + \frac{v}{3} \ln \frac{a_w}{a_{ws}} \right) \quad (3)$$

avec a_w et a_{ws} respectivement les produits des activités de l'eau dans la solution sursaturée dans laquelle pousse le cristal et le produit des activités de l'eau à l'équilibre. v correspond au le nombre de molécules d'eau dans la formule du sel hydraté.

Le concept est repris à l'échelle du pore pour expliquer les dégradations liées au sel. (e. g. Flatt, 2002 ; Scherer, 2004 ; Steiger, 2005ab ; Coussy, 2006). Les cristaux grandissent dans les pores jusqu'à atteindre les surfaces, contre lesquelles ils exercent une contrainte supérieure à la résistance locale du matériau. Pour que le cristal puisse continuer à pousser et exercer sa contrainte, un film de solution doit persister entre lui et la paroi, et être suffisamment sursaturé pour la poursuite de la cristallisation. Les forces de répulsion moléculaires, qui agissent à l'échelle nanométrique, permettent le maintien du film jusqu'à ce que la pression subie dépasse la répulsion.

2.1.2. Condition de persistance du film : pression de disjonction

Lorsque la distance entre le cristal et la paroi devient très courte, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, les forces intermoléculaires (de nature électrostatique) interviennent, et le film persiste si leur résultante favorise la répulsion entre les deux solides (pression de disjonction, Derjaguin, et al., 1987). En d'autres termes, la tension interfaciale entre les deux surfaces solide doit être plus importante que la somme des tensions de surface entre le liquide et les deux parois (Scherer, 1999). Les surfaces solide doivent donc être au moins hydrophiles (Desarnaud et al., 2016). Le film doit en plus résister contre la pression exercée par le cristal : la pression de disjonction est donc la pression

maximale que peut exercer le cristal, au-delà ; le film est éjecté de l'espace et le cristal ne peut plus pousser.

2.1.3. Influence de la contrainte sur la pression de cristallisation

Lorsque la face d'un cristal exerce une pression contre la paroi, il subit lui-même cette pression, et va donc être en équilibre avec une solution plus concentrée. Le potentiel chimique μ de la face sous pression p varie tel que

$$d\mu = V_M dP \quad (4)$$

Or, le potentiel chimique μ varie en fonction de l'activité a selon

$$d\mu = RT \ln \frac{a}{a_0} \quad (5)$$

avec a le produit des activités ionique à l'équilibre avec le cristal sous pression, et a_0 le produit des activités ioniques à l'équilibre avec le cristal non contraint.

La solubilité du cristal augmentant avec la pression qu'il exerce, la croissance est favorisée au voisinage des faces non contraintes. Ceci explique en partie la non reproductibilité des expériences de Correns (Desarnaud et al., 2013a), ou dans beaucoup de cas, le cristal pousse sur les côtés s'il est soumis à une contrainte verticale. Pour exercer une contrainte contre les parois, le cristal doit donc remplir le pore.

Lorsque le cristal qui croît subit une contrainte, il est à l'équilibre avec une solution plus concentrée que lorsqu'il est libre de pousser. Hors contrainte, la pression de cristallisation P_{c0} est

$$P_{c0} = \frac{RT}{V_M} \ln \frac{a}{a_{s0}} \quad (6)$$

Sous contrainte, elle devient

$$P_c = \frac{RT}{V_M} \ln \frac{a}{a_s} \quad (7)$$

avec a_{s0} et a_s respectivement le produit des activités ioniques à l'équilibre quand le cristal est libre et quand il est sous contrainte. L'équation de Thomson (1862) exprime l'augmentation du produit ionique (donc la solubilité) en fonction d'une pression p appliquée au cristal. Corrigée avec les activités, l'équation donne

$$\ln \frac{a_s}{a_{s0}} = \frac{1}{RT} p V_M \quad (8)$$

En combinant les équations (7) et (8), la pression de cristallisation devient.

$$P_c = \frac{RT}{V_M} \left(\ln \frac{a}{a_{s0}} - \frac{1}{RT} V_M \cdot P_c \right) = 0 \quad (9)$$

Cette équation traduit une situation, où l'apport de sel au voisinage du cristal serait progressif. La cristallisation augmente la pression locale qui augmente la solubilité. Lorsque la concentration dans le film augmente, le cristal exerce une contrainte, mais subit lui-même cette contrainte, ce qui augmente le seuil de saturation. Pour continuer à pousser, il faut toujours augmenter la concentration, et ainsi de suite. Une possibilité pour réaliser la contrainte est une augmentation rapide de la sursaturation, pour que le cristal n'ait pas le temps de se mettre à l'équilibre.

Certains auteurs proposent un modèle basée sur l'influence de la taille des cristaux sur le degré de saturation (Everett, 1961 ; Scherer, 1999 ; Steiger, 2005b). L'énergie de surface des petits cristaux (nanométriques) inhibe leur croissance et augmente leur solubilité. Selon Ostwald-Freundlich, pour un cristal isotrope (Steiger, 2005b) :

$$\ln \left(\frac{a_s}{a_{s\infty}} \right) = \gamma_{cl} \frac{V_M}{RT} \frac{dA}{dV} \quad (10)$$

Le petit cristal est en équilibre avec une solution plus concentrée (de produit des activités a_s) qu'un grand cristal (de produit des activités $a_{s\infty}$). dA/dV dépend de la forme du cristal : pour un cristal sphérique de rayon r , il devient $2/r$; pour un cube de côté x , il devient $4/x$. Aussi, si un cristal n'a pas sa forme d'équilibre, la solubilité sera différente pour chaque face (Steiger, 2005b).

Everett (1961) considère le rôle de la taille des cristaux sur la pression de cristallisation. Il exprime la différence de pression exercée par deux cristaux de tailles différentes. Ainsi, pour deux cristaux sphériques de rayons r_1 et r_2 , et sans tenir compte de l'effet de la pression sur la solubilité:

$$P_c = 2 \gamma_{CL} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (11)$$

$1/r_1$ pouvant être négligé pour les grands cristaux, on a

$$P_c = \gamma_{CL} \frac{2}{r} \quad (12)$$

Avec r le rayon du petit cristal

Ainsi, l'augmentation de solubilité de la face sous contrainte serait compensée par l'augmentation de solubilité des petits cristaux adjacents. Si l'augmentation de solubilité liée à la courbure est plus importante que celle liée à la contrainte que subit les grandes faces, alors celles-ci exercent une contrainte dont la force motrice est le rapport des solubilités (Scherer, 2004). On a

$$P_c = \frac{RT}{V_M} \ln \frac{a_{sr}}{a_{s\infty}} \quad (13)$$

avec a_{sr} l'activité de la solution en équilibre avec le petit cristal, $a_{s\infty}$ l'activité de la solution à l'équilibre avec la face sous contrainte. Ainsi, le cristal exerce une contrainte à l'équilibre thermodynamique.

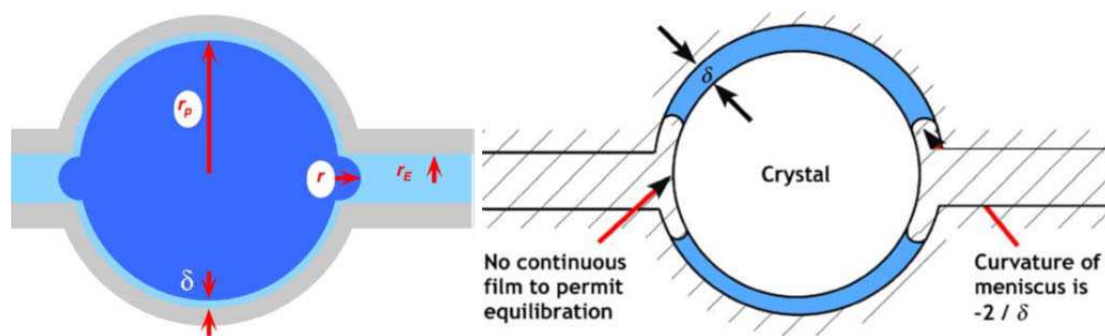


Figure 5 : Deux situations potentiellement favorables à l'application de la pression de cristallisation. (a) Toutes les faces sont en contact de la solution : un cristal pousse dans un grand pore adjacent à des micropores, où la courbure du cristal est nanométrique. La pression exercée P_c est définie par la courbure du petit cristal (rayon r). (b) En phase d'évaporation, seules les faces sous contrainte sont en contact de la solution, qui se résume à un film discontinu d'épaisseur nanométrique. La pression de cristallisation serait exercée lors de l'augmentation rapide de la concentration liée à l'évaporation (Scherer, 2004)

Scherer (2004) imagine une situation où un unique cristal remplit un grand pore adjacent à des micropores (Fig. 5a). A l'entrée du pore, la courbure locale du cristal est nanométrique : il est donc en équilibre avec une solution plus concentrée. Dans ce modèle, la dissolution des petits cristaux fournit la sursaturation nécessaire pour la croissance du grand cristal. Pour cela, la solution doit être homogène et non limitée par la diffusion des ions. Scherer propose un autre modèle, dit de non-équilibre (Fig. 5b), avec toujours un grand cristal remplissant un grand pore. Cette fois, un film de solution s'évapore, en formant des îlots entre le cristal et la paroi. Ici, le taux d'évaporation permet une sursaturation de la solution vis-à-vis du sel, permettant au cristal de pousser et d'exercer une pression significative contre la paroi. Le premier modèle de Scherer (Fig. 5a), basé sur les différences de solubilité des petits cristaux, n'a jamais été vérifié expérimentalement. Par contre, Desarnaud et al. (2016) ont mesuré expérimentalement une pression significative exercée par des films de solution piégés entre un cristal (halite) qui s'évaporent et un support en verre, une situation analogue à la situation de la figure 5b.

2.2. A l'échelle du réseau poreux

2.2.1. Contrôle de taille de pore

Comme évoqué précédemment, la croissance des gros cristaux est favorisée thermodynamiquement au profit des plus petits (Wellman et Wilson, 1965 ; Scherer, 2004 ; Steiger, 2005b ; Emmanuel et Ague, 2009). La solubilité des petits cristaux augmente significativement à l'échelle de la dizaine de nanomètres, en théorie (équation 10), et confirmé expérimentalement dans des gels nanoporeux

(Rijniers et al., 2005 ; Stack et al., 2015). Dans les milieux poreux naturels, la taille des pores contrôlerait alors la solubilité et donc le remplissage préférentiel, mais de façon plus complexe (Pore size Controlled Solubility, e. g. Emmanuel et Berkowski, 2007). D’abord, la surface du petit cristal doit être convexe par rapport à la solution pour augmenter sa solubilité. Ensuite, l’équation 10 qui donne l’augmentation de la saturation en fonction de la courbure du cristal change si le cristal adhère à la matrice solide. Si un cristal sphérique de rayon r forme un angle θ avec la surface (Rijniers et al., 2005), on a :

$$\ln\left(\frac{a_s}{a_{s\infty}}\right) = \gamma_{CL} \frac{V_M}{RT} \frac{2 \cos\theta}{r} \quad (14)$$

Avec a_s et $a_{s\infty}$ respectivement les produits d’activité à l’équilibre avec un petit cristal de rayon r et avec un cristal de surface infini. Pour un même rayon de courbure, le cristal qui adhère à la paroi est moins soluble.

Le remplissage préférentiel des grands pores est parfois observé dans les roches naturelles, mais la taille de pore en-dessous de laquelle les sels ne précipitent pas varie. Putnis et Mauthe, (2001) observent dans un grès un seuil entre 1 et 10 μm pour la halite, comme observé par Ozawa (1997) pour la glace, valeurs plus importantes que la dizaine de nanomètres calculée par Emmanuel et al. (2010). Dans le premier cas, le quartz est dissout dans les pores les plus fins (nanométriques) d’un grès et reprécipitent dans les pores adjacents, plus grands. Pour revenir sur la halite, elle est en fait très souvent observée dans les micropores (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Cardell et al., 2003).

2.2.2. Sursaturation, forme et localisation des cristaux

Le principal facteur limitant pour la pression de cristallisation est le taux de sursaturation. La question est de savoir comment atteindre des taux de sursaturation élevés dans un milieu poreux rempli de sites de nucléation potentiels. Une autre question est de connaître les paramètres qui contrôlent le site de croissance des cristaux (donc leur répartition), et leur forme. Cette question est importante puisque c’est dans les grands pores que les cristaux exerceraient une contrainte plus importante, comme dans le cas du modèle de la figure 5. A l’inverse, certains sels tapissent les surfaces sans remplir le pore, comme la halite (e. g. Derluyn et al., 2014) ce qui n’est pas favorable à l’application d’une contrainte.

Les observations exposées dans la section 2.2.1 illustrent le fait que la répartition des cristaux dans l’espace poral dépend de nombreux paramètres. Elle dépend d’abord de la répartition de la solution,

qui dépend de ses propriétés (viscosité, tension de surface), des conditions environnementales, qui contrôlent la dynamique d'imbibition évaporation, et de la porosité. Vient ensuite la répartition des ions, contrôlée par la diffusion et leur réaction, et les sites préférentiels de nucléation-cristallisation et croissance, qui dépendent de la taille du pore mais aussi de la présence de sites de nucléation qui sont nombreux dans le milieu naturel. Le degré de sursaturation, qui contrôle aussi la forme des cristaux, est également contrôlé par plusieurs facteurs, dont la vitesse d'évaporation ou le type de sel.

Dans la section suivante, nous verrons à quel point les conditions environnementales, le type de sel, et la porosité interagissent et contrôlent les paramètres clés de la pression de cristallisation, à savoir les sites de cristallisation, le taux de sursaturation et la forme des cristaux. Par exemple, les sels de NaCl et de Na₂SO₄ peuvent exercer des contraintes, mais dans des conditions environnementales différentes.

3. Travaux expérimentaux

En 1828, de Thury est le premier à montrer expérimentalement la capacité des sels à altérer physiquement la roche. Avec plusieurs chercheurs (Brard, Vicat), il teste les matériaux de construction en les immergeant dans différentes solutions salées, puis en les laissant s'évaporer, avant de commencer un nouveau cycle. Brard remarque que le sulfate de sodium est « le plus énergique et le plus actif », et l'utilise même comme analogue du gel pour tester la résistance des matériaux. Au 20^{ème} siècle, ce type d'expériences se multiplie, soit en routine pour tester la résistance des matériaux de construction soit pour essayer de mieux comprendre les mécanismes liés à l'altération. La roche est alternativement ou simultanément imbibée et séchée, comme dans le milieu naturel, mais en contrôlant et simplifiant les paramètres comme le type de sel et les conditions de température et d'humidité.

3.1. Protocoles utilisés

3.1.1. Cycles d'imbibition – séchage

Des cycles d'imbibition séchage accélérés sont utilisés en routine pour tester la résistance des roches ou matériaux de construction au sel. Par exemple, le test UNI-EN-12370 consiste à tremper complètement la roche dans une solution de Na_2SO_4 à 14% pendant 2h, puis de la sécher au four à 105°C pendant 20h avant de la laisser refroidir pendant 2h à 45% d'humidité relative. Le cycle est répété plusieurs fois jusqu'à l'apparition des dégradations. Les travaux expérimentaux sont basés sur ce protocole, mais le plus souvent en faisant varier les paramètres comme le type de sel, la température et l'humidité lors de chaque phase, et en les choisissant plus proches des conditions naturelles. Les possibilités sont énormes et la littérature est riche de ce genre de travaux.

La plupart du temps, la roche n'est immergée que partiellement environ au tiers de sa hauteur pendant la phase d'imbibition, avant d'être séchée à faible humidité relative. Non seulement cette configuration reproduit la situation la plus fréquente, où les roches où les bâtiments absorbent l'eau ou l'humidité par capillarité, mais l'altération y est plus importante. Lorsque la roche est immergée complètement, la solution pénètre par toute la surface ce qui favorise la présence de bulle et bloque l'imbibition (Benavente et al., 2001), et les dégradations ne sont que superficielles.

3.1.2. Imbibition et séchage simultanés « rising damp »

Là aussi, la roche est imbibée partiellement, au tiers de sa hauteur dans une solution salée de concentration maintenue constante (design de Lewin, 1982). Dans cette configuration, l'imbibition et l'évaporation sont simultanées, et le séchage n'est pas forcé et correspond à des conditions naturelles. La roche aspire la solution par capillarité, qui monte jusqu'à une position d'équilibre ou l'évaporation

compense l'apport en solution (Fig. 6a). Les dégradations observées sont similaires à celles observées sur le terrain, notamment les bâtiments au contact d'un sol humide (Fig. 6b) : le maximum d'altération se situe au niveau du front d'évaporation (zone capillaire), ou la solution est sursaturée et le sel peut précipiter. Dans ce genre d'expérience, les conditions de température et d'humidité peuvent être maintenues constantes ou alternées comme dans les conditions naturelles.

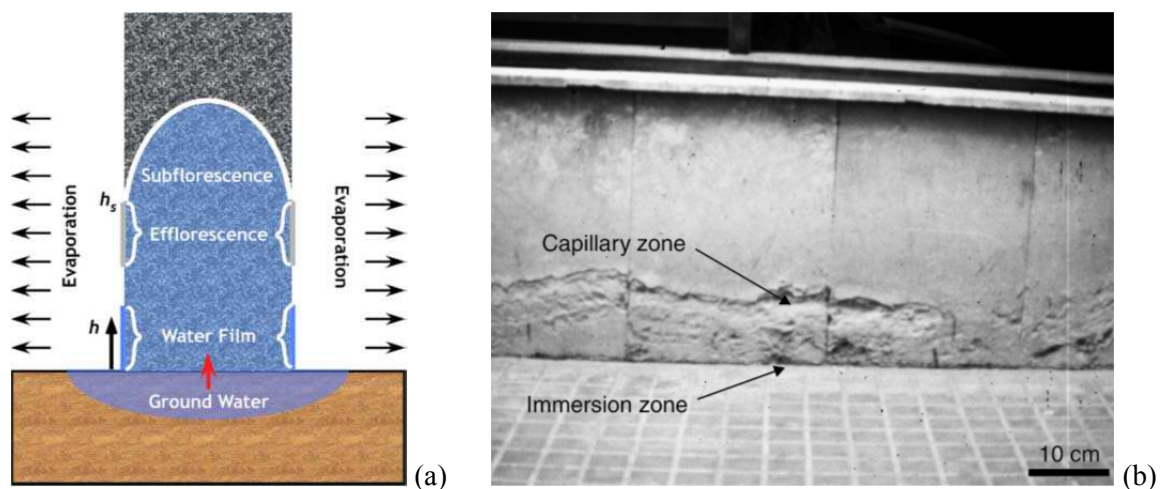


Figure 6 : Situation d'imbibition – séchage simultanés (a) schéma du front d'évaporation (Scherer, 2004) et (b) observation sur le terrain : altération à la base d'un immeuble au niveau de la zone capillaire (Benavente et al., 2001)

3.1.3. Contamination et imbibition d'eau

Un autre protocole consiste à faire subir à la roche un seul cycle d'imbibition séchage avec une solution salée, pour d'abord la contaminer en sels. Ensuite, elle va subir soit des cycles d'imbibition séchage avec de l'eau pur, soit des cycles d'humidité. Dans ce cas, la roche est alternativement soumise à un air sec et saturé en vapeur d'eau (Shahidzadeh et al., 2010 ; Shahidzadeh et Desarnaud, 2012 ; Desarnaud et al., 2013b).

3.2. Interprétation de la littérature

3.2.1. Type de sel et répartition des cristaux : Na_2SO_4 vs NaCl

Les expériences d'imbibition-séchage ont montré depuis longtemps que les sels de Na_2SO_4 étaient particulièrement efficaces pour désintégrer la roche, que ce soit en appliquant des cycles d'imbibition-séchage, ou pendant les expériences de rising damp (e. g. de Thury, 1828 ; Rodriguez-Navarro and Doehne, 1999 ; Benavente et al., 2004 ; Scherer, 2004 ; Shahidzadeh et al., 2010), en particulier si la roche est soumise à des variations cycliques de température (e. g. Yu et Ogushi, 2013) et d'humidité (e. g. Kwaad, 1970). Ils affectent les roches calcaires (e. g. Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Tsui et al., 2003 ; Benavente et al., 2004 ; Angeli et al., 2010) et les grès (e. g. Shahidzadeh et al., 2010 ;

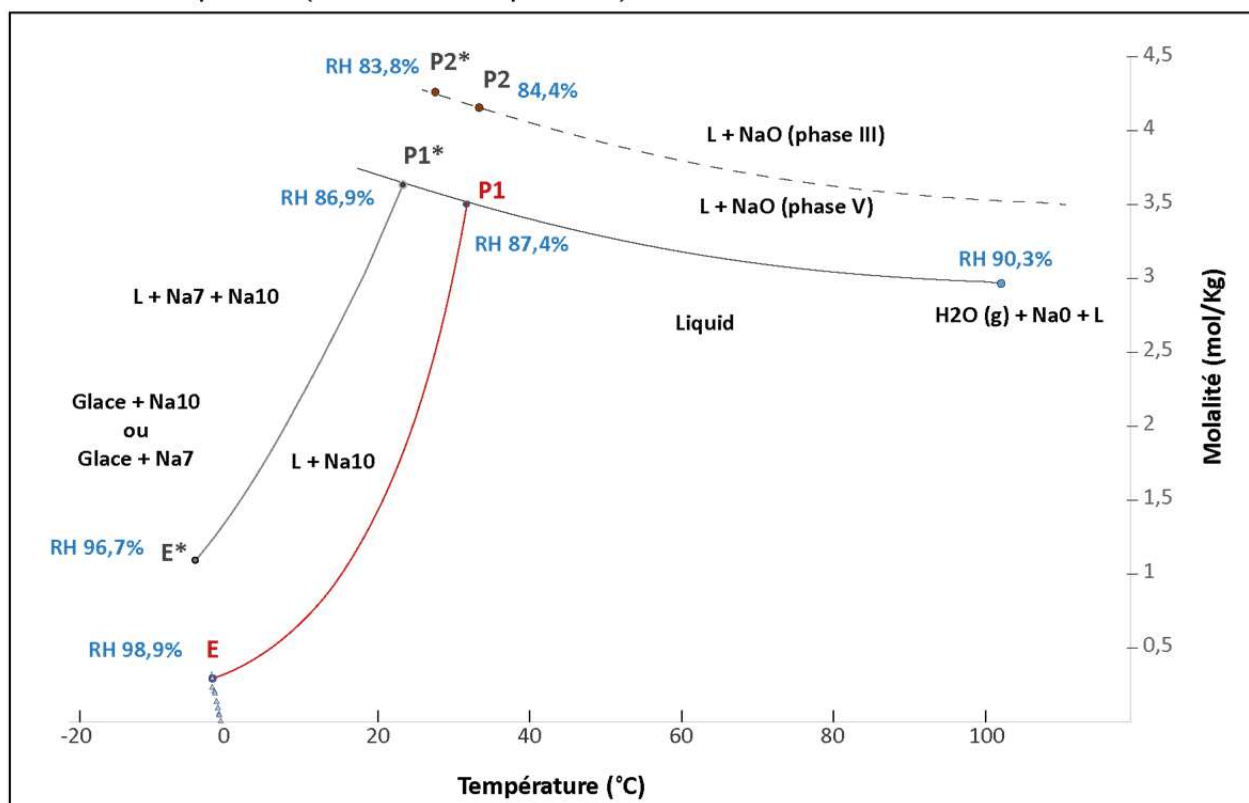
Scherer, 2004), mais aussi les granites fracturés (e. g. Kwaad, 1970 ; Pye et Sperling, 1983 ; Cardell et al., 2003) ou autres roches magmatiques (Yu et Ogushi, 2013 ; 2015), comme observé sur le terrain.

Le Na_2SO_4 est souvent comparé au NaCl pour leur différence de comportement et de pouvoir érosif. Contrairement aux sels de Na_2SO_4 , la halite (NaCl) est connue pour ne pas altérer ou peu la roche sur le terrain (Cooke, 1981), ce qui a été vérifié expérimentalement (e. g. Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Benavente et al., 2004), car elle a tendance à cristalliser à l'extérieur de la roche, donnant des figures d'efflorescence (e. g. Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Benavente et al., 2004 ; Tri Van et al., 2007 ; Shahidzadeh et al., 2010 ; Derluyn et al., 2014). Les sels de Na_2SO_4 cristallisent plutôt à l'intérieur du réseau poreux (subflorescence) d'où ils fracturent la roche. Ce contraste de répartition et de dommages est traditionnellement cité, mais il existe une polémique, en particulier à propos du NaCl . En effet, des auteurs observent sur le terrain (en bord de mer) des altérations importantes liées à la halite (e.g. Matsuoka, 1995 ; Cardell et al., 2003). En fait, ce comportement de la halite (efflorescence) et des sels de Na_2SO_4 (subflorescence) n'est pas observé dans toutes les roches, ni dans toutes les conditions. Dans les roches macroporeuses et/ou mal connectées, les cristaux de Na_2SO_4 précipitent en surface, causant peu ou pas de dommages (Scherer, 2004 ; Beck and al-Mukhtar, 2010; Yu et Ogushi, 2015). Dans cette même roche, la halite précipite à la surface des macropores en les tapissant (e. g. Tri Van et al., 2007 ; Beck et al-Mukhtar, 2010, Derluyn, et al., 2014) et s'accumule au fur et à mesure des cycles d'imbibition - séchage, sans altérer la roche (Beck and al-Mukhtar, 2010).

Dans des conditions environnementales et pour une roche donnée, la nature du sel influence la distribution et la forme des cristaux dans le réseau poreux. La halite précipite facilement sur les surfaces rugueuses sous forme de microcristaux, les irrégularités favorisant sa nucléation. La géométrie et la position des sels est défavorable à l'application d'une contrainte, ainsi que la forte adhésion de la halite à la matrice solide (e. g. Benavente et al., 2004); elle augmente même la cohésion de la craie (Goudie, 1974). En effet, l'adhésion limite la possibilité d'un film de solution entre le cristal et la paroi. Un autre paramètre limitant à la pression de cristallisation est le degré de sursaturation de la solution dans laquelle pousse le cristal. Il peut être généré par certaines conditions environnementales (voir sections 3.2.4 et 3.2.5), mais là encore, le type de sel va être déterminant, comme on va le voir dans la section suivante.

(A) $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Solubilité des phases (molalité vs température)



E: glace + Na10 + L : -1.14°C, 0.295M

E*: glace + Na7 + L : -3.41°C, 1.096M

P1: NaO + Na10 + L : 32.4°C, 3.51M

P1*: NaO + Na7 + L : 23.99°C, 3.64M

P2*: 28.2°C, 4.26M

P2: 34.1°C, 4.16M

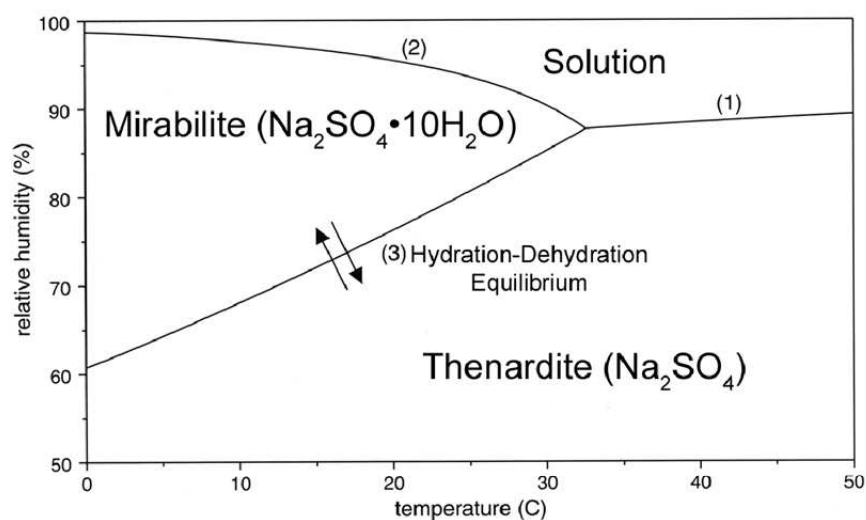
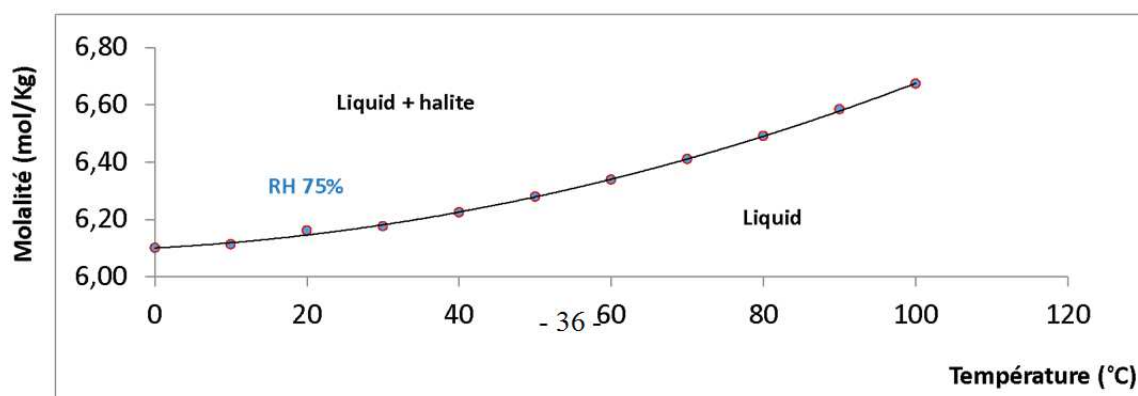


Diagramme de stabilité des phases
(RH vs Température)

D'après Doehne et al., 2002

(B) $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$



Ci-contre : Figure 7 - Molalités et humidités relatives à l'équilibre en fonction de la température, pour les systèmes $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (A) et $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (B). En (A), E et E* sont les points eutectiques, P1, P1*, P2, P2* les points péritectiques. Pour les deux diagrammes molalité-température, l'humidité relative (RH) à l'équilibre avec les cristaux sont indiquées pour certaines températures (d'après Steiger and Asmussen pour le système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$). La courbe de solubilité des sels de Na_2SO_4 est calculée à partir des données de Gay-Lussac (1819), Loewel (1857), de Coppet (1872), Richards et Wells (1902), Berkeley (1904), Wuite (1914), Kracek (1929), Kracek and Gibson (1930), Schroeder et al. (1935), Chrétien et Kohlmuller (1966). Données recueillies et courbes calculées par Michel Dubois.

3.2.2. Type de sel et cristallisation : description des systèmes NaCl et Na_2SO_4

Au-dessus de 0°C , le système $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ n'a qu'une phase cristalline (la halite). Par contre, plusieurs phases cristallines existent dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, dont deux phases stables : la thénardite anhydre et la mirabilite hydratée ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Des phases instables dont la phase III anhydre et l'heptahydrate ainsi que d'autres phases hydratées non identifiées (Genkinger and Putnis, 2007; Steiger and Asmussen, 2008) existent, mais sont rapidement transformées en une phase stable, ce qui les rend difficiles à identifier. La solubilité de ces différentes phases en fonction de la température est présentée en figure 7.

La mirabilite est stable jusqu'à 32.38°C (Steiger and Asmussen, 2008, et voir Fig. 7) où le dernier cristal se dissocie. En dessous, la solubilité diminue rapidement avec la baisse de température. La mirabilite est donc favorisée dans les basses températures, ce qui explique pourquoi on la trouve surtout dans les zones froides comme en Antarctique. En dessous de 32.38°C , la thénardite est plus soluble que la mirabilite et la solubilité augmente légèrement avec la diminution de température, à l'inverse de la mirabilite. Par exemple à 25°C la solubilité de la mirabilite (1.972 mol/Kg) est deux fois moins importante que celle de la thénardite (3.62 mol/Kg) et à 10°C , trois fois moins importante. Pour cela la mirabilite est considérée comme la phase stable en dessous de 32.38°C , la thénardite étant la phase métastable. Pourtant, la thénardite est fréquemment observée à température ambiante, à cause du degré de sursaturation nécessaire à la mirabilite pour cristalliser, cette phase ayant besoin d'une grande énergie d'activation. Quand la concentration est proche de la saturation de la thénardite (3.68 mol/Kg), l'activité de l'eau ($a_w = 0.8687$) défavorise la cristallisation de la phase hydratée, et favorise la cristallisation de la thénardite qui nucléée dans une solution peu sursaturée. A 20°C , il est donc difficile de prévoir quelle phase va cristalliser dans une solution qui s'évapore (e. g. Genkinger and Putnis, 2007).

Parmi les phases instables, la phase III anhydre dendritique cristallise à 20°C dans une solution sursaturée par rapport à la thénardite (autour de 1.2 fois) puis elle est rapidement transformée en thénardite, phase V (e. g. Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999) L'heptahydrate, pourrait avoir un rôle important dans l'altération en particulier à basse température (Steiger and Asmussen, 2008 ; Derluyn et al., 2014).

La stabilité des phases est fortement dépendante de l'humidité relative (Fig. 7, diagramme RH-Température). En dessous d'une certaine humidité, la mirabilite se déshydrate rapidement en microcristaux de thénardite, et cette humidité à l'équilibre augmente avec la température (courbe 3 sur le diagramme RH-Température). Par contre, la capacité de la thénardite à s'hydrater en mirabilite est controversée. La thénardite et la mirabilite sont des sels déliquescents, et sont à l'équilibre avec un air plus ou moins humide en fonction de la température, respectivement en dessous de 32.4°C pour la mirabilite, et au-dessus pour la mirabilite.

Le système NaCl-H₂O est beaucoup plus simple si on rente au-dessus de 0°C : il n'a qu'une phase, la halite, (l'hydrohalite cristallise dans les températures négatives) et la solubilité est très peu sensible à la température (Fig. 7B). Les degrés de sursaturation de la halite sont supposés n'atteindre que rarement des valeurs importantes dans les milieux poreux naturels (Flatt, 2002), comme la thénardite mais cette question est controversée. Dans certains cas, une évaporation modérée (sous 50% d'humidité relative) permet d'obtenir des formes qui témoignent d'un haut taux de sursaturation dans les roches naturelles (le taux de sursaturation influe sur la forme des cristaux, e. g. Sunagawa, 1999). La phase III anhydre de Na₂SO₄ dendritique (Doehne et al., 2002) témoigne d'un taux de sursaturation élevé, ainsi que la forme de la halite en sablier ou « hopper » (Desarnaud et al., 2014 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999).

La mirabilite semble être un candidat idéal pour l'application de la contrainte, par sa forme massive et le haut degré de sursaturation au moment de la cristallisation. Aussi, la mirabilite précipite en solution, et n'adhère pas aux surfaces, contrairement à la thénardite et la halite (Derlyun et al., 2014; Benavente et al., 2004). , ce qui favorise le maintien d'un film de solution autour du cristal.

3.2.3. Mirabilite vs thénardite dans l'application de la contrainte

L'importance de la mirabilite est montrée expérimentalement, en appliquant des cycles d'imbibition séchage à différentes températures, entre 5 et 40°C. Au-dessus de 33°C, on inhibe la cristallisation de mirabilite, et à basse température (5°C), elle est favorisée. A plus de 33°C, seule la thénardite peut cristalliser, et les expériences montrent que, seule, elle n'altère que très peu ou pas du tout la roche (Tsui et al., 2003 ; Steiger and Asmussen, 2008 ; Angeli et al., 2010). Aussi, les dommages sont plus importants à 5°C (Angeli et al., 2010), ce qui confirme le rôle de la mirabilite, moins soluble à basse température.

Malgré son importance, la précipitation de mirabilite dans le réseau poreux lors d'une première contamination (pendant le premier cycle d'imbibition séchage) n'affecte pas la roche, quelle que soit sa quantité et sa proportion par rapport à la thénardite (e. g. Desarnaud et al., 2013b). Les dégradations sont observées plus tard, lors des phases d'immersion (eau ou solution), suggérant que les contraintes seraient engendrées lors de l'hydratation de la thénardite en mirabilite. Seulement, la thénardite ne

s'hydrate pas, elle doit être d'abord dissoute dans une solution à partir de laquelle la mirabilite nucléée (e. g. Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Benavente et al., 2004 ; Scherer, 2004 ; Desarnaud et al., 2013b). Ce processus dit d'« inversion » est rapide si elle se fait à partir de microcristaux de thénardite issus de la déshydratation préalable de la mirabilite^{*3} (Doehne, 1994). Des auteurs observent la structure microcristalline gonfler alors légèrement (e.g. Desarnaud et al., 2013b) suggérant la possibilité d'une contrainte. Des cristaux de mirabilite apparaissent et croissent rapidement à partir de la structure microcristalline, témoignant d'un haut degré de sursaturation. Dans une solution à l'équilibre avec la thénardite à 20°C, le rapport des produits de solubilité de la mirabilite est de 3.48 en termes d'activité, et la mirabilite exercerait potentiellement une pression de 13.9MPa lors de sa nucléation/croissance (Steiger and Asmussen, 2008). Le degré de sursaturation et la pression de cristallisation correspondante sont très dépendants de la température. A basse température, la pression potentielle qu'elle peut exercer est plus importante car le taux de sursaturation est plus élevé : par exemple 24.5 MPa à 10°C (Steiger and Asmussen, 2008), ce qui est cohérent avec les importants dommages observés en Antarctique.

^{*3}Pendant la phase de séchage, l'humidité relative est inférieure à celle à l'équilibre avec la mirabilite (95.6% à 20°C), et celle-ci se déshydrate très vite en microcristaux de thénardite (e. g. Doehne, 1994 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Shahidzadeh et al., 2010 ; Desarnaud et al., 2013b), en gardant sa forme initiale (pseudomirabilite), quel que soit la taille des cristaux (« fantômes »)

Si ce phénomène d'inversion permet expliquer les fracturations observées lors de la phase d'imbibition si on impose des cycles d'imbibition séchage, il n'explique pas les fracturations observées dans une roche qui est imbibée et séchée simultanément (« rising damp »). Dans ce cas, les observations montrent que la mirabilite joue un rôle tout aussi important. En effet, il n'y a pas ou très peu d'altération au-dessus de 33°C dans ce type d'expérience, comme c'est le cas lors des cycles.

**Thénardite seule*

Pour certains auteurs, la thénardite pourrait à elle seule provoquer des dommages important (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Doehne et al., 2002). Ils observent des microcristaux de thénardite primaire qui semblent ouvrir des microfractures. Dans des conditions de forte évaporation, ils observent la phase III, qui témoigne d'un haut degré de sursaturation. La thénardite seule peut effectivement altérer la roche si la porosité est hétérogène, bien connectée et contenant des micropores (Yu et Ogushi, 2013), ces effets étant cependant moins important qu'en présence de mirabilite.

Ces deux exemples illustrent à quel point la nature du sel influence son comportement dans le réseau poreux. La distribution des cristaux va dépendre non seulement du mode de cristallisation (à savoir les sites préférés de nucléation, le taux de sursaturation au moment de la précipitation) et du

cristal en lui-même (morphologie et la taille, affinité au substrat), mais aussi de la distribution de la solution et des ions (viscosité, tension de surface, diffusion des ions). La concentration joue un rôle puisque son augmentation provoque une augmentation des contraintes, notamment pour le Na_2SO_4 (e. g. Angeli et al., 2010), soit en augmentant la subflorescence par rapport à l'efflorescence (Doehne et al., 2002, Fig. 8), soit en augmentant la proportion de mirabilite à l'imbibition lors des cycles suivant la première contamination (Desarnaud et al., 2013b).

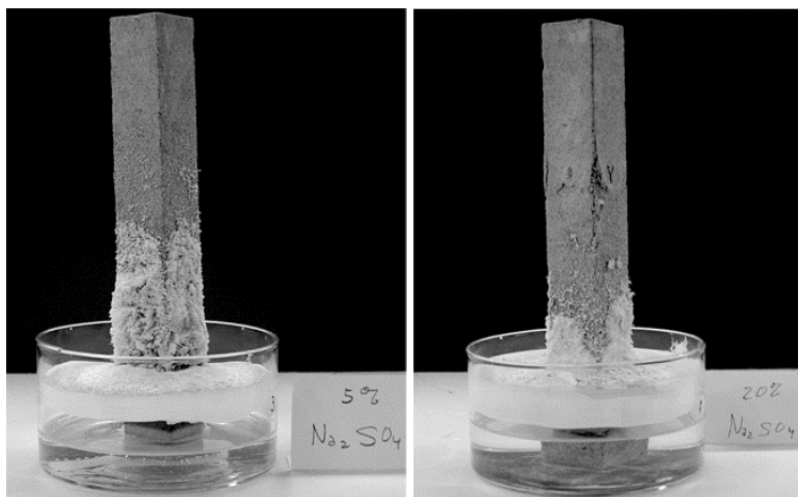


Figure 8 : Blocs de calcaire après deux semaines trempés dans une solution de Na_2SO_4 à 5 wt % (gauche) et 20 wt % (droite) en condition de séchage (43% RH, air). D'après Doehne 2002.

3.2.4. Rôle de la porosité

Il est reconnu depuis longtemps que la microporosité favorise l'altération des roches (e. g. Wellman et Wilson, 1965). Un granite même faiblement fracturé (1.39%) mais contenant beaucoup de micropores peut être affecté par la cristallisation des sels de sulfates de sodium (Yu et Ogushi, 2015). La présence de minéraux argileux augmente également la sensibilité aux sels (Smith et Greevy, 1988) : non seulement ils gonflent lors de l'imbibition, mais ils apportent de la microporosité.

**Cas du Na_2SO_4*

Les travaux expérimentaux montrent que l'altération par les sels de Na_2SO_4 est favorisée dans une roche à porosité hétérogène et bien connectée, contenant des micropores (Wellman et Wilson, 1965 ; Goudie et Viles, 1997 ; Benavente et al., 2001 ; Yu et Ogushi, 2015), typiquement une roche sédimentaire avec des larges pores connectés entre eux par des micropores. La microporosité contrôle l'absorption capillaire (Scherer, 2004 ; Derlyun et al., 2014), et permet à la solution d'imbiber la roche en profondeur si les pores sont bien connectés. D'après Goudie (1999) la capacité d'absorption favorise l'altération. La figure 9 montre deux roches, de porosités différentes, soumises à une imbibition et un séchage simultanés dans une solution de Na_2SO_4 (Scherer, 2004). Elle illustre à quel point la porosité contrôle le site de cristallisation et le degré d'altération.

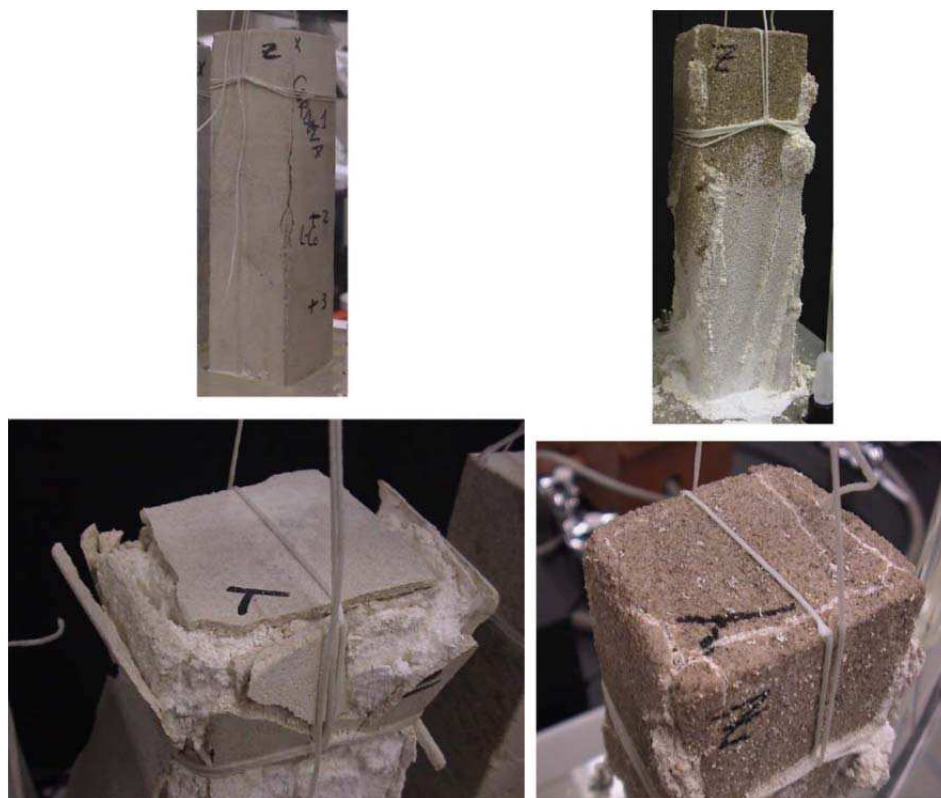


Figure 9 : Degré d'altération en fonction de la porosité, après trempage dans une solution de Na_2SO_4 (14 wt %, 39% RH). A gauche, un bloc de calcaire à porosité fine et à droite, un bloc de grès macroporeux. D'après Scherer, 2004

Le sel fracture profondément la roche à porosité fine, en cristallisant à l'intérieur (subflorescence). Dans la roche à porosité plus importante, le sel cristallise à l'extérieur (efflorescence) et les fractures sont beaucoup moins importantes.

**Cas du NaCl*

Dans une roche à porosité hétérogène contenant des micropores, donc sensible au Na_2SO_4 , la halite précipite principalement à l'extérieur (Goudie, 1974), même si l'imbibition est favorisée. Dans les roches macroporeuses, où le Na_2SO_4 effloresce, la halite tapisse la surface des grands pores (Tri Van, 2007 ; Beck et al-Mukhtar, 2010).

3.2.5. Contrôle de l'humidité et de la température

Des conditions qui permettent une évaporation importante (RH faible, ventilation) sont favorables à la subflorescence et l'altération (Lewin, 1982 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Rodriguez-Navarro et al., 1999 ; Doehne et al., 2002), en particulier pour Na_2SO_4 , où la mirabilite effloresce sous forte humidité relative (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999) ou sous atmosphère confinée (Doehne et al., 2002 ; Fig 10).

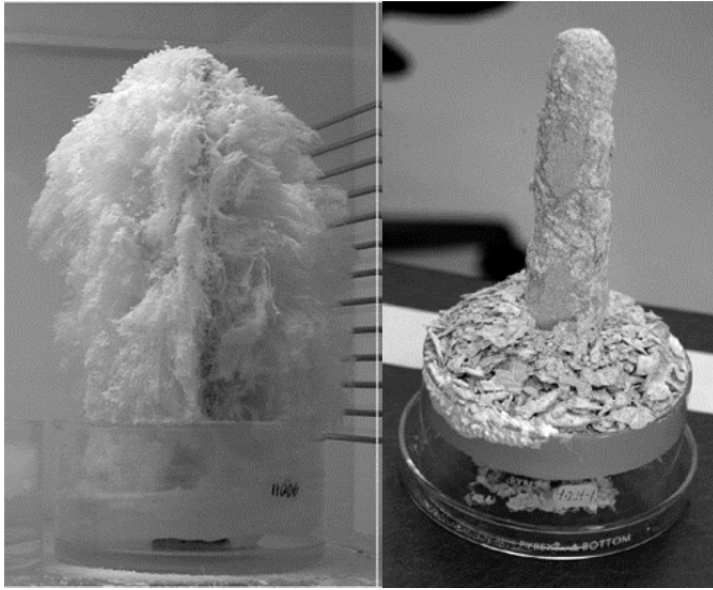


Figure 10 : Efflorescence vs subflorescence en fonction des conditions de séchage. Blocs de calcaire trempés depuis 3 mois dans une solution de Na_2SO_4 20 wt %, en atmosphère confinée (gauche) et ventilée (droite). D'après Doehne (2002)

Une faible humidité favorise également la sursaturation de NaCl et de thénardite (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999, Doehne et al., 2002).

Les cycles climatiques sont particulièrement importants, puisqu'ils contrôlent l'évolution de la forme des sels et donc la contrainte potentielle qu'ils peuvent exercer. Par exemple, le NaCl peut provoquer des dégâts importants si la roche est soumise à des cycles d'humidité alternant des phases où l'air est saturé (100% d'humidité relative) et sèche. Au-dessus de 75% d'humidité relative, la halite n'est plus à l'équilibre avec l'air, et déliquesce. La déliquescence n'est pas une dilution, mais une transition de phase contrôlée par l'humidité relative où le cristal est transformé en une solution salée à l'équilibre. Au fur et à mesure des cycles, la roche se dilate de plus en plus de façon irréversible (Lubelli et al., 2006). A chaque phase d'humidité, la halite déliquesce, surtout les cristaux en surface, et la solution saturée pénètre de plus en plus à l'intérieur de la roche où les sels précipitent pendant la phase d'évaporation. La forme des cristaux évolue : à chaque cycle, les microcristaux disparaissent au profit de cristaux plus larges et massifs (Desarnaud et al., 2015), propices à l'application d'une contrainte. Par contre, les cycles de déliquescence n'altèrent pas les roches contaminées avec des sels de Na_2SO_4 : sous humidité 100%, les microcristaux de thénardite déliquescent très lentement, et la mirabilite ne cristallise pas (Desarnaud et al., 2013b). Ce sont les roches soumises à des cycles d'imbibition séchage ou à l'imbibition - séchage simultané qui sont sensibles au Na_2SO_4 : ces conditions favorisent la cristallisation répétée de mirabilite.

3.2.5. Contraintes compressives appliquée à la roche

Dans une roche soumise à une contrainte compressive, la halite ne précipite plus dans les micropores et n'effloresce plus, ce d'autant plus que la contrainte est importante (Noiriel et al., 2010). La pression favorise la dissolution des sels dans les petits pores qui reprécipitent dans les pores plus gros. Ce phénomène est illustré par les stylolithes, plans perpendiculaires à la contrainte compressive, où les grains sont dissous, et reprécipitent plus loin, dans des pores plus gros (Emmanuel et Ague, 2009). La charge supportée par le bas des grands immeubles favoriserait donc l'altération par le NaCl, de la même façon que les cycles de déliquescence.

4. Résumé de l'étude bibliographique

Les travaux non seulement confirment le pouvoir érosif du sel, mais soutiennent la théorie de la pression de cristallisation, qui suggère que les dégradations sont le résultat d'une contrainte mécanique exercée par le cristal lors de sa croissance. Pour exercer une contrainte, un cristal doit précipiter à l'intérieur d'un pore, entouré d'un film de solution sursaturé, le degré de sursaturation étant le moteur de la cristallisation et de la pression associée. Les expériences montrent à quel point les facteurs environnementaux (humidité, température, sels) et intrinsèques à la roche (porosité) interagissent et contrôlent la distribution spatiale des cristaux et le degré de sursaturation qui sont les paramètres clé de la pression de cristallisation.

** Distribution spatiale*

La distribution spatiale des cristaux dépend d'abord de la répartition de la solution. Celle-ci est absorbée par la roche et s'évapore (simultanément ou non), et se répartit en fonction des conditions évaporatoires (humidité, température, vent) et de la porosité, ainsi que des propriétés de la solution (viscosité, tension de surface). Si l'humidité est élevée, ou si la porosité est mal connectée, la solution ne pénètre que superficiellement dans la roche, et les sels ont tendance à efflorescer. Au contraire, les conditions de forte évaporation et une porosité connectée favorisent l'absorption capillaire, donc la subflorescence. C'est le cas des sels de Na_2SO_4 , mais dans ces conditions, la halite précipite à l'extérieur (efflorescence) ou à la surface des macropores.

** Sursaturation*

La question de la sursaturation reste un des problèmes majeurs, puisqu'il est difficile d'imaginer atteindre des degrés élevés dans un milieu rempli de sites de nucléation potentiels. Un des moyens pour atteindre des taux de sursaturation élevés, confirmée par les travaux expérimentaux, est une évaporation modérée (sous 50% d'humidité relative) ou une chute rapide de la température. Un autre est l'existence de plusieurs phases cristallines où le moteur de la sursaturation est l'écart de solubilité entre les deux phases. Dans le cas du système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, la mirabilite précipite à partir d'une solution à l'équilibre avec la thénardite.

** Maintien d'un film de solution*

Les forces de répulsion entre le cristal et la paroi permettent le maintien d'un film de solution qui persiste entre les deux. Ces forces dépendent de la nature des deux substrats solide (tensions de surface), et les surfaces doivent être au moins hydrophiles. Le mode de cristallisation du sel, en solution ou sur la surface du pore est également important. Par exemple, la mirabilite cristallise en solution, ce qui favorise le maintien du film.

** Rôle de la mirabilite*

La mirabilite, surtout à basse température, apparait alors comme le candidat idéal pour l'application de la pression de cristallisation, par sa forme massive, sa non-adhésion au substrat solide (favorisant le maintien du film de solution) et le degré de sursaturation à laquelle elle nucléée et précipite. Les expériences à l'échelle macroscopique et microscopique montrent que dans le cas des cycles, la mirabilite précipite toujours lors de la phase d'imbibition. C'est à ce moment-là que la roche se fracture, et plusieurs auteurs ont observé la mirabilite croître – lors de l'imbibition - à partir de la solution qui dissout les microcristaux de thénardite. La mirabilite nucléée donc à partir d'une solution qui se met à l'équilibre avec la thénardite. Dans les expériences où la roche est simultanément trempée et séchée, la roche se fracture au bout d'un certain temps, et les expériences réalisées à différentes températures montrent que la mirabilite y joue aussi un rôle prépondérant. Les fractures brutales et par à-coup suggèrent que ce serait effectivement la mirabilite qui exercerait la contrainte, mais dans ce cas, on ne sait pas vraiment ce qui déclenche sa cristallisation.

** Situations possibles*

La situation où la mirabilite cristallise à partir d'une solution à l'équilibre avec la thénardite est très différente du modèle de Scherer (Fig. 5), où la contrainte est exercée lors de la surcroissance d'un cristal préexistant. Dans le cas de la mirabilite, une nouvelle phase cristallise dans une solution sursaturée, et le non-équilibre permet l'application de la contrainte lors de la croissance rapide du cristal. Cette cinétique est illustrée par la désintégration brutale à la phase d'imbibition, et par à coup dans les expériences de rising damp (Fig. 6a). Dans le cas du deuxième modèle (Fig. 5b), c'est la vitesse d'évaporation qui, localement, permettrait une augmentation rapide de la sursaturation et donc l'expression de la contrainte. Ce modèle a été vérifié expérimentalement avec des cristaux massifs de halite. Or, dans le milieu naturel, la halite est souvent décrite comme ne formant pas ces cristaux massifs mais des microcristaux qui tapissent les surfaces. Cependant, si la roche est soumise à des cycles de déliquescence – évaporation, non seulement les cristaux de halite précipitent de plus en plus à l'intérieur, et dans des pores plus gros, mais ils deviennent de plus en plus massifs. Il est possible alors d'arriver à la situation de la figure 5b, où le cristal exerce une pression lors de sa surcroissance.

** Cas de la halite*

Dans le milieu naturel, il existe de nombreux endroits où les cycles d'humidité sont contrastés. Par exemple, une roche en bord de mer peut être rarement mouillée (par exemple seulement lors des marées exceptionnelles) et subir quotidiennement des cycles d'humidité. L'eau de mer étant essentiellement composée de NaCl, toutes les conditions sont réunies pour que ces roches soient dégradées, surtout si la roche est abritée, donc non lessivée. La halite est souvent considérée comme non destructive, à cause de sa capacité à efflorescer. Pourtant, si on regarde les roches en bord de mer

couvertes d'alvéoles ou en forme de tafoni, on remarque qu'elles sont souvent dans la zone supratidale. A cet endroit, elles sont probablement rarement imbibées, que ce soit par la nappe, les marées ou les embruns, mais suffisamment contaminées par les cristaux de halite pour que ceux-ci dégradent la roche lors des cycles d'humidité. L'altération est souvent observée à l'abri de la pluie, ce qui explique que les roches sont creusées de cavernes. Si la roche est soumise à une contrainte compressive, les cristaux de halite ont le même comportement : ils se dissolvent et reprécipitent plus à l'intérieur et dans les pores plus gros, ce qui favorise aussi l'application de la contrainte. Le bas des falaises et des grands immeubles seraient alors sensibles à l'altération par le NaCl.

** Cas de la thénardite*

La thénardite est rarement considérée comme destructive, mais semble être capable, seule, d'exercer une contrainte. A l'échelle microscopique, il a été observé que dans des conditions de forte évaporation, les microcristaux de thénardite étaient capables d'ouvrir des microfractures en nucléant dans une solution sursaturée. Les expériences à l'échelle macroscopique montrent que la thénardite altère les roches à porosité hétérogène, bien connectées, et contenant des micropores. Les mécanismes ne sont pas connus, mais ce type de roche favorisant la croissance des grands cristaux dans les grands pores, les contraintes pourraient aussi être exercées par des cristaux massifs de thénardite sur la paroi des plus grands pores. La thénardite et la halite agiraient de la même façon, mais dans des conditions environnementales complètement différentes.

Ci-contre : Figure 11 – Paramètres clés de la pression de cristallisation, et facteurs environnementaux qui les contrôlent. En vert, les facteurs environnementaux (type de sel, porosité, conditions d'évaporation), qui agissent (flèches) sur les paramètres clé de la pression de cristallisation. Un signe + sur une flèche signifie qu'un paramètre est favorable. Si le paramètre n'est favorable que pour un sel, celui-ci est indiqué sur la flèche. Les flèches bleues concernent les sels de Na_2SO_4 , les flèches rouges de NaCl (halite).



II. ETUDE EXPERIMENTALE

Les études expérimentales montrent l'importance de la mirabilite dans l'altération, celle-ci exerçant une contrainte contre les parois du pore en cristallisant dans une solution sursaturée. Les observations suggèrent que c'est lorsque la mirabilite cristallise dans une solution à l'équilibre avec la thénardite qu'elle exercerait des contraintes importantes. En effet, la thénardite permettrait à la mirabilite de cristalliser dans une solution très sursaturée.

Dans cette première étude, on s'intéresse à la cristallisation des sels de Na_2SO_4 , et de leur évolution pendant les cycles d'imbibition séchage. Pour cela, en s'inspirant des expériences de Shahidzadeh et al. (2010), des microcapillaires en verre sont remplis avec une solution, que l'on laisse évaporer jusqu'à la cristallisation des sels. Après une première phase de séchage, les capillaires sont réimbibés avec de l'eau, toujours en s'inspirant des expériences de Shahidzadeh et al. (2010), qui reproduisent les cycles d'imbibition séchage dans le milieu naturel.

Pendant ces cycles, une attention particulière est donnée à la morphologie et la distribution des phases cristallines (thénardite et mirabilite) et leur évolution au cours des cycles. L'objectif est de mieux comprendre comment les phases coopèrent, d'un point de vue géométrique et de sursaturation, pour l'application d'une contrainte efficace. Jusqu'ici, la cristallisation de mirabilite a été observée en présence de microcristaux de thénardite issus de la déshydratation de la mirabilite. Nos expériences montrent que d'autres scénarii sont possibles et favorables à l'application d'une contrainte efficace par la mirabilite.

Dans une deuxième série d'expériences, la cristallisation de mirabilite en présence de thénardite est contrôlée en diminuant la température. Cette technique est complémentaire à la première, et permet de mieux comprendre les conditions favorables à l'application de la contrainte d'un point de vue géométrique.

1. Matériel et protocole : cristallisation de sels dans des microcapillaires

* Des capillaires de 50 mm ou 100 mm de long (environ 200) sont remplis avec une solution de Na_2SO_4 , simplement par aspiration capillaire. La solution est placée au milieu du tube en tapotant le capillaire, à 5 mm du bord environ (Fig. 12) pour éviter l'efflorescence.



Figure 12 : Capillaire cylindrique (200 μm de diamètre) rempli avec une solution colorée au bleu brillant

Les tubes utilisés sont de trois formes différentes : cylindrique (200 μm de diamètre), à section carrée (400 x 400 μm) ou rectangulaire (1000x100 μm et 500x50 μm). Certains sont soumis à un traitement plasma, qui enlève les impuretés et rend les surface très hydrophiles. D'autres sont rendus hydrophobes : les tubes sont remplis d'huile de silicone, puis placés sous UV pour que l'huile forme des liaisons avec la paroi du tube.

* Trois solutions de concentration différentes sont utilisées, à 20°C (les concentrations sont exprimées en pourcentage massique et en molalité) :

- Une solution à 15% (molalité 1.24 mol.L^{-1} ou 176 g.L^{-1}), sous-saturé vis-à-vis de la mirabilite (16 wt % à 20°C, soit un degré de sursaturation de 0.94 en termes de molalité).
- Une solution à 25% (2.35 mol.L^{-1} ou 333 g.L^{-1}), sous-saturé vis-à-vis de la thénardite et sursaturée vis-à-vis de la mirabilite, soit un degré de sursaturation de 1.56 en termes de molalité.
- Des solutions de 33 à 34.5% (33% : 3.52 mol.L^{-1} ou 500 g.L^{-1}), 34.5% correspondant à la saturation de la thénardite à 20°C.

Dans les flacons contenant une solution mère de 25 wt % et plus, la mirabilite peut nucléer lorsque l'on ouvre le flacon ou même sans intervention extérieure. Aussi, introduire le capillaire dans la solution, pour le remplir, peut déclencher la cristallisation de mirabilite, surtout si la concentration est de 30 ou 33%wt. Pour cela, les flacons (fermés) sont stockées à 45°C dans une chambre climatique, au-dessus de la température de fusion de la mirabilite, et les tubes sont remplis avec cette solution, à la sortie du flacon de la chambre climatique.

* Un colorant alimentaire, le bleu brillant FCF (E133) est ajouté à certaines solutions pour mieux distinguer les cristaux de la solution (Fig. 12).

* Après remplissage, les capillaires sont placés à 20°C et 48 % d'humidité relative (chambre climatique) pour permettre un taux d'évaporation modéré. Ainsi, les ions ont le temps de diffuser et d'homogénéiser la solution. Ainsi, on reproduit des conditions naturelles classiques des milieux tempérés.

* Les capillaires sont ensuite régulièrement observés sous un microscope classique. La concentration ainsi que le taux d'évaporation sont suivis en mesurant le volume de la solution, puis la nucléation et cristallisation du cristal primaire est observée. Les phases sont identifiées selon des critères morphologiques, mais surtout en observant leur évolution, différente selon le cristal primaire. Par exemple, on utilise le fait que la mirabilite évolue en microcristaux au contact de l'air, ou qu'elle n'est plus stable au-delà de 32.4°C pour l'identifier.

Dans une deuxième partie, on utilise les capillaires remplis de cristaux de sels de thénardite de tailles et formes variées. En s'inspirant des expériences de Shahidzadeh et al. (2010), les capillaires sont imbibés d'eau, puis séchés. Nous observons l'évolution du système, notamment la cristallisation de phases secondaires, et le résultat des contraintes exercées (déformation et fracture). L'objectif est d'étudier comment la mirabilite et la thénardite coopèrent pour que la mirabilite puisse exercer une contrainte. Une attention particulière est donnée à la géométrie des cristaux, et comment ils sont distribués dans le microtube.

Dans une troisième partie, les capillaires remplis de thénardite à l'équilibre avec la solution salée sont refroidis dans une chambre climatique (Linkam) et placée sous le microscope. En diminuant la température, on déclenche la cristallisation de mirabilite, et on peut observer les effets de la contrainte associée. La platine Linkam, branchée à un container d'azote liquide, permet d'imposer une gamme de température de -150°C à 600°C, avec une précision de 0.1°C.

2. Rôle de la forme et de l'état de surface du capillaire

Dans les micro-tubes à base carrée, la solution forme des films capillaires le long des arêtes (corner flows), qui relient le volume de solution et l'extérieur du tube (Fig. 13A). Dans les micro-tubes à base rectangulaires, il y a des coins mais le film ne s'étale pas jusqu'à la sortie du tube, probablement bloqué par des impuretés (Fig. 14A). S'ils sont soumis à un traitement plasma, la solution s'étale de façon symétrique, toujours jusqu'à l'ouverture du tube, et l'angle de contact est proche de zéro (Fig. 13A). En effet, le traitement plasma nettoie les surfaces et les rend très hydrophiles. A l'inverse, dans les tubes hydrophobes, l'angle de contact est proche de 90° et il n'y a pas de film visible le long des arêtes (Fig. 13A). La totalité de la solution reste alors à l'intérieur du tube.

L'évaporation est suivie en mesurant la position du ménisque en fonction du temps dans des tubes à base carrée (400x400 µm) et cylindriques (200 µm de diamètre), ces tubes étant hydrophiles (plasma) ou hydrophobes (Fig. 13). Dans les tubes cylindriques et les tubes à base carrée hydrophobes, le taux d'évaporation suit la loi de Stefan qui prévoit la position du ménisque z en fonction du temps t dans un capillaire à une seule ouverture. L'évaporation a pour moteur le gradient de pression de vapeur entre l'air au contact du ménisque et l'air à la sortie du tube : elle diminue donc à mesure que le ménisque recule. La position z du ménisque varie en fonction du temps t selon Stefan (dans Chauvet, 2009) :

$$z(t) = z_0 + \sqrt{2M \frac{p_a D}{\rho R T} \ln\left(\frac{1 - x_\infty}{1 - x_e}\right) t} \quad (17)$$

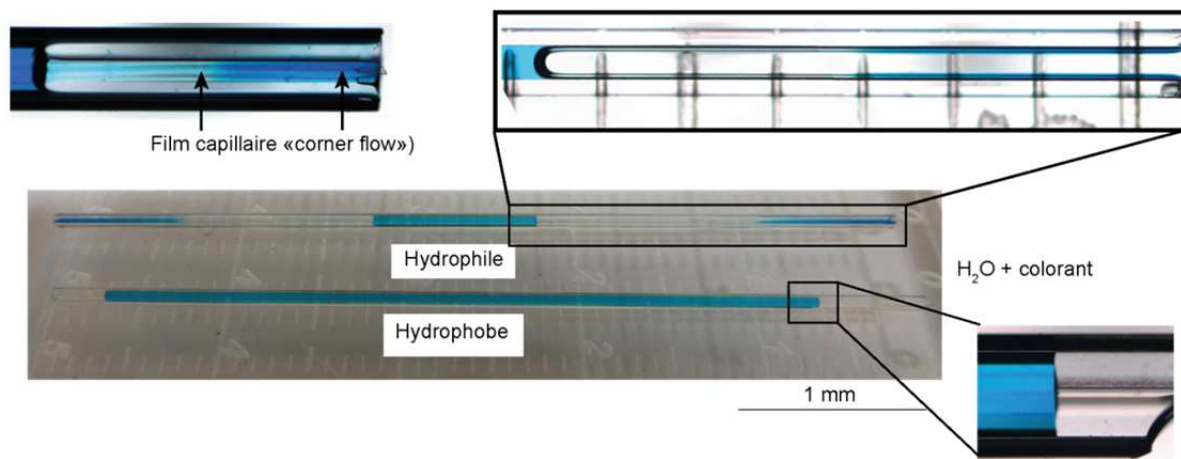
Avec z_0 la position initiale, M la masse molaire de la vapeur, ρ la masse volumique de la solution, D le coefficient de diffusion de la vapeur, x_∞ et x_e les fractions molaires de la vapeur dans l'air à la sortie du tube et à l'équilibre, p_a la pression de l'air. La distance Δz est alors une fonction racine du temps, et le taux d'évaporation est inversement proportionnel à la distance. Ainsi,

$$(\Delta z)^2 = K^2 t \quad (18)$$

Si on considère la somme des deux retraits de ménisque (le tube est ouvert des deux côtés), l'évaporation suit la tendance de la loi de Stefan, sauf les hydrophiles à base carrée. Dans les autres, le retrait total du ménisque est fonction de la racine carrée du temps. La constante K calculée pour chaque courbe est indiquée à côté de chacune d'elle (Fig. 13B). Les courbes en pointillé correspondent au retrait d'un seul ménisque. L'évaporation dans les tubes à base carrée hydrophiles est constante et n'obéit pas à la loi de Stefan (Fig. 13B à gauche, courbe bleue). L'eau s'évapore à la sortie du tube (comme le montre l'intensité de la couleur bleue, Fig. 13A) où le gradient évaporatoire est constant.

Le taux d'évaporation dans les tubes cylindriques hydrophiles et hydrophobes est comparable, surtout au début de l'évaporation (Fig. 13B à droite, courbes pleines). Au bout d'une dizaine d'heure, l'évaporation dans les tubes hydrophobes devient légèrement plus rapide que dans les tubes hydrophiles. On remarque que l'évaporation est symétrique dans les tubes hydrophiles (Fig. 13B à droite, courbes en pointillés bleus) contrairement aux tubes hydrophobes (courbes en pointillés rouge).

(A) Evaporation (H_2O + colorant) dans un tube à base carrée hydrophile et hydrophobe



(B) Evaporation (z-zo) en fonction du temps (h)

z - zo (mm)

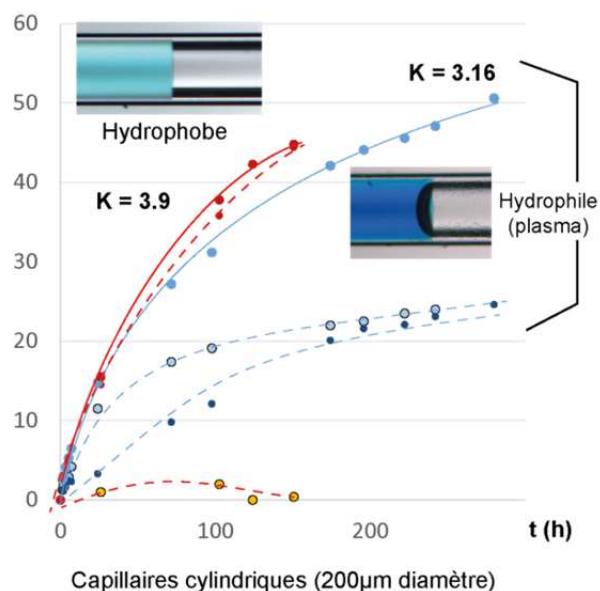
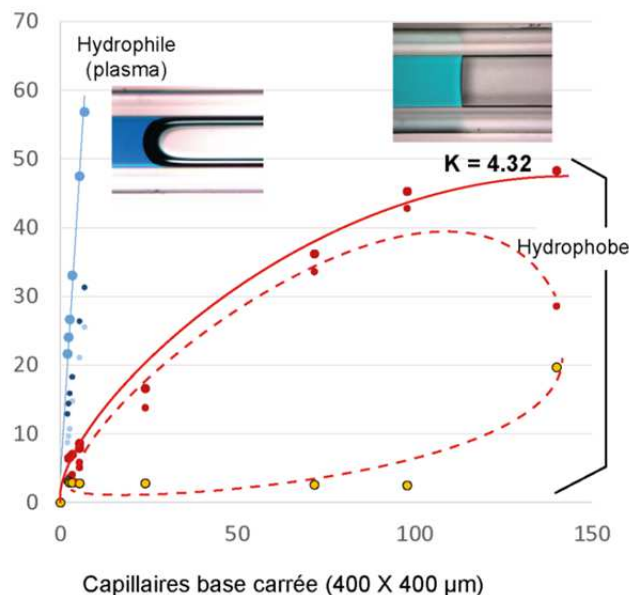


Figure 13 : Evaporation de l'eau dans différents tubes : (A) Capillaires à base carrée hydrophile et hydrophobe – visualisation des corner flow. (B) Suivi du recul du ménisque : en rouge, les tubes hydrophobes, en bleu, les tubes hydrophiles. Les courbes pleines représentent la totalité de la solution évaporée, les courbes en pointillés représentent le recul d'un seul ménisque.

Si un des ménisques s'éloigne plus lentement, l'évaporation se fait du côté le plus proche de la sortie du tube, elle est donc plus rapide. Dans les tubes cylindriques hydrophiles, rien n'indique la présence d'un film d'eau le long des parois du tube, en tout cas d'épaisseur suffisante pour que la solution s'évapore depuis ce film à la sortie du tube.

3. Cristallisation dans le système Na_2SO_4

3.1. Cristallisation primaire

3.1.1. Résultats (résumés en figure 15)

3.1.1.1. Solution mère à 15 wt % (Figure 15A)

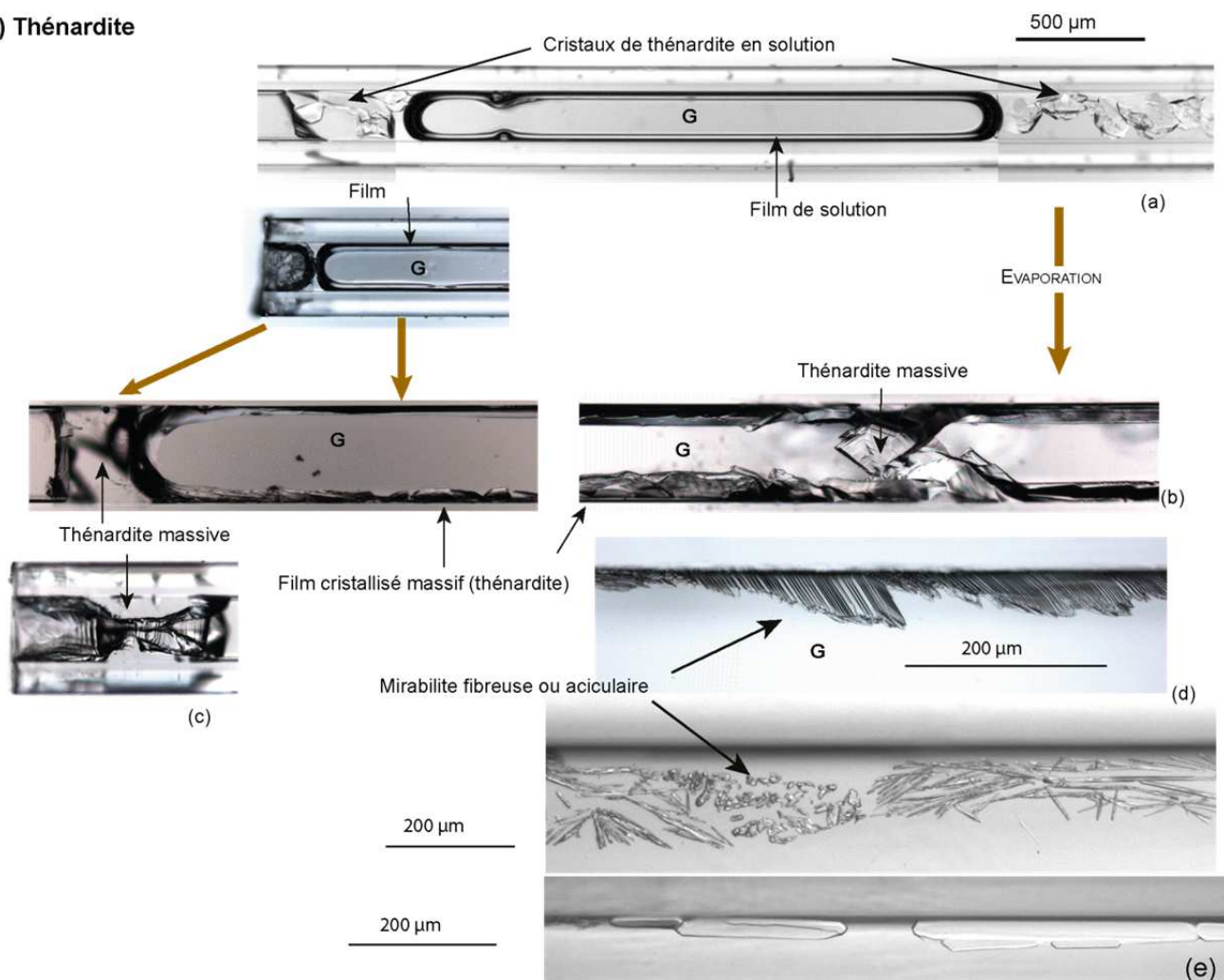
Pour les raisons évoquées précédemment, on considère deux catégories de capillaires : ceux où un film (visible) relie la solution et l'extérieur du tube (capillaires à base carrée et à base rectangulaire traités au plasma), et les autres (capillaires cylindriques, capillaires à base carrée hydrophobes et capillaires rectangulaires). Ces capillaires sont remplis avec une solution mère de 15 wt %.

**Capillaires « à films » (30 capillaires à base carrée et rectangulaires) : Figure 14 ci -contre*

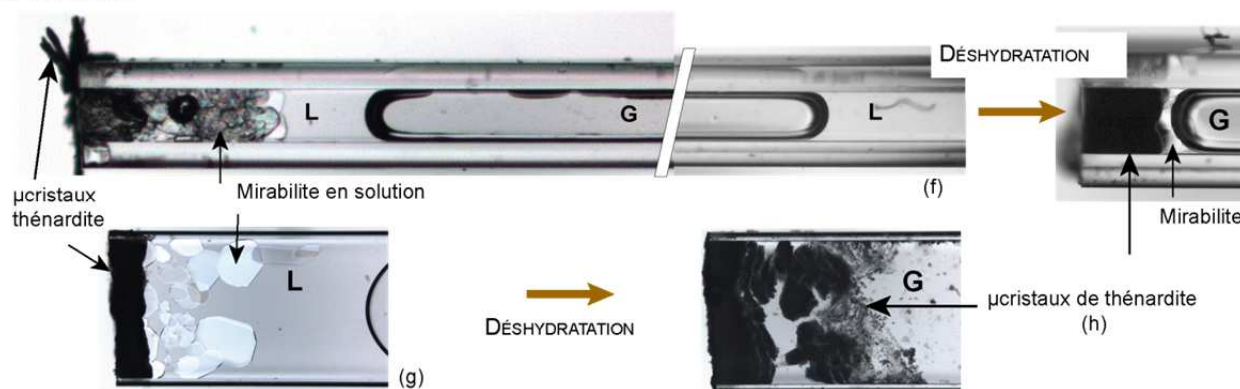
Dans le cas le plus extrême, qui est rare, la solution se vide rapidement et la mirabilite (Fig. 14j-k), ou la thénardite (Fig. 14i) précipite à l'extérieur, et la mirabilite se déshydrate rapidement en microcristaux de thénardite, formant les whiskers (Fig. 14j) décrits dans la littérature (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999, Desarnaud et al., 2013b). La plupart du temps, la solution forme des « poches » aux extrémités du tube (Fig. 14A, a), d'où elle s'évapore rapidement, en aspirant la solution à l'intérieur du tube qui diminue de volume. Les cristaux précipitent alors dans les poches extérieures où la saturation est atteinte plus rapidement. Le cristal primaire peut être soit la mirabilite (Fig. 14B), associée ou non à une légère efflorescence (Fig. 14f), soit la thénardite (Fig. 14a-c). Près de la sortie du capillaire, au contact de l'air sec, la mirabilite se déshydrate rapidement en microcristaux de thénardite (Fig. 14B), et il ne reste à la fin qu'une structure microcristalline (Fig. 14h). Les cristaux de thénardite primaire forment des amas à l'endroit des poches de solution qui se sont évaporées, et tapissent les arêtes en formant un « glacié » (Fig. 14b-c). La mirabilite peut aussi précipiter le long de ces arêtes selon des formes aciculaires ou en baguette (Fig. 14d-e).

Ci-contre : Figure 14 - Cristallisation dans les capillaires « à films ». G = phase gazeuse (air), L = phase liquide

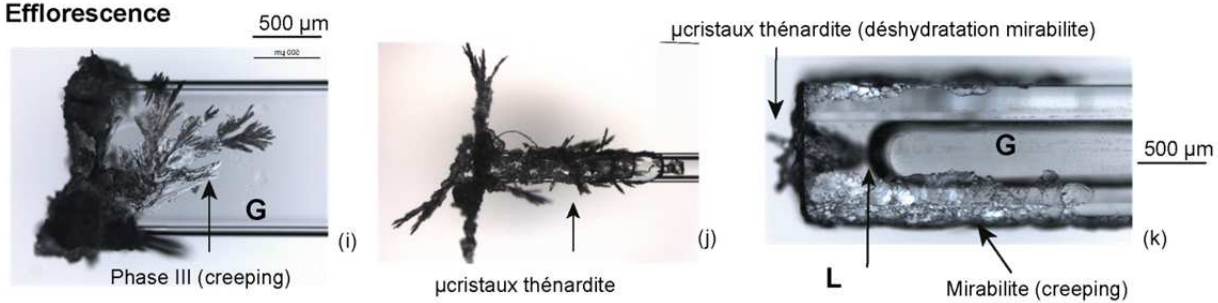
(A) Thénardite



(B) Mirabilite



(C) Efflorescence



**Capillaires « sans film » (50 capillaires à base carrée hydrophobe, rectangulaires, et cylindriques)*

Le ménisque recule, et le taux d'évaporation diminue. Il faut donc attendre plusieurs jours (environ une semaine) avant d'atteindre la saturation en mirabilite (16% à 20°C). Dans les tubes « sans film » ; la solution continue à s'évaporer et ne précipite jamais la mirabilite. La concentration atteint entre 37 et 40 wt %, quand la solution est légèrement sursaturée par rapport à la thénardite (34.5% à 20°C, soit un degré de sursaturation entre 1.07 et 1.16). A ce moment, la phase dendritique nucléée (phase III) et se dissout rapidement au profit de la thénardite (phase V).

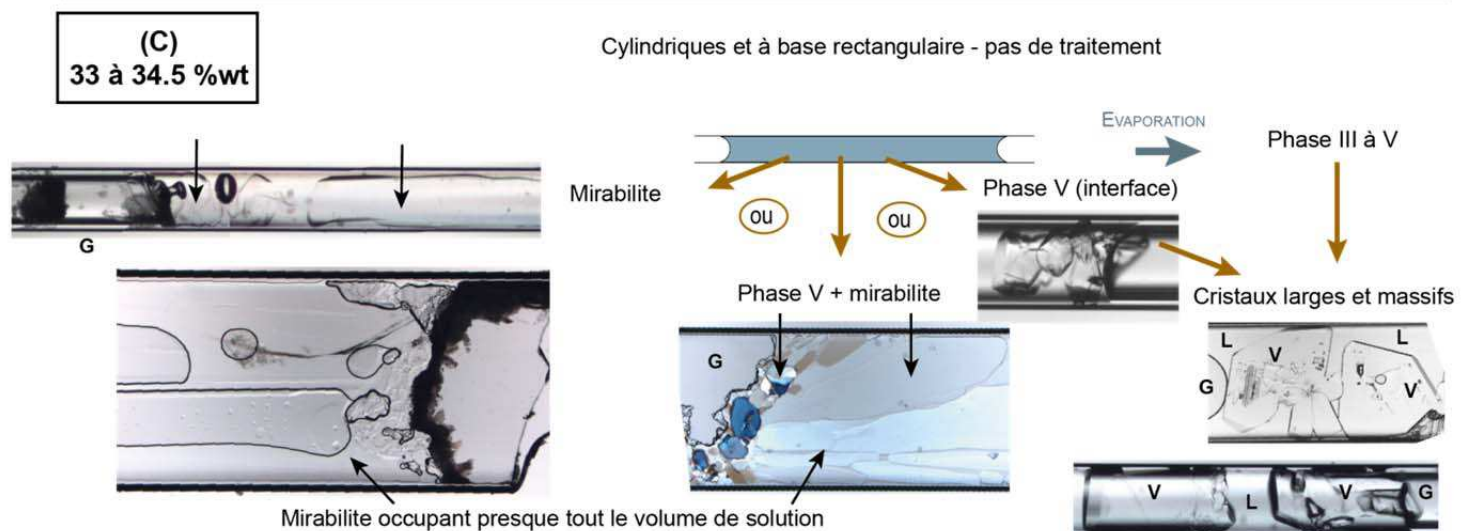
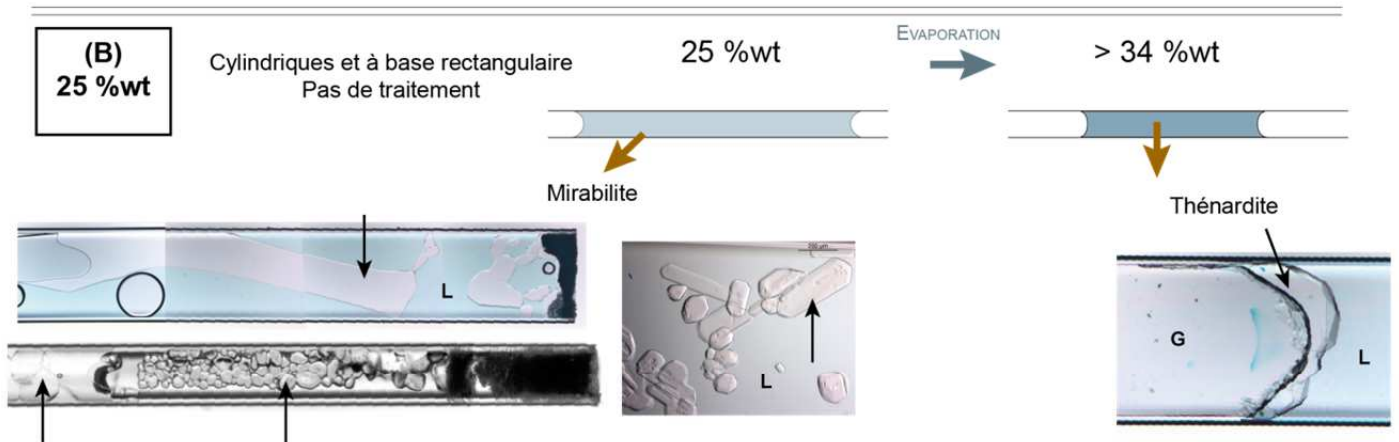
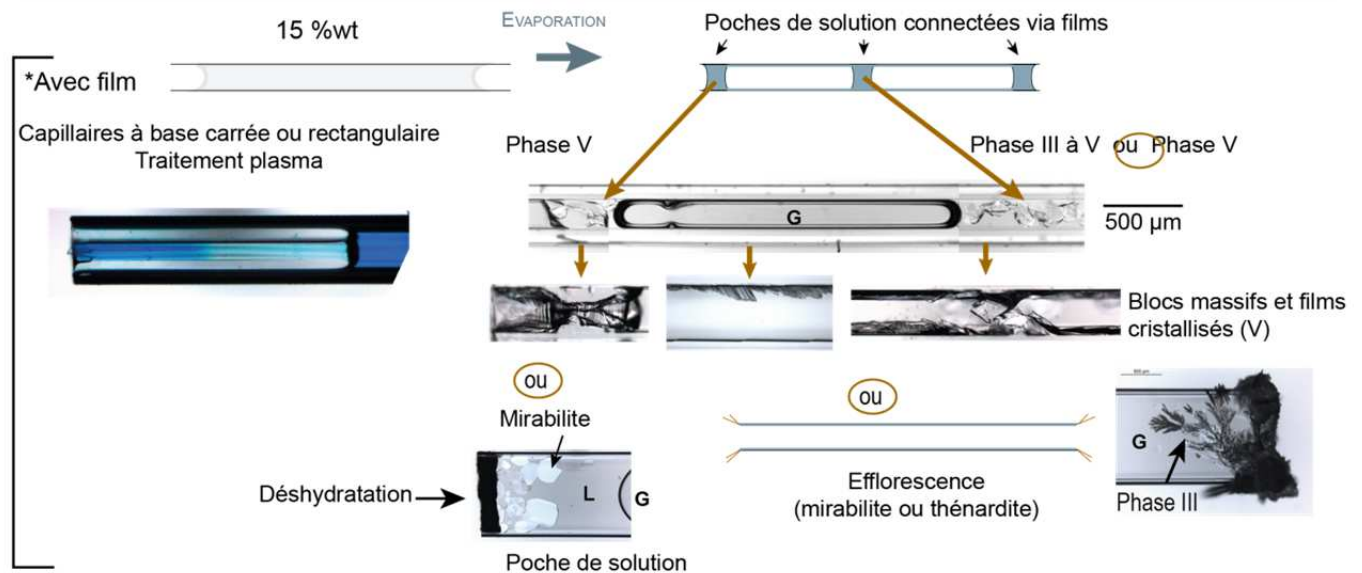
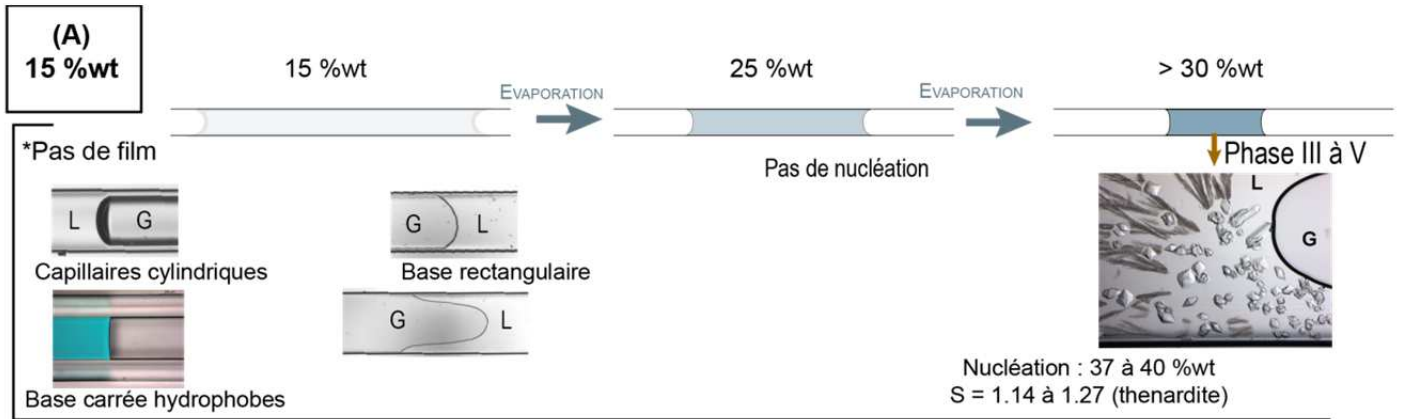
3.1.1.2. Solution à 25% (Figure 15B)

15 capillaires, non traités (ni au plasma, ni à l'huile de silicone), à base rectangulaire et cylindriques sont remplis. Rapidement après le remplissage des capillaires (moins d'une heure), la mirabilite précipite dans la moitié des tubes. Dans les autres tubes, la mirabilite ne cristallise pas, et la solution continue à s'évaporer pendant une dizaine de jours avant de précipiter la thénardite (phase V directement) à l'interface. La forme des tubes ne semble pas influencer la phase primaire.

3.1.1.3. Solution à 33% ou saturée (34.5% à 20°C) (figure 15C)

50 capillaires cylindriques et rectangulaires sont remplis. Si la mirabilite cristallise, c'est immédiatement après le remplissage, il est même parfois impossible de remplir le capillaire, la cristallisation se faisant lorsque du contact. Si la mirabilite ne cristallise pas, la thénardite précipite entre 24h et plusieurs jours, soit la phase V (thénardite) à l'interface liquide air soit la phase III, qui se dissout de la thénardite. Dans deux capillaires, la cristallisation de thénardite est suivie par la cristallisation de la mirabilite dans la solution, qui semble envahir la solution. Là encore, la forme du capillaire ne semble pas influencer la phase primaire.

Ci-contre : Figure 15 - Cristallisation primaire des sels de Na_2SO_4 dans les capillaires. (A) Capillaires remplis avec une solution à 15 wt % (B) Capillaires remplis avec une solution à 25 wt %. (C) Capillaires remplis avec une solution à 30 ou 33 wt %. G = phase gazeuse (air), L = phase liquide (solution), M = Mirabilite, V = phase V (thénardite)



3.1.2. Interprétation 1 : efflorescence vs subflorescence

Comme observé sur le terrain, les sels de Na_2SO_4 ont tendance à précipiter et grandir à l'intérieur. L'efflorescence de Na_2SO_4 n'est observée que rarement dans certains capillaires « à arêtes » (rectangulaires et carrés) dont les surfaces sont nettoyées et rendues très hydrophiles par un traitement plasma. Des films capillaires se déplacent le long des arêtes jusqu'à atteindre l'ouverture du tube, où la concentration augmente rapidement, favorisant l'efflorescence (Fig. 15A, Fig. 14C). A 48% RH et 20°C, la mirabilite et la thénardite précipitent surtout à l'intérieur de la solution, même si celle-ci est proche de la sortie du tube.

La figure 16 montre le comportement typique de la halite, qui précipite sous forme de microcristaux à l'extérieur des tubes cylindriques dès que la solution est proche du bord (souvent moins de 5 mm). Des microcristaux de halite précipitent rapidement à partir de la solution de NaCl, puis la structure microcristalline aspire la solution par capillarité et grandit vers l'extérieur (creeping). Dans les mêmes conditions (48% RH, 20°C), les cristaux de mirabilite et de thénardite cristallisent dans la solution. C'est dans des conditions de faible évaporation qu'ils efflorescent, comme le montre la figure 10, où la mirabilite cristallise en grande quantité à l'extérieur de la roche. A une humidité donnée, la tendance des sels à l'efflorescence ou à la subflorescence semble être liée aux propriétés de la solution (qui contrôlent la dynamique d'imbibition – évaporation) et au mode de cristallisation, notamment les sites préférentiels de nucléation. Le faible degré de sursaturation au moment de la cristallisation de la halite a été évoqué (Flatt, 2002) pour expliquer l'efflorescence, mais il est difficile de l'évaluer dans un film de solution où la concentration augmente très rapidement.

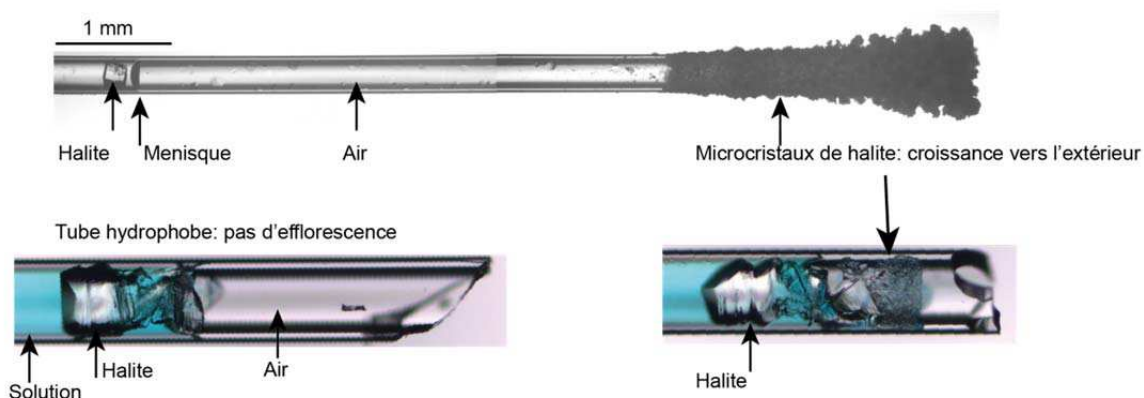


Figure 16 : Efflorescence et subflorescence de halite dans les capillaires hydrophiles et hydrophobes.

3.1.3. Interprétation 2 : sur les facteurs qui contrôlent la phase primaire

Dans le milieu naturel, les deux phases coexistent et sont réparties dans l'ensemble du réseau poreux (e. g. Shahidzadeh et al., 2012). Dans les capillaires, une seule phase précipite dans la grande majorité des cas, et on cherche à savoir quels sont les facteurs qui contrôlent la cristallisation de telle ou telle phase.

** Température*

En dessous de 33°C, lors de l'évaporation, la solution atteint d'abord la saturation de mirabilite, mais celle-ci a besoin d'un degré élevé de sursaturation, à cause de son enthalpie d'activation : il faut assembler 40 molécules d'eau dans une unité cristallographique (Genkinger and Putnis, 2007). Si la solution atteint la saturation en thénardite, son degré de sursaturation vis-à-vis de la mirabilite est d'autant plus élevé que la température est basse. La température est donc un facteur déterminant dans la nature de la phase primaire : par exemple, à 10°C, il y a plus de chance de cristalliser la mirabilite, ou un autre hydrate.

** Mirabilite vs thénardite*

A une température donnée, l'augmentation de la sursaturation augmente la probabilité de précipiter la mirabilite mais l'activité de l'eau diminue (0.87 pour une solution à 3.68M), ce qui inhibe la précipitation de la phase hydratée (e. g. Benavente et al., 2004), donc augmente les chances de précipiter la thénardite. A 20°C, lorsque la solution est saturée en thénardite, la sursaturation vis-à-vis de la mirabilite est élevée, mais ce n'est pas suffisant pour assurer à coup sûr sa précipitation. La précipitation de mirabilite lors de l'évaporation apparaît alors comme un phénomène aléatoire à l'échelle macroscopique.

Dans les capillaires, la mirabilite ne cristallise qu'à partir d'un certain degré de sursaturation, et seulement quand l'interface est proche du bord. Pour illustrer cela, le graphique de la figure 17 représente l'augmentation de concentration dans des capillaires cylindriques lors de l'évaporation, en fonction du temps. Dans les capillaires « sans film » remplis avec une solution mère de 15 wt %, la saturation est atteinte (au bout d'environ une semaine) quand le ménisque est loin du bord. Dans ce cas, la mirabilite n'a jamais été observée, le cristal primaire est toujours la thénardite. Dans les tubes remplis avec une solution à 25 ou 33%, donc déjà sursaturés vis-à-vis de la mirabilite (16% à 20°C), deux situations sont possibles : (1) la mirabilite précipite (en maximum quelques heures) ou (2) la solution continue à s'évaporer jusqu'à la précipitation de thénardite.

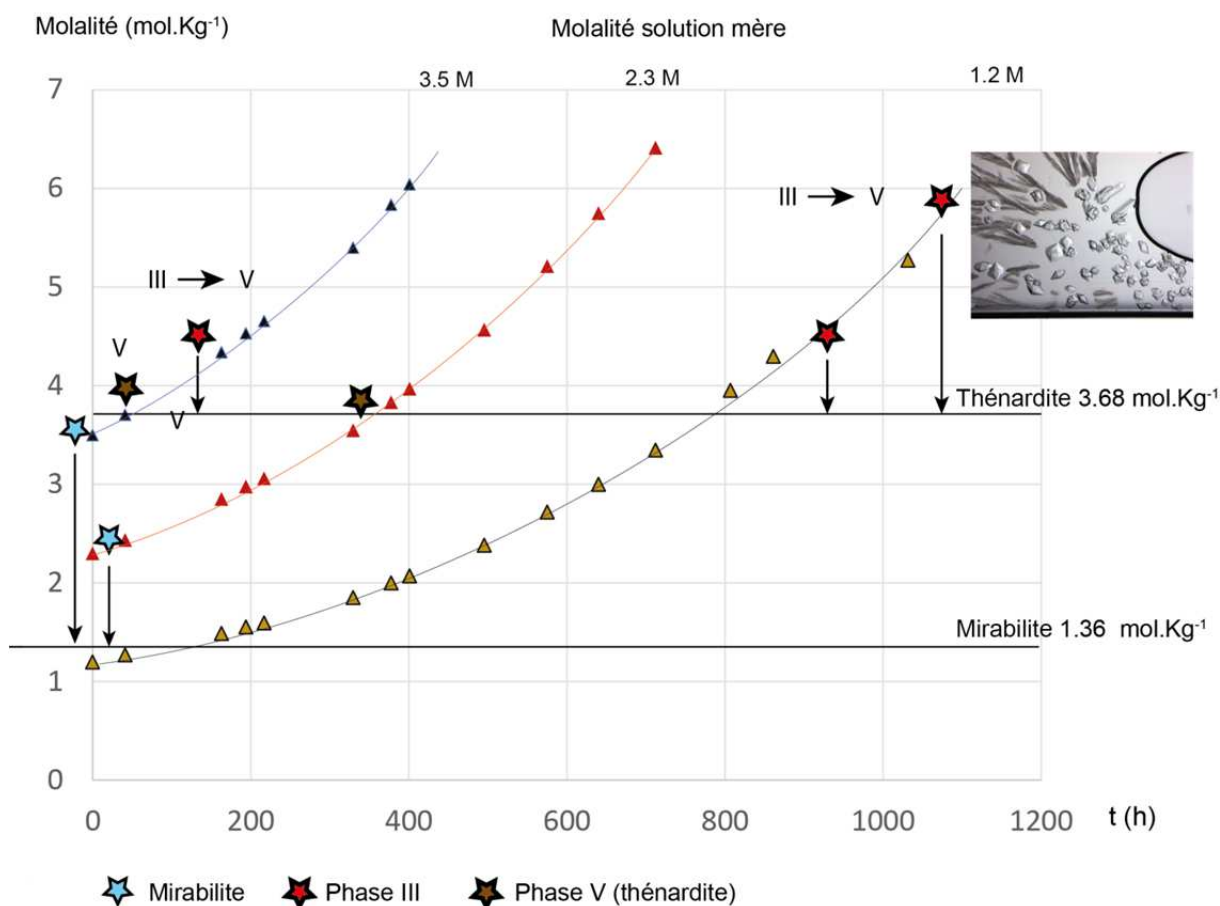


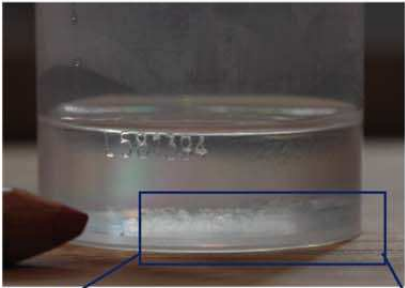
Figure 17 : Evolution de la concentration en Na_2SO_4 dans les tubes cylindriques de 200 μm de diamètre en fonction du temps, remplis avec trois solutions mère. Les étoiles représentent la nucléation des différentes phases. Si la solution mère est de 1.2M (15 wt), la mirabilite ne précipite pas et la phase III (étoile rouge) nucléée au bout d'environ un mois, dans une solution très sursaturée vis-à-vis de la mirabilite. Si la solution mère est à 2.3M (25%) ou 3.5M (33 wt %), n'importe quelle phase peut précipiter : la mirabilite (étoile bleue), la thénardite (étoile marron) ou la phase III (étoile rouge) qui se transforme rapidement en thénardite. Dans de rares cas, la mirabilite précipite en présence de thénardite.

La nucléation de mirabilite près du bord suggère qu'elle serait favorisée par la présence d'impuretés ou une évaporation rapide. Pour certains auteurs, un taux d'évaporation rapide favorise la cristallisation de la mirabilite, que l'évaporation soit favorisée par une faible humidité (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999) ou par une plus grande surface liquide-air (Genkinger and Putnis, 2007). Pour la plupart des cristaux c'est l'inverse, une évaporation rapide permettant à la solution d'atteindre un plus grand taux de sursaturation, la probabilité de cristalliser augmentant avec le temps.

Les conditions de cristallisation de la mirabilite (ici à 20°C) restent mal comprises. Dans toutes les expériences réalisées dans les capillaires pendant ce travail, on a remarqué que des perturbations (variations brutales de température, mouvements de ménisque...) provoquaient parfois la nucléation immédiate de la mirabilite. A une plus grande échelle (dans des flacons ou dans des gouttes), la

mirabilite peut nucléer lors de l'introduction d'un objet dans une solution sursaturée. La cristallisation semble favorisée si la solution contient une autre phase, en particulier une autre phase hydratée. Si une phase hydratée est présente dans la solution, une simple agitation du flacon suffit le plus souvent à la mirabilite pour nucléer. Considérant le caractère aléatoire du phénomène, le nombre d'expériences réalisées n'est pas suffisant pour affirmer cette hypothèse, et cette étude mériterait d'être approfondie. Dans tous les cas, la mirabilite aurait besoin d'une graine de nucléation ou d'un support minéral dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, et/ou d'une perturbation. Une évaporation rapide ou une baisse brutale de la température non seulement induisent une sursaturation rapide, mais perturbent le système.

Cristallisation de mirabilite dans une solution à l'équilibre avec un hydrate (flacon)



Hydrate $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (inconnu)



Introduction aiguille
Cristallisation (immédiate) de mirabilite (20°C) dans toute la solution



Mirabilite

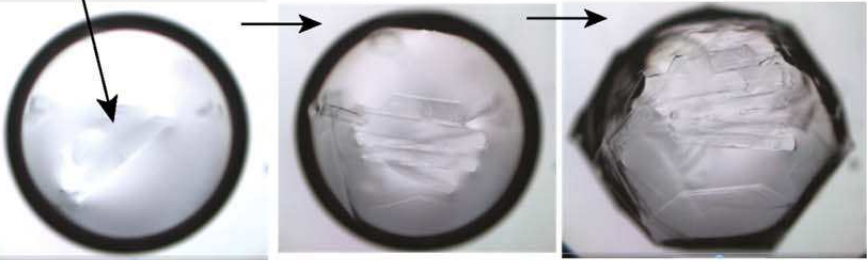
Vue du dessus

(a)

Gouttes (1 mm de diamètre, 30 wt % Na_2SO_4)

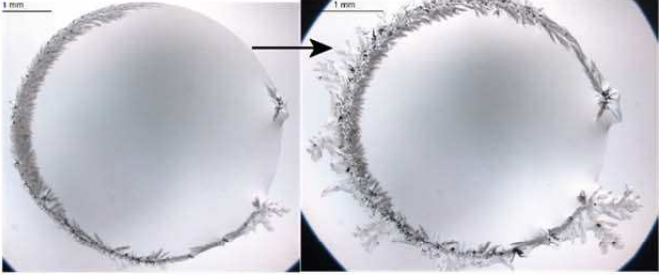
Mirabilite (dès l'introduction d'une aiguille)

Croissance



Surface hydrophobe

1 mm



Surface hydrophile

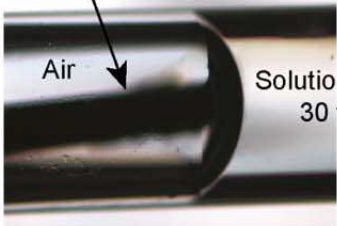
Phase III et thénardite

1 mm

(b)

(c)

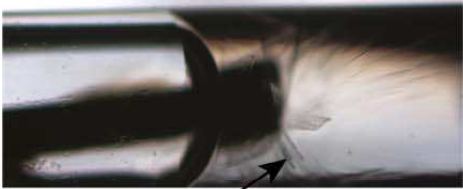
Pipette Pasteur (en verre, 1 mm diamètre)



Fil de fer

Air

Solution Na_2SO_4
30 wt %



Mirabilite

(d)

Goutte à l'équilibre avec la thénardite (34.5 wt % Na_2SO_4), surface hydrophile

Thénardite

Introduction d'une aiguille

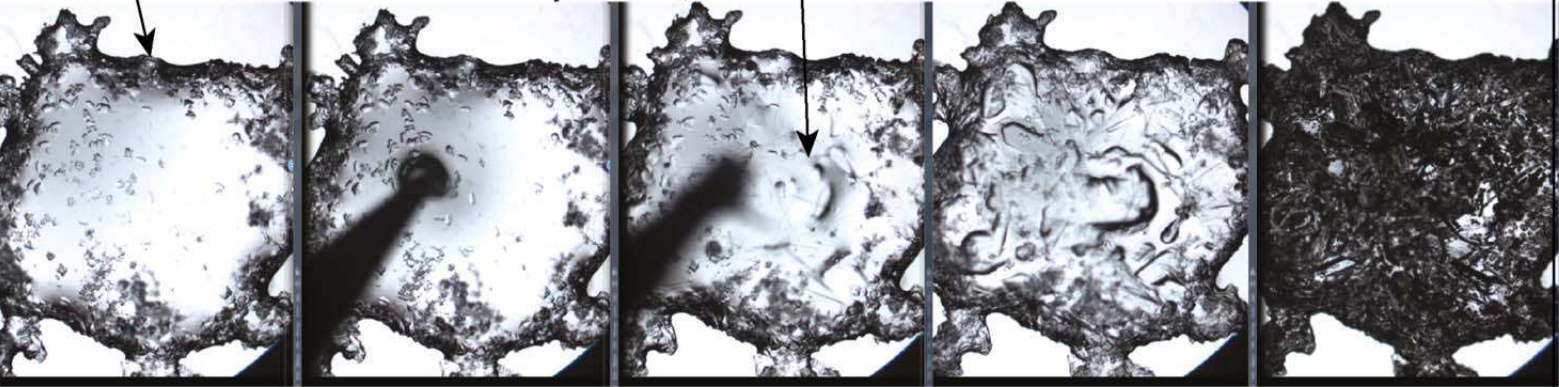
> 1 sec

Mirabilite

17 sec

Croissance

Déshydratation



Aparté sur la cristallisation des sels de Na_2SO_4 dans les flacons et les gouttes de solution.

A 20°C, dans les flacons de 5 cm de diamètre (à paroi hydrophile) utilisés pour stocker les solutions de 25 et 33 wt %, l'introduction d'un objet (par exemple une aiguille ou une lame de verre) provoque parfois la nucléation et cristallisation de mirabilite. Elle cristallise en masse dans toute la solution et de façon très exothermique si la solution est à 33 wt %. (Fig. 18a). La cristallisation est très rapide (elle paraît instantanée) et résulte en une masse de cristaux qui forment une espèce de gel (Fig. 18a). Cet effet pose d'ailleurs problème lorsqu'on veut remplir un capillaire avec une solution très sursaturée (la cristallisation de mirabilite au contact du capillaire empêche le remplissage). Si la solution est à l'équilibre avec la thénardite (des cristaux de thénardite sont présents dans la solution), donc à 34.5 wt % à 20°C, l'introduction d'un objet provoque également parfois la nucléation de mirabilite. Dans les flacons, la cristallisation – ou pas - de mirabilite au contact d'un objet (toujours le même) à partir d'une solution de sursaturation donnée apparaît comme aléatoire, et les phénomènes qui la contrôlent se passent probablement à l'échelle moléculaire (voire atomique). Dans certains flacons, il est impossible de déclencher la cristallisation de mirabilite en introduisant des objets ou en secouant la solution, alors que dans d'autres, secouer la solution suffit. Il est même difficile de dire si la cristallisation de mirabilite est favorisée si on augmente la sursaturation. Il existe probablement une concentration optimale : en effet, l'augmentation de la sursaturation favorise la cristallisation de la mirabilite mais la diminution de l'activité à forte concentration la défavorise.

Si un autre hydrate est présent dans la solution, l'introduction d'un objet ou même juste le fait de secouer la solution provoque presque toujours la cristallisation de mirabilite, suggérant que l'hydrate servirait de site de cristallisation.

Le même phénomène est observé dans les gouttes de solution, de concentration de 25 à 34.5 wt% en présence ou non de thénardite (Fig. 18b, e), que les gouttes soient déposées sur une surface hydrophile ou hydrophobe. Dans ces gouttes, on voit bien la mirabilite cristalliser à l'intérieur de la solution (Fig. 18b), contrairement à la phase III et la phase V qui adhèrent à la surface (Fig. 18c). La même expérience est réalisée dans une pipette pasteur, où la solution (30%) est placée loin du bord, pour que l'évaporation soit limitée : l'introduction d'un fil de fer déclenche la cristallisation de la mirabilite (Fig. 18d).

Ci-contre : Figure 18 - Cristallisation déclenchée de mirabilite

3.2. Evolution des cristaux post nucléation

3.2.1. Mirabilite

Comme décrit précédemment, les cristaux de mirabilite précipitent en solution. Leur forme est variable, ils peuvent être trapus, surtout dans les capillaires circulaires (Fig. 19d), mais aussi dans les capillaires à base rectangulaire si la concentration n'est pas trop élevée (Fig. 19b) les cristaux sont aciculaires ou en lattes dans les capillaires à base rectangulaire (Fig. 19a-c, e-f). Si la solution mère est saturée vis-à-vis de la thénardite, les cristaux, en latte, semblent envahir la solution (Fig. 19d-f). Dans le cas f, la mirabilite précipite en présence de thénardite, donc dans une solution à 34.5 wt %. Dans ce cas, les cristaux occupent 60% du volume à 20°C.

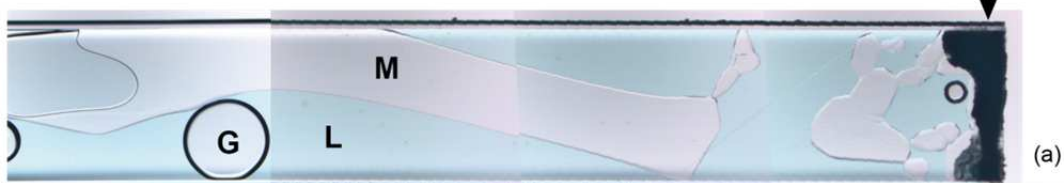
La mirabilite au contact de l'air se déshydrate rapidement en microcristaux de thénardite comme décrit dans la littérature (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Desarnaud et al. 2013), d'abord les cristaux près de la sortie du tube puis progressivement vers l'intérieur du capillaire (Fig. 19d). Si la quantité de mirabilite est plus importante, la déshydratation est plus lente. L'eau présente entre les cristaux de mirabilite doit s'évaporer (le front d'évaporation est visible en figure 19e). A la fin, il ne reste qu'une structure microcristalline, dont le volume dépend de la concentration à laquelle la mirabilite a cristallisé. Parfois la forme initiale est conservée (Fig. 19c-d), surtout si la quantité de mirabilite est plus faible. Les microcristaux forment alors des fantômes de mirabilite (ou pseudomirabilite). Si la quantité de mirabilite est plus importante, les cristaux primaires ne sont plus reconnaissables et la structure microcristalline semble remplir l'espace (Fig. 19g).

Ci-contre : Figure19 - Evolution des cristaux de mirabilite dans les tubes cylindriques et à base rectangulaire. (A) la mirabilite précipite dans une solution à 25 wt %, les cristaux sont trapus ou aciculaires (a-b). Les cristaux se déshydratent très rapidement en microcristaux de thénardite, et la forme initiale est souvent conservée (c). (B) La mirabilite précipite dans une solution saturée (f) ou quasi-saturée (d-e) vis-à-vis de la thénardite. Les cristaux sont trapus dans le tube cylindrique, et en latte dans les tubes à base rectangulaire, et semblent remplir l'espace. Après la déshydratation, le capillaire semble rempli de microcristaux (g). G = phase gazeuse (air), L = phase liquide (solution), M = Mirabilite, V = phase V (thénardite)

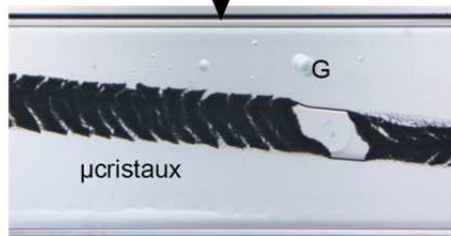
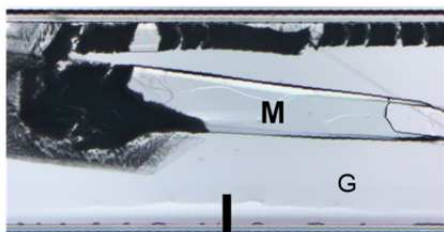
(A) Mirabilite - précipitation à 25% wt

* Tubes rectangulaires

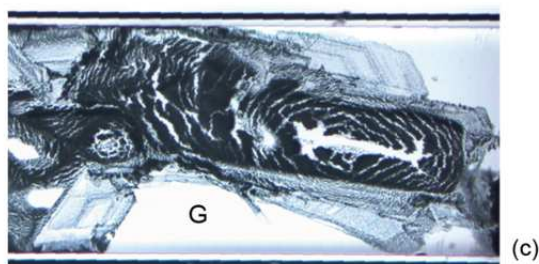
Deshydratation



Deshydratation en μ cristaux de thénardite



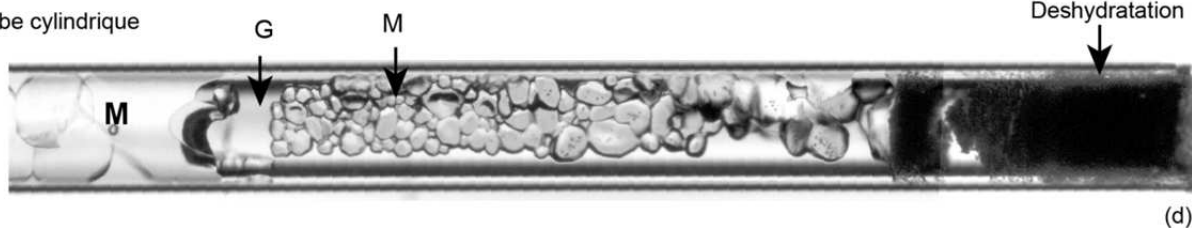
«Fantômes» de mirabilite



(B) Mirabilite - précipitation à 33% wt

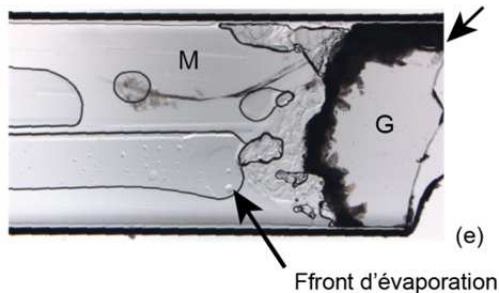
* Tube cylindrique

Deshydratation



* Tubes rectangulaires

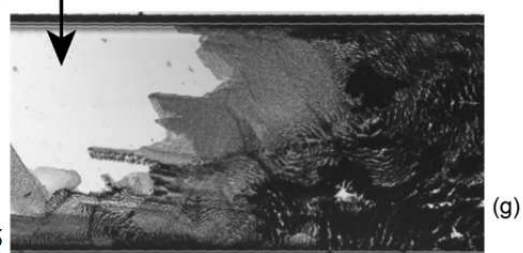
Deshydratation



Coexistence Thénardite et Mirabilite



Deshydratation



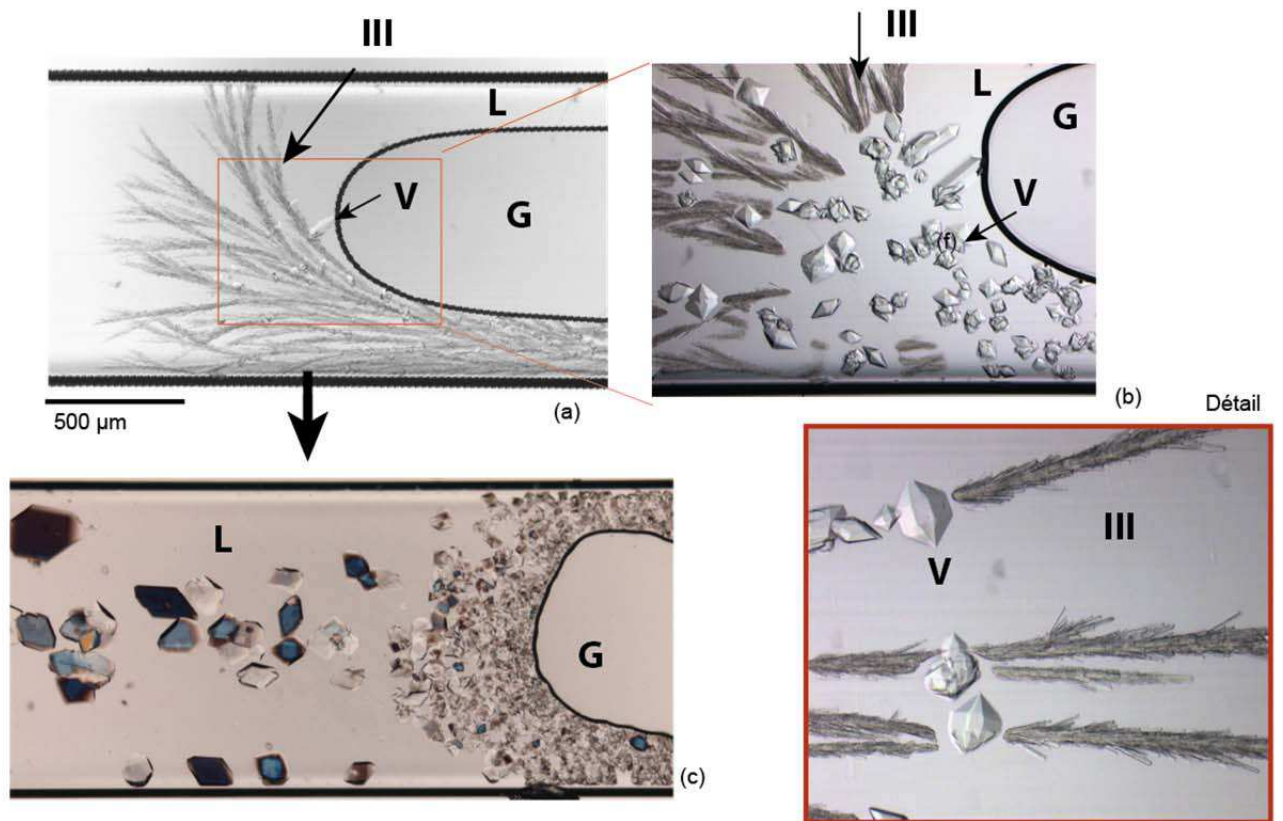
3.2.2. Phases anhydres : phases III et V (thénardite)

La phase III nucléée à l'interface liquide-air le plus souvent (Fig. 20a, d). Les dendrites croissent rapidement dans la solution, témoignant d'un haut degré de sursaturation, apparemment le long des parois du tube (visible surtout dans les capillaires cylindriques). Très rapidement, des petits cristaux de thénardite (phase V) nucléent à partir des branches des dendrites (Fig. 20b-c, e), comme décrit dans la littérature (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999). On a alors une vague d'apparition de ces petits cristaux qui part du site de nucléation (Fig. 20e).

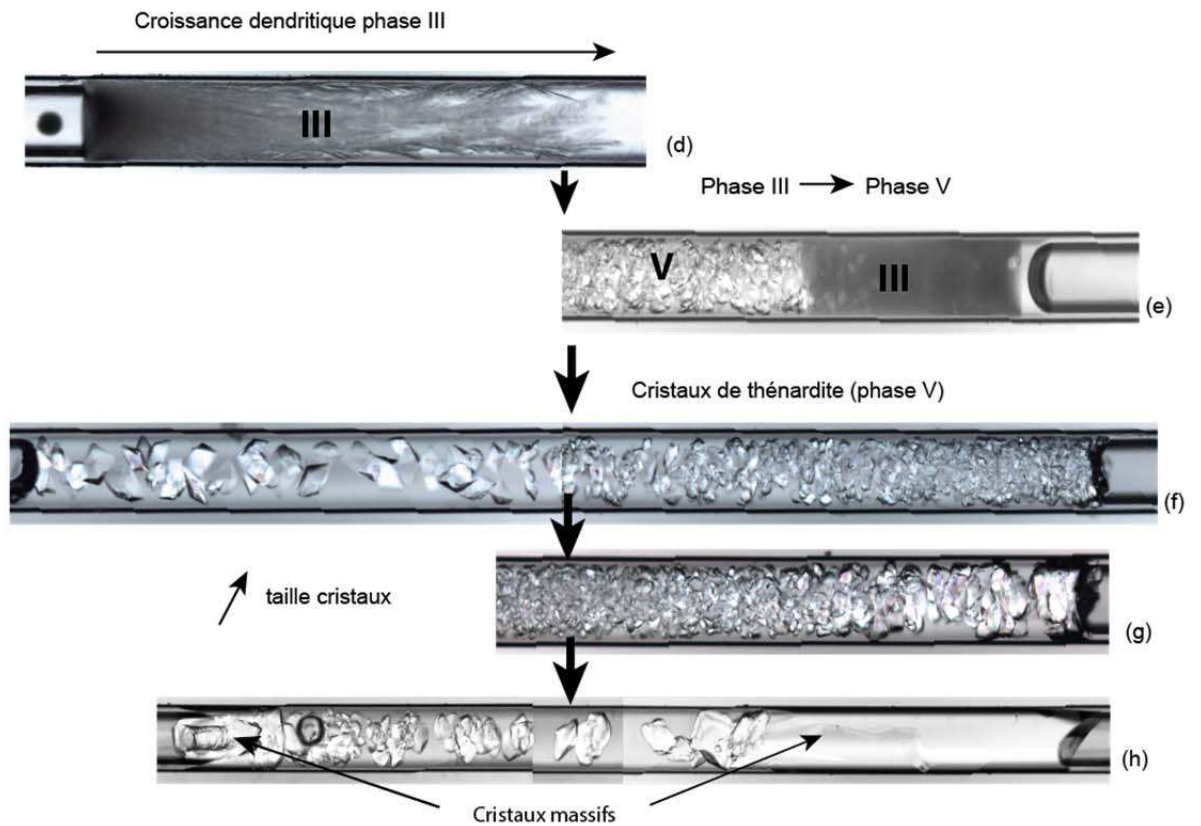
En quelques minutes, la phase III disparaît au profit des petits cristaux de thénardite dipyramidaux (Fig. 20c, f). En solution, les cristaux les plus isolés tendent à grandir comme le montre leur forme automorphe (Fig. 21b-c, e, g), et ce au détriment des plus petits (mûrissement d'Oswald). Les cristaux en contact ont tendance à coalescer (Fig. 21e) et on obtient des cristaux en forme de petites mûres (Fig. 21e, h) qui s'agglomèrent entre eux pour donner des formes de plus en plus massives. L'évolution des cristaux dépend de la dynamique entre évaporation, croissance et coalescence. Dans les capillaires cylindriques et à base carrée hydrophobe, l'évaporation est lente, surtout si l'interface est loin de l'entrée du tube. Les cristaux restent suffisamment de temps en solution pour avoir le temps de croître (plutôt à l'intérieur de la solution), ou de coalescer (plutôt au niveau du front d'évaporation) comme illustré en figure 20f-g. Des amas de cristaux s'accumulent à l'interface, et empêchent la solution de s'évaporer, quelle que soit la quantité de sel introduit : 15 wt % en figure 20B, et en figure 21f-j, 33 wt % en figure 21q. Dans ce cas, la géométrie est juste plus complexe. Dans les capillaires à base rectangulaire, plusieurs issues sont possibles. Si la masse de sel introduite est faible (solution mère à 15 wt %), soit les petits cristaux n'ont pas le temps de grandir et/ou coalescer avant l'évaporation complète (Fig. 21l), et il ne reste qu'une structure microcristalline, soit ils ont le temps et on obtient des cristaux massifs (Fig. 21k-m). Les traces de surcroissance montrent que les amas de cristaux peuvent continuer à grandir après coalescence (Fig. 21m). Si les capillaires sont remplis avec une solution plus concentrée, la géométrie finale est plus complexe : le volume de solution est plus important au moment de la cristallisation, et des poches de solution sont rapidement piégées (Fig. 21o). L'eau ne s'évapore pas, favorisant localement la croissance de cristaux massifs automorphes (Fig. 21o-p, à droite). Par contre, au niveau des fronts d'évaporation, les cristaux coalescent (Fig. 21d), ou sont déshydratés (Fig. 21n, à droite).

Ci-contre : Figure 20 - Cristallisation de la phase III et transformation en phase V (thénardite), dans les capillaires à base rectangulaire (A) et dans les capillaires cylindriques (B). Explications dans le texte.). G = phase gazeuse (air), L = phase liquide (solution), M = Mirabilite, V = phase V (thénardite), III = phase III anhydre instable

(A) Phase III $\rightarrow$ Phase V - Capillaire à base rectangulaire (1000X100 μm)

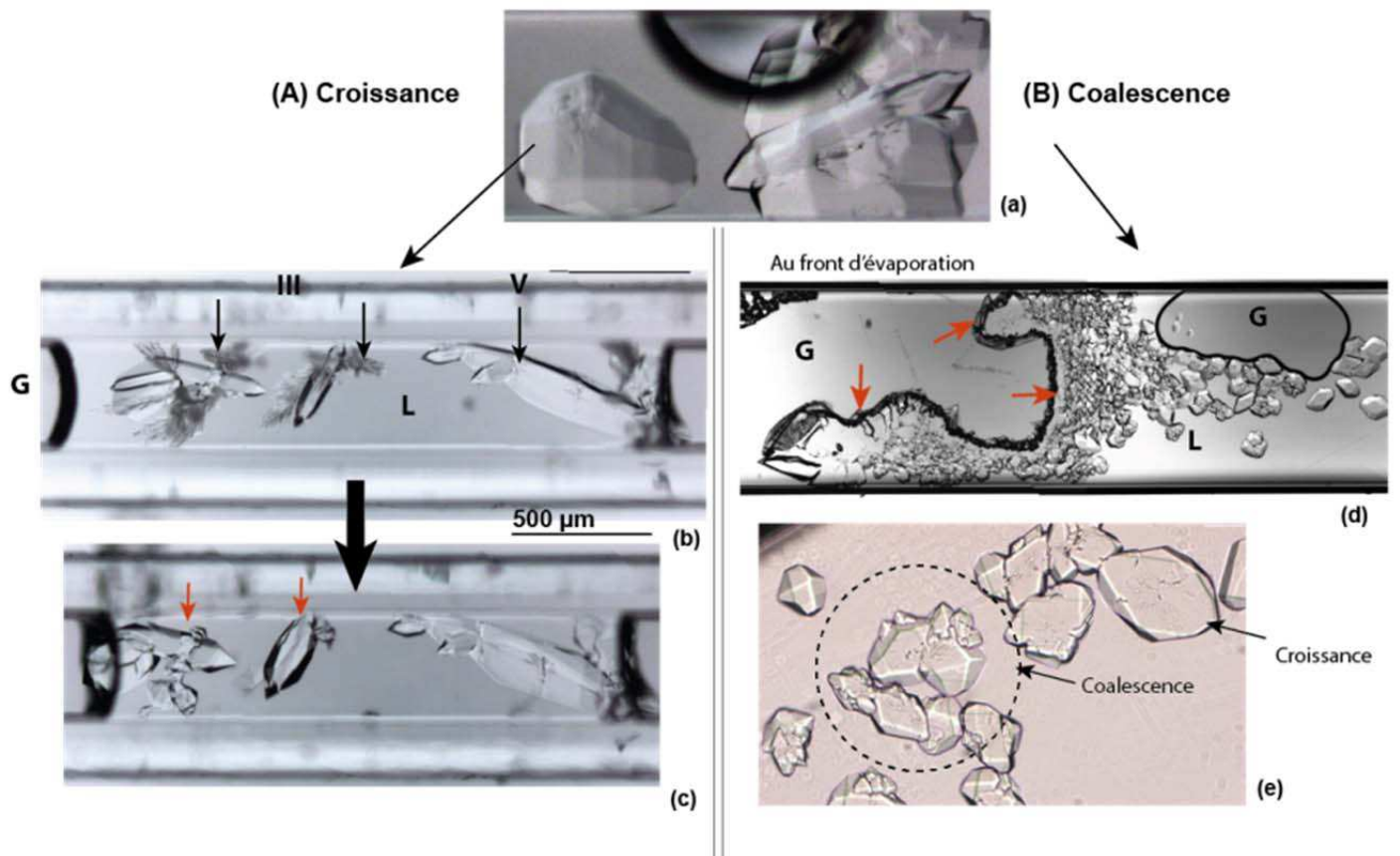


(B) Phase III $\rightarrow$ Phase V - Capillaire cylindrique diamètre (200 μm)

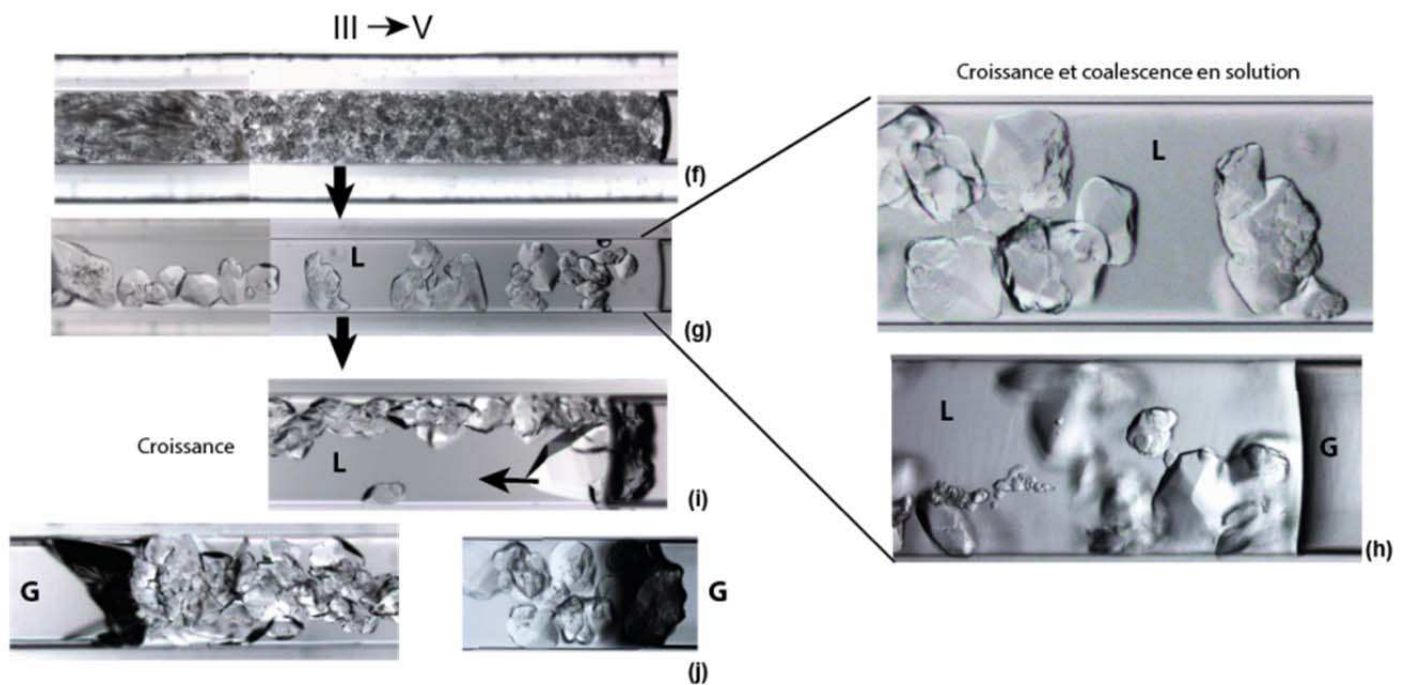


La quantité de sel introduit, la forme du capillaire et les cinétiques d'évaporation et de coalescence/croissance vont déterminer la structure finale. Mais finalement, on obtient facilement des cristaux massifs.

Ci-contre Figure 21, première partie : Croissance et coalescence des cristaux de thénardite. (A) Croissance des cristaux isolés en solution dans un capillaire à base carrée hydrophobe. (b) Phase III qui se transforme en phase V. (c) Phase V. (B) Coalescence des cristaux : (a) Coalescence entre deux cristaux de formes différentes (d) Coalescence des petits cristaux à l'interface liquide air qui s'évapore (e) Coalescence en solution de petits et plus grands cristaux. (C) Formation de cristaux massifs dans les capillaires hydrophobes à base carrée : (f) Nucléation des petits cristaux de thénardite à partir de la phase III (g-h) Croissance et coalescence en solution, l'évaporation étant lente car l'interface est loin du bord. (i-j) Formation de cristaux massifs aux interfaces.. G = phase gazeuse (air), L = phase liquide (solution), M = Mirabilite, V = phase V (thénardite)



(C) Croissance et coalescence - tubes hydrophobes



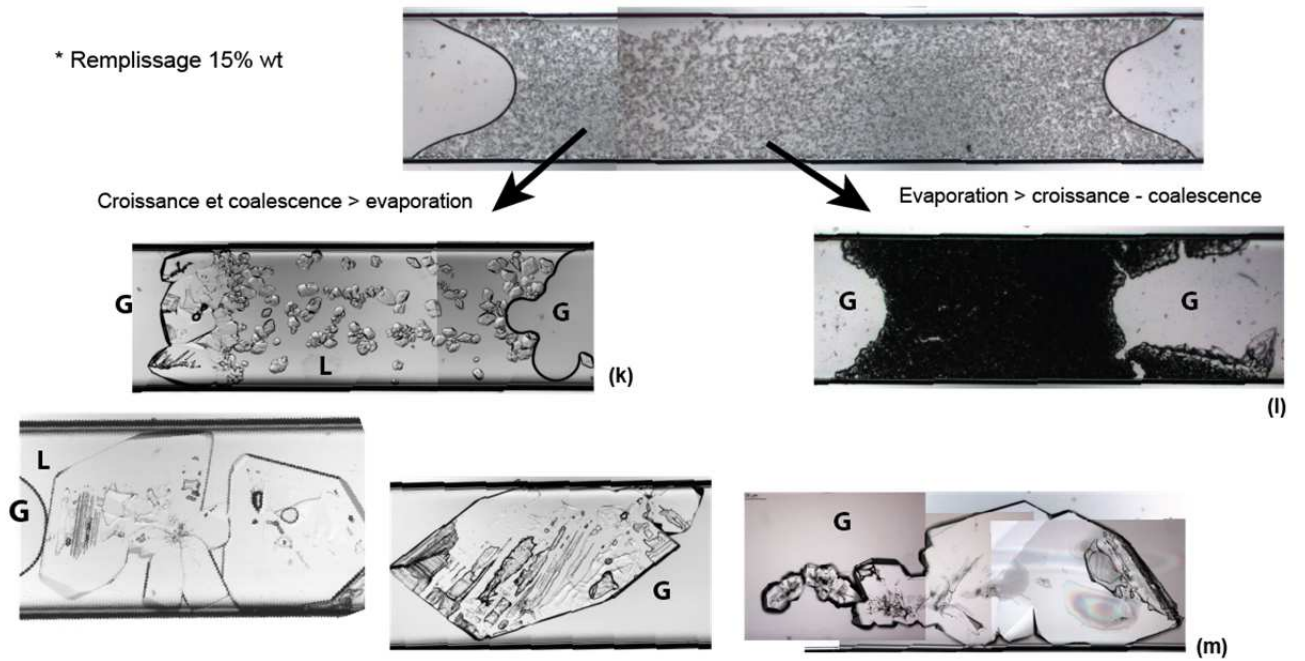
Ci-contre : Figure 21, deuxième partie – Evolution des cristaux de thénardite. (D) Dans les capillaires rectangulaires remplis avec une solution à 15 wt % : (k-m) les cristaux ont le temps de coalescer et/ou grandir, et on obtient un ou deux cristaux massifs. (m) Les traces de coalescence, dans le cristal, et les traces de surcroissance, autour du cristal, sont visibles. (E) capillaires rectangulaires et cylindriques remplis avec une solution à 33 wt % : (n-p) dans les capillaires rectangulaires. On obtient une structure complexe composée de cristaux massifs, de microcristaux et de film de solution piégés. (q) Dans les capillaires cylindriques, on obtient plusieurs bouchons de cristaux qui piègent la solution. G = phase gazeuse (air), L = phase liquide (solution)

(D) Evolution

* Remplissage 15% wt

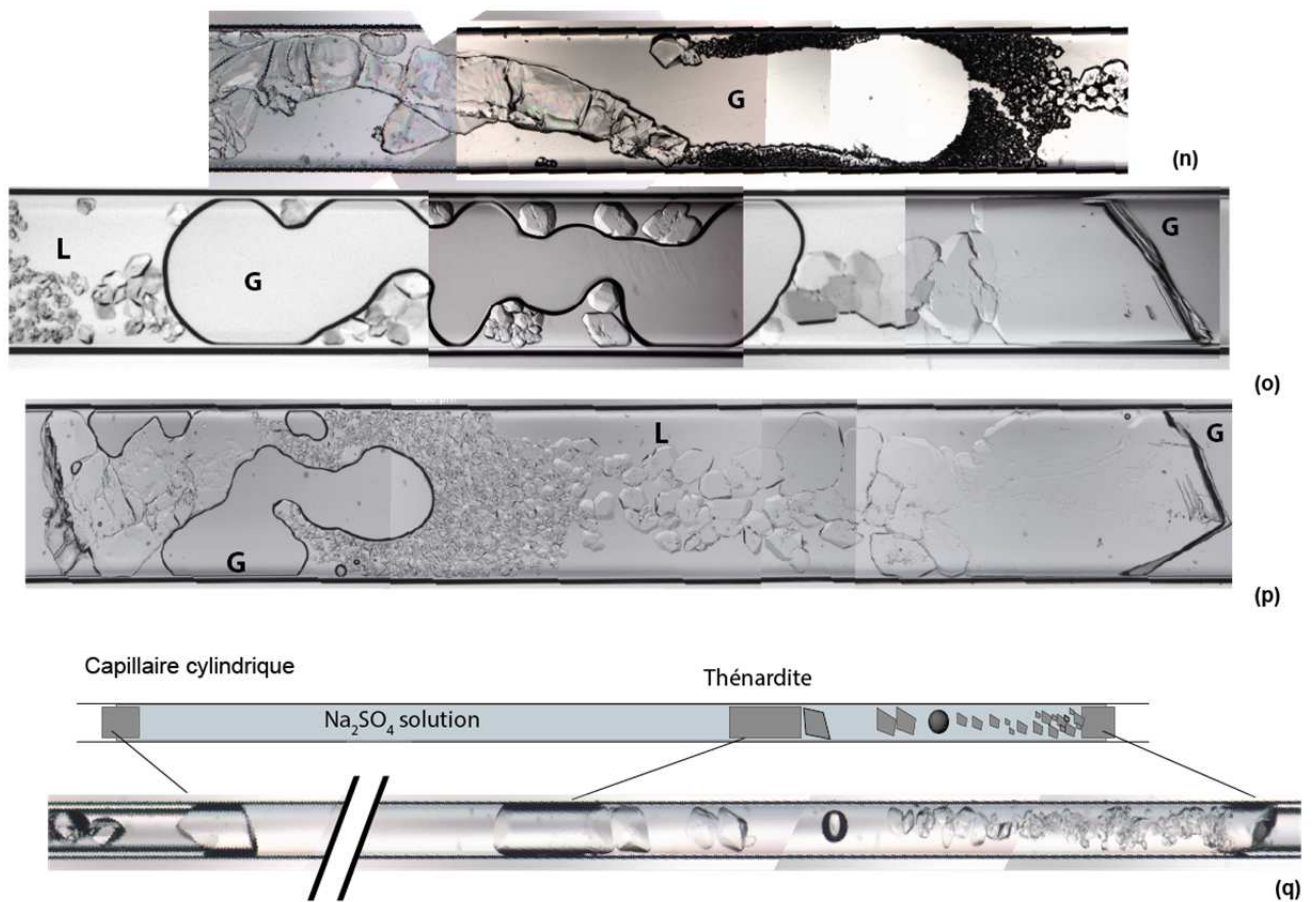
Croissance et coalescence > évaporation

Évaporation > croissance - coalescence



* Remplissage 33% wt: formes complexes

Capillaires à base rectangulaire



4. Re-imbibition des capillaires post cristallisation

Les capillaires remplis de cristaux de thénardite (microcristaux et/ou cristaux massifs) sont imbibés d'eau distillée. La quantité d'eau est adaptée à la taille du capillaire et de la quantité de cristaux : elle doit être suffisante pour imbiber tout le capillaire mais sans dissoudre complètement les sels.

4.1. Imbibition des microcristaux primaires de thénardite

Les microcristaux de thénardite primaire sont ceux issus de la phase III qui n'ont pas eu le temps de grandir à cause d'une évaporation trop rapide (Fig. 21). Les cristaux aspirent l'eau par capillarité et coalescent à chaque fois, et la mirabilite ne cristallise pas (Fig. 22).

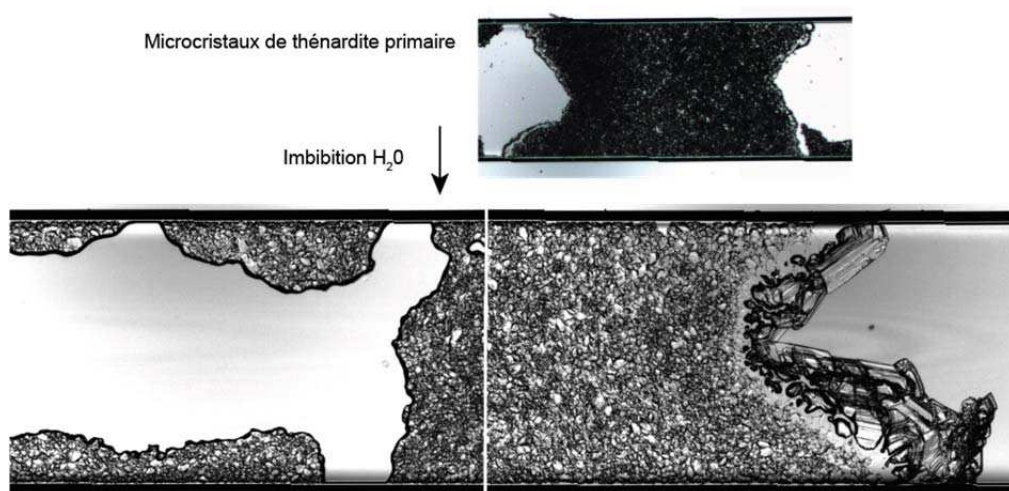


Figure 22 : Coalescence des microcristaux primaires de thénardite

4.2. Imbibition des microcristaux issus de la déshydratation de la mirabilite

4.2.1. « Inversion » : cristallisation de la mirabilite à partir des microcristaux de thénardite issus de la déshydratation de la mirabilite.

Le premier scénario est celui décrit par plusieurs auteurs (Doehne, 1994 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Shahidzadeh et al., 2010 ; Desarnaud et al., 2013), appelé inversion (Fig. 24). Des microcristaux de thénardite issus de la déshydratation de la mirabilite sont placés entre deux lames de verre carrées, au centre, en occupant environ la moitié de l'espace (Fig. 23a). Les lames sont collées entre elles avec de la glue aux quatre coins. Le volume d'eau introduit est choisi pour remplir la moitié de l'espace entre les deux lames (Fig. 23b).

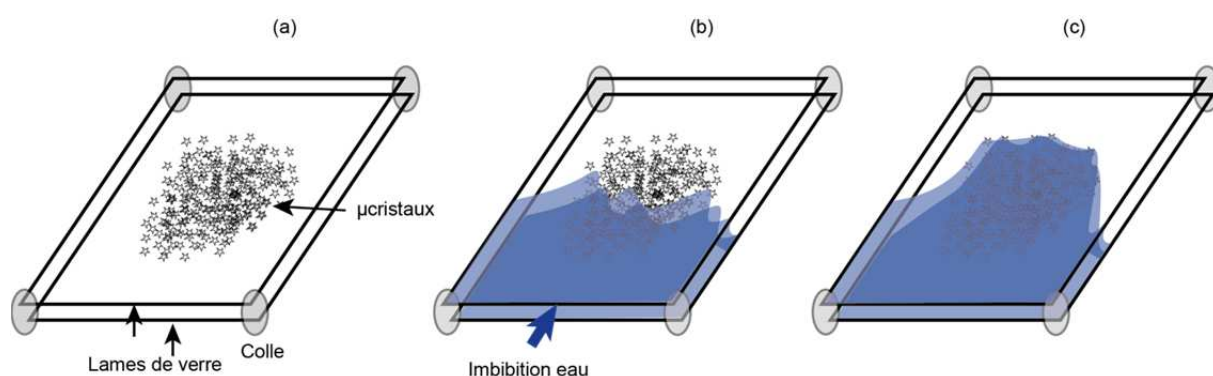
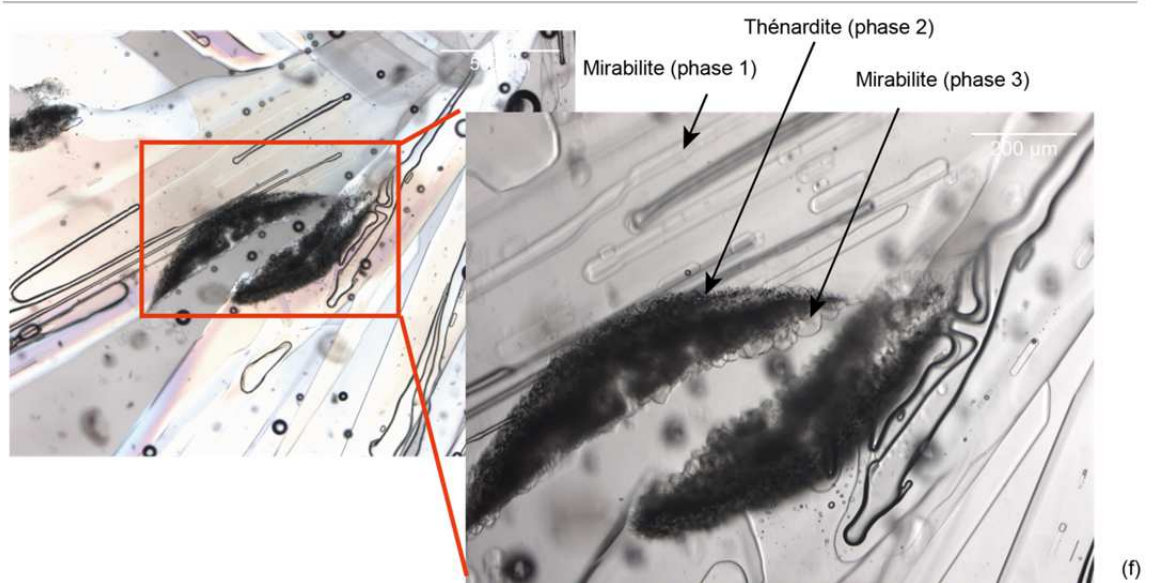
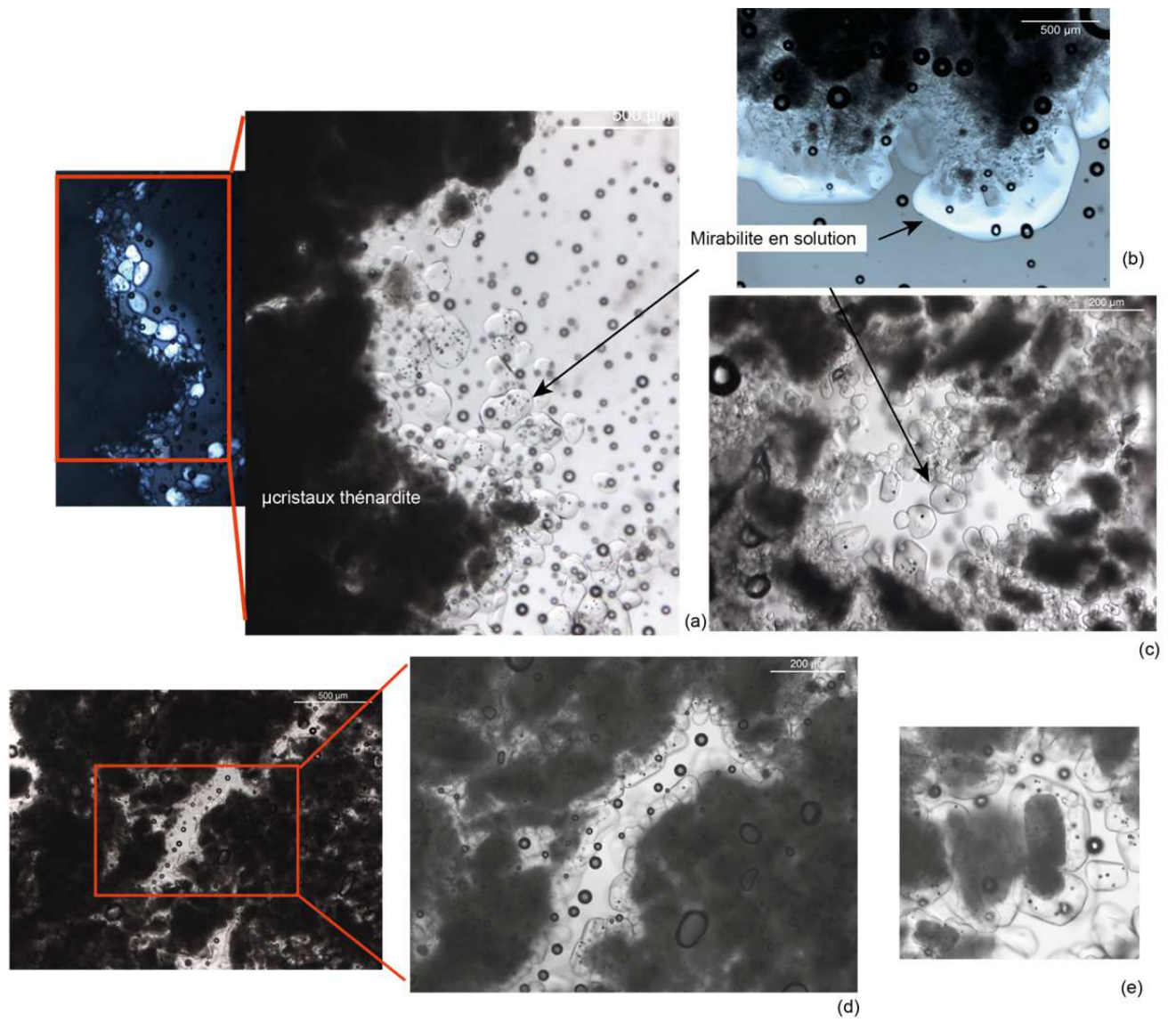


Figure 23 : Protocole d'imbibition des microcristaux de thénardite entre deux lames de verre

L'eau infiltre toute la microstructure cristalline (Fig. 23c), et dissout partiellement les microcristaux. Les cristaux de mirabilite nucléent et grandissent à partir de la structure microcristalline, soit vers l'extérieur (Fig. 24a-b), soit (le plus souvent) à l'intérieur (Fig 24c-e) dans des poches ou des chenaux de la structure. Dans ce cas, la concentration est probablement plus élevée, la solution ayant eu le temps de se charger en ions lors de son infiltration.

La figure 24f montre trois phases: la mirabilite en latte (phase 1) se déshydrate en microcristaux de thénardite (phase 2). Avant la déshydratation complète, le capillaire est ré-imbibé d'eau, les microcristaux se dissolvent et des nouveaux cristaux de mirabilite (phase 3) nucléent à partir de la structure microcristalline.

Ci-contre : Figure 24 – Inversion des microcristaux de thénardite issus de la déshydratation de la mirabilite. (a-b) Croissance de mirabilite à l'extérieur de la structure microcristalline (c-e) dans des poches et chenaux dans la structure microcristalline. (f) Trois phases : la mirabilite en latte (1) se déshydrate en microcristaux de thénardite (2). Les microcristaux sont dissous et des petits cristaux de mirabilite (3) nucléent.



La mirabilite cristallise à partir de la solution qui se met à l'équilibre avec la thénardite (Doehne, 1994 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Shahidzadeh et al., 2010 ; Desarnaud et al., 2013b), à partir de la microstructure. Dans le cas de la figure 24, les cristaux de mirabilite sont nombreux et semblent nucléer sur les microcristaux de thénardite (Fig. 24a, e, en particulier e). Ensuite, des cristaux peuvent croître au détriment des plus petits (Fig. 24b). Aussi, lors de l'imbibition, de nombreuses bulles apparaissent dans la solution (Fig. 24a, b, d), probablement issues de l'air emprisonné dans la microstructure. Ces bulles sont parfois piégées dans les cristaux de mirabilite (Fig 24a-e), suggérant qu'elles pourraient aussi servir de site de nucléation à la mirabilite.

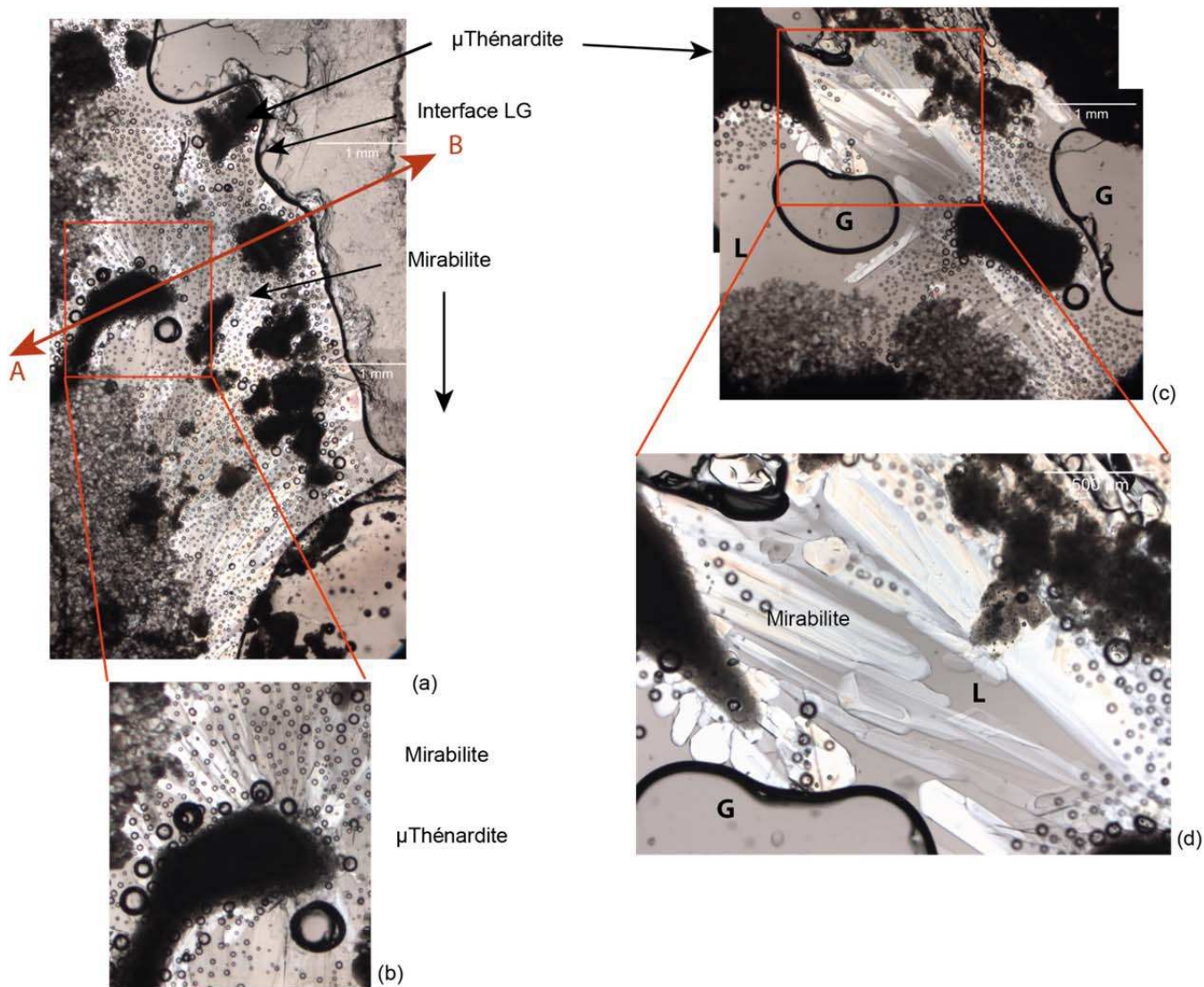
Lors de l'inversion, la mirabilite cristalliserait là où la solution est la plus concentrée (autour et dans la structure microcristalline), avant que les ions diffusent dans tout le volume. Les microcristaux et les bulles serviraient de site de nucléation. L'exemple suivant montre que la cristallisation de la mirabilite à partir des microcristaux ne se fait pas toujours de la même façon.

4.2.2. Cristaux lamellaires à croissance rapide

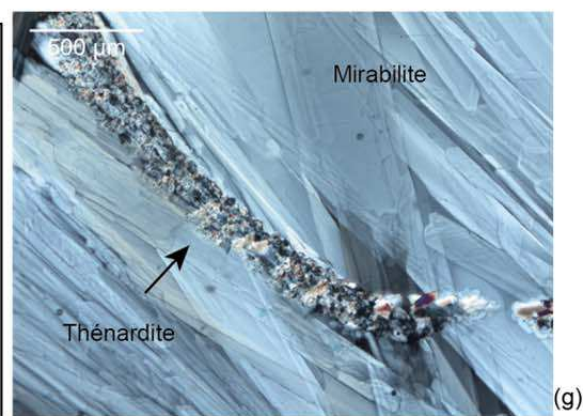
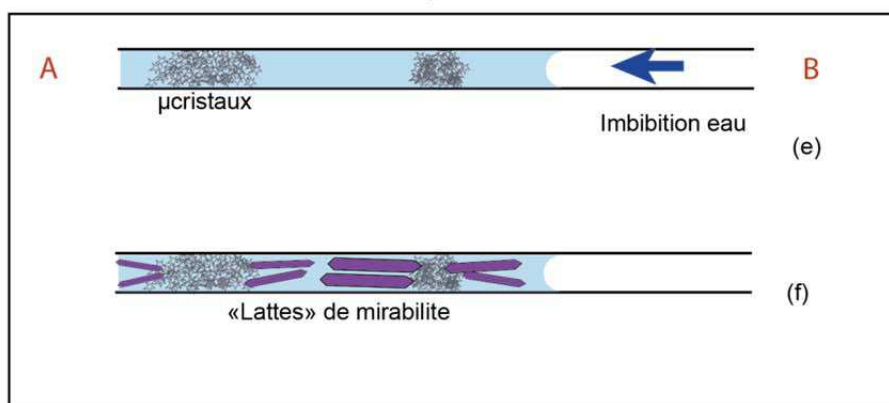
Dans certains cas, au bout de quelques minutes après l'imbibition, des cristaux lamellaires plats, en lattes (Fig. 25g) cristallisent très rapidement (moins d'une minute) dans toute la solution, (Fig. 25a-b), ou une partie de la solution (Fig. 25c-d) autour de la structure microcristalline (Fig. 25b, d). La cristallisation est, comme précédemment, toujours initiée au niveau des microcristaux (Fig. 25b, d), mais cette fois les cristaux se propagent très rapidement dans la solution. La vitesse de nucléation traduit un plus grand degré de sursaturation, et ce dans l'ensemble de la solution. Dans ce cas, la concentration est plus importante et plus homogène, montrant que la dissolution et la diffusion des ions étaient plus avancées au moment de la nucléation de la mirabilite, surtout dans le cas (a). Dans le cas (b), la mirabilite cristallise dans la partie droite de la solution, suggérant que celle-ci n'est pas homogène en concentration. Le volume de gauche serait sous-saturé vis-à-vis de la mirabilite, probablement parce que les ions n'y ont pas encore diffusé.

La forme en latte des cristaux est la même que dans les capillaires remplis avec une solution très concentrée (Figs. 15C, 19f), suggérant que cette morphologie serait une morphologie de sursaturation.

Ci-contre : Figure 25 – Cristallisation « lamellaire » de mirabilite. (a) Cristallisation dans toute la solution. (c) Dans une partie de la solution. (b, d) Zoom : les cristaux en latte semblent être initiés autour de la structure microcristalline. (e, f) Coupe AB à travers le dispositif en (a). (e) Imbibition, (f), La mirabilite cristallise dans toute la solution après dissolution et diffusion des ions. (g) Détail des lattes de mirabilite autour de microcristaux de thenardite (LPA).). G = phase gazeuse (air), L = phase liquide (solution).



Coupe AB



Dans ces deux cas, la mirabilite cristallise, mais ce n'est pas toujours le cas, même si le rapport microcristaux / eau est le même. Dans le cas de la figure 26, l'eau s'infiltre dans la structure microcristalline, et les microcristaux coalescent en cristaux plus gros de thénardite.

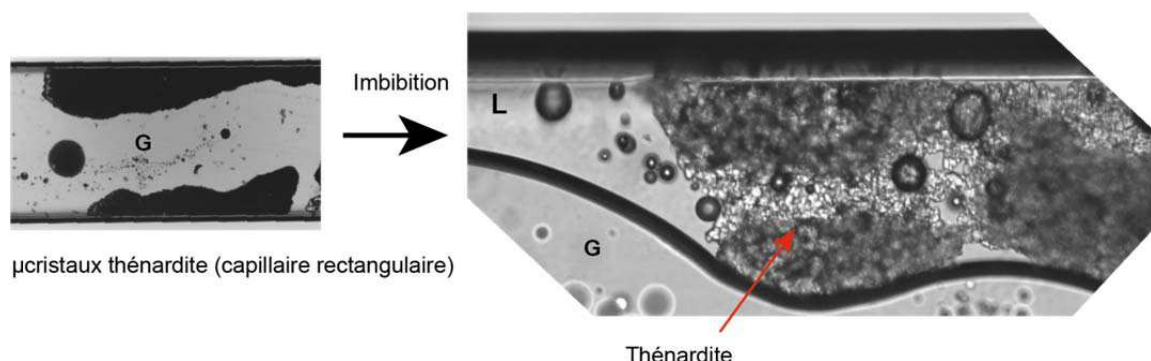


Figure 26 : Coalescence des microcristaux de thénardite issus de la déshydratation de la mirabilite. La nature du cristal (flèche rouge) est vérifiée à 40°C (ou la mirabilite devrait fondre).

La cristallisation de mirabilite apparait comme un phénomène aléatoire à l'échelle macroscopique, comme discuté en section 3.1.3. Sa probabilité de cristallisation dépend du degré de sursaturation, mais aussi d'autres facteurs que l'on ne peut pas contrôler, comme la présence et le type de site de nucléation et les perturbations du système.

Dans le cas où la mirabilite cristallise, elle le fait dans une solution qui a une certaine concentration. Cette concentration et la répartition des ions dépend de la vitesse de dissolution et la cinétique de diffusion des ions dans le volume, paramètres difficilement prédictibles, même en contrôlant les conditions d'évaporation (RH, température) et en connaissant le volume de cristaux et d'eau ajoutée. Si on combine cela avec le caractère aléatoire de la cristallisation de mirabilite, l'évolution du système lors de l'imbibition est difficilement prédictible, à savoir la cristallisation ou pas de mirabilite, et le degré de sursaturation dans laquelle elle précipite, donc sa forme et la pression potentielle qu'elle peut exercer.

Ce caractère aléatoire est illustré par l'expérience de la figure 27, qui utilise toujours le même protocole, sauf que cette fois plusieurs cycles d'imbibition séchage sont réalisés, en imbibant toujours avec le même volume d'eau et toujours du même côté (à droite, Fig. 27b). Cinq cycles ont été réalisés, et les trois scénarii sont observés : soit il n'y a pas de cristallisation de mirabilite, et les microcristaux coalescent (Fig. 27g), soit des petits cristaux de mirabilite croissent à partir de la microstructure (Fig. 27e) comme décrit en section 4.2.1, soit des cristaux de mirabilite en latte précipitent (Fig. 27f), comme décrit en section 4.2.2. Dans cette expérience, à la première imbibition, des cristaux de mirabilite trapus croissent à partir de la structure microcristalline, A la deuxième et la quatrième imbibition, les microcristaux en périphérie coalescent la coalescence étant bien visible en lumière polarisée analysée (Fig. 27g). A la troisième et à la cinquième imbibition, des lattes de mirabilite de

propagent rapidement dans toute la solution (Figs. 25 et 27f), témoignant d'un plus grand degré de sursaturation et une concentration plus homogène au moment de la nucléation de la mirabilite. Dans ce dernier cas, la cristallisation de mirabilite semble être initiée au niveau d'un seul site de nucléation, et commence juste après un mouvement rapide de l'interface, ce mouvement pouvant être à l'origine de la nucléation.

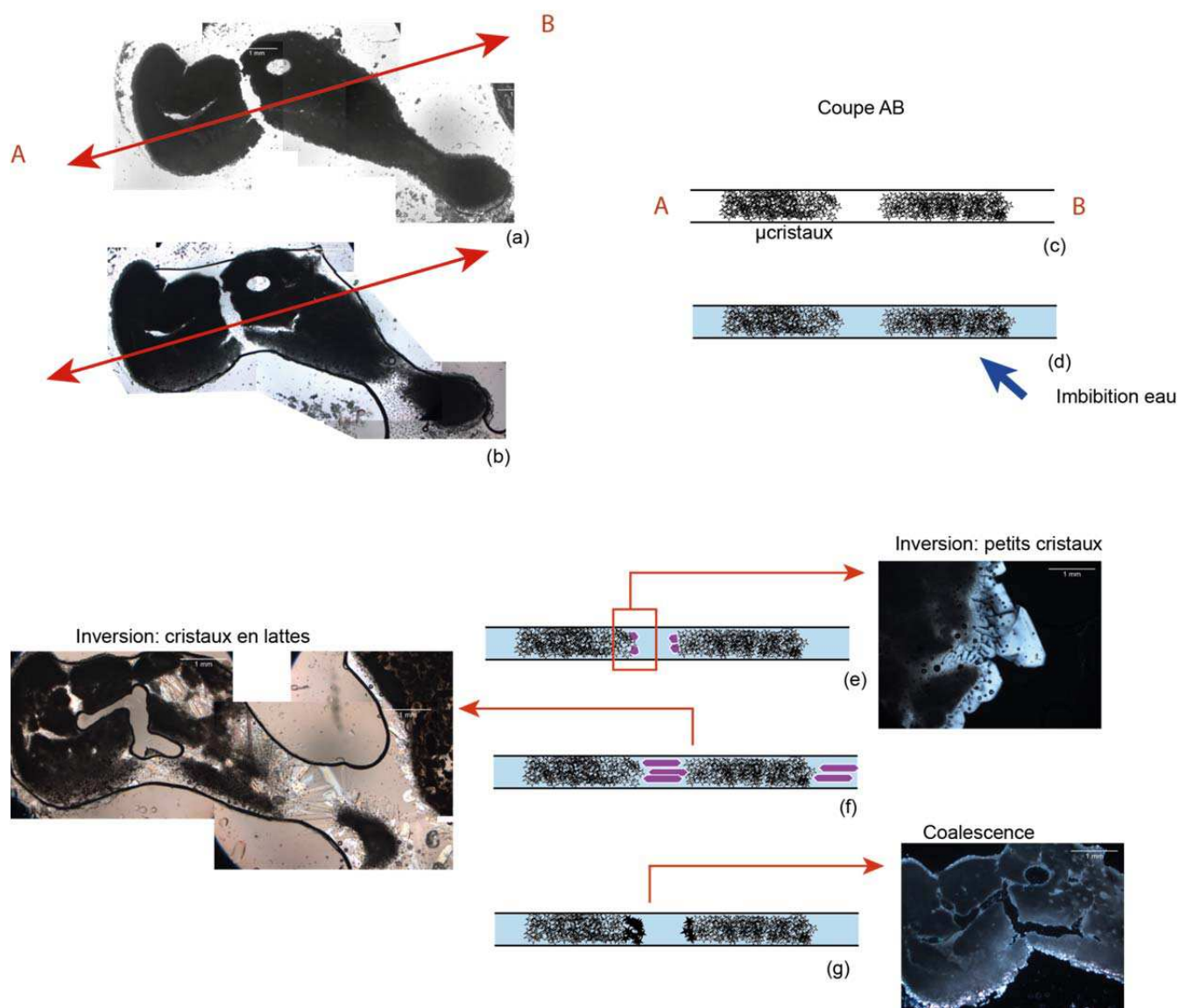


Figure 27 : Cycles d'imbibition séchage sur des microcristaux de thénardite. (a) Structure microcristalline sèche (b) Imbibition par la droite. (c) et (d) Coupes interprétative (e) Croissance de petits cristaux de mirabilite. (f) Croissance rapide de mirabilite en latte. (g) Coalescence des microcristaux de thénardite, pas de cristallisation de mirabilite.

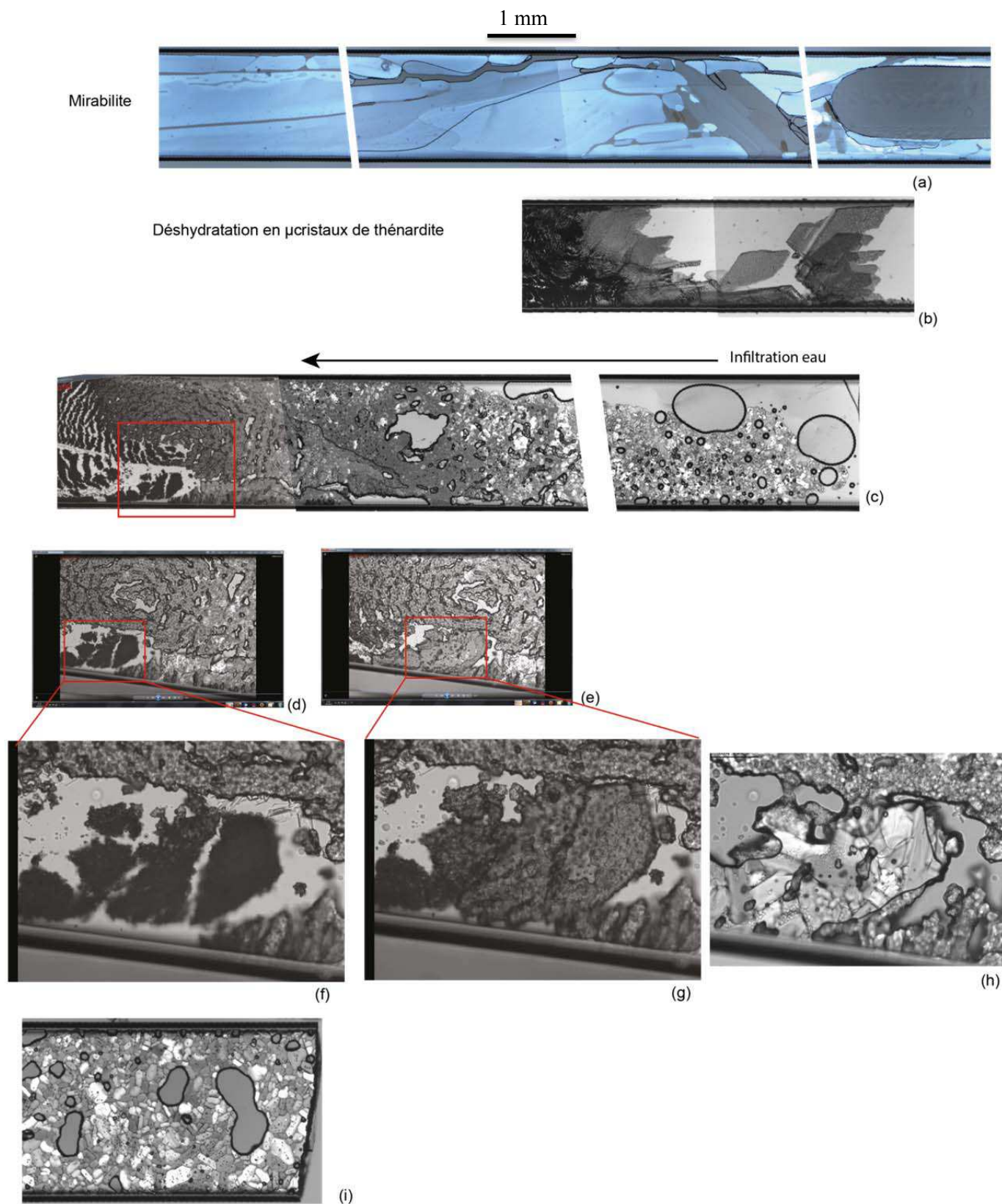
Ces expériences illustrent le caractère aléatoire de la cristallisation de mirabilite et de la sursaturation de la solution au moment de la cristallisation. Cependant, la mirabilite ne semble pas exercer de contraintes contre la paroi.

Dans l'expérience de la figure 28, la mirabilite a cristallisé dans un capillaire (à base rectangulaire), rempli avec une solution saturée vis-à-vis de la thénardite (34.5 wt %), et dans ce cas, elle semble envahir l'espace (Fig. 28a) contrairement aux expériences précédentes. Après déshydratation, les microcristaux remplissent également l'espace (Fig. 28b). L'eau s'infiltre alors plus lentement que précédemment (Fig. 28c), puis la microstructure gonfle légèrement (Fig. 28, c à e). Ce gonflement est particulièrement visible au niveau d'une structure isolée, libre d'augmenter son volume (Fig. 28f-g). Au bout d'un moment, les cristaux de mirabilite apparaissent au détriment des microcristaux de thénardite (Fig. 28h), et grandissent rapidement, traduisant un plus haut degré de sursaturation. Quand le capillaire est envahi par les cristaux de mirabilite, en forme de bâtonnet, leur croissance s'arrête (Fig. 2i).

Dans cette expérience, le rapport eau/cristaux est plus faible que les précédentes, et les microcristaux envahissent l'espace poral (ici, le capillaire). Dans ce cas, si la mirabilite cristallise, les chances d'exercer une contrainte contre les parois seront plus importantes.

Pour résumer, dans la situation où on imbibe les microcristaux (issus de la déshydratation de la mirabilite), la précipitation de mirabilite et le degré de sursaturation à laquelle elle cristallise apparaît aléatoire à l'échelle macroscopique. Aussi, une grande quantité de microcristaux, confinés dans un pore favorise l'expression de la pression de cristallisation exercée par la mirabilite, puisqu'elle peut exercer cette contrainte contre les parois. Aussi, rappelons que ces expériences sont réalisées à 20°C. La mirabilite aura plus de chance de cristalliser à basse température, car le degré de sursaturation est plus important.

Ci-contre : Figure 28 – Imbibition de microcristaux de thénardite remplissant le capillaire. (a) La mirabilite précipite dans une solution à 33 wt % et remplit le capillaire. (b) La mirabilite se déshydrate, et les microcristaux semblent être confinés dans le capillaire. (c) A l'imbibition, l'eau infiltre lentement la structure microcristalline. (c-e) La structure microcristalline gonfle légèrement, en particulier une petite structure isolée (zoom en f-g). (h) Des cristaux de mirabilite apparaissent et grandissent rapidement. (i) Les cristaux de mirabilite, en forme de bâtonnet, envahissent le capillaire.



4.2.3. Efflorescence

La figure 29 montre deux cas où la mirabilite cristallise en solution à partir des microcristaux de thénardite (« inversion »), puis les cristaux grandissent rapidement vers l'extérieur, le long de la surface. Par exemple, les cristaux en figure 29 à droite poussent en moins d'une minute. On observe parfois (à cette échelle), que le front de croissance progresse (toujours rapidement) jusqu'à envahir toute la surface disponible. Ceci montre l'efficacité de la croissance de mirabilite à partir d'un film mince. On voit très bien que les cristaux « emmènent » la solution, qui persiste en film autour d'eux. Cette solution non seulement empêche les cristaux de se déshydrater, mais sa sursaturation reste élevée. Le maintien de cette sursaturation peut être lié à une diffusion rapide des ions de la solution vers le film, mais aussi de l'évaporation du film mince de solution, qui est particulièrement rapide à cause du grand rapport surface/volume.

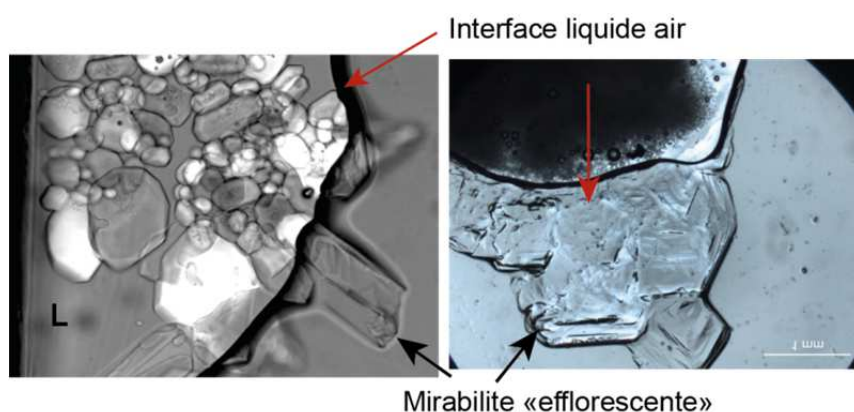


Figure 29 : Efflorescence de mirabilite secondaire dans un capillaire rectangulaire (gauche) et entre deux lames de verre (droite). A gauche, la mirabilite dans la solution cristallise selon le phénomène d'inversion. Proche de l'interface, la croissance continue vers l'extérieur. A droite, les microcristaux se dissolvent dans la solution, à partir de laquelle la mirabilite cristallise, vers l'extérieur.

Si on compare avec la halite, celle-ci forme plutôt des microcristaux, qui ne grandissent pas mais se multiplient vers l'extérieur du capillaire ou de la roche. Là aussi la vitesse rapide de croissance de la structure microcristalline traduit un degré élevé de sursaturation, pour les mêmes raisons évoquées pour la mirabilite. Cette différence de comportement (qui est toujours observée) illustre bien que chaque cristal, dans les mêmes conditions de sursaturation, a son propre mode de cristallisation.

La mirabilite effloresce dans les roches poreuses mal connectée et macroporeuses, et/ou dans des conditions d'humidité élevées. Dans ces conditions, les interfaces liquide - air sont probablement plus proches de l'extérieur au moment de la cristallisation, et on arrive à la situation de la figure 29. La mirabilite peut aussi cristalliser en « whiskers », sans s'appuyer sur la surface comme le montre l'expérience impressionnante de Doehne (2002) en figure 10. D'après Zehner et Arnold (1989), la forme des cristaux qui efflorescent peut être due à la quantité de solution en surface ou à la structure

de la surface de la roche, notamment la forme des pores. Une croissance comme celle de la figure 29 traduirait la présence de plus grand pores, alors que les whiskers traduiraient des plus petits pores à l'entrée de la roche.

4.3. Imbibition des cristaux massifs de thénardite

4.3.1. Conditions de précipitation et forme des cristaux de mirabilite

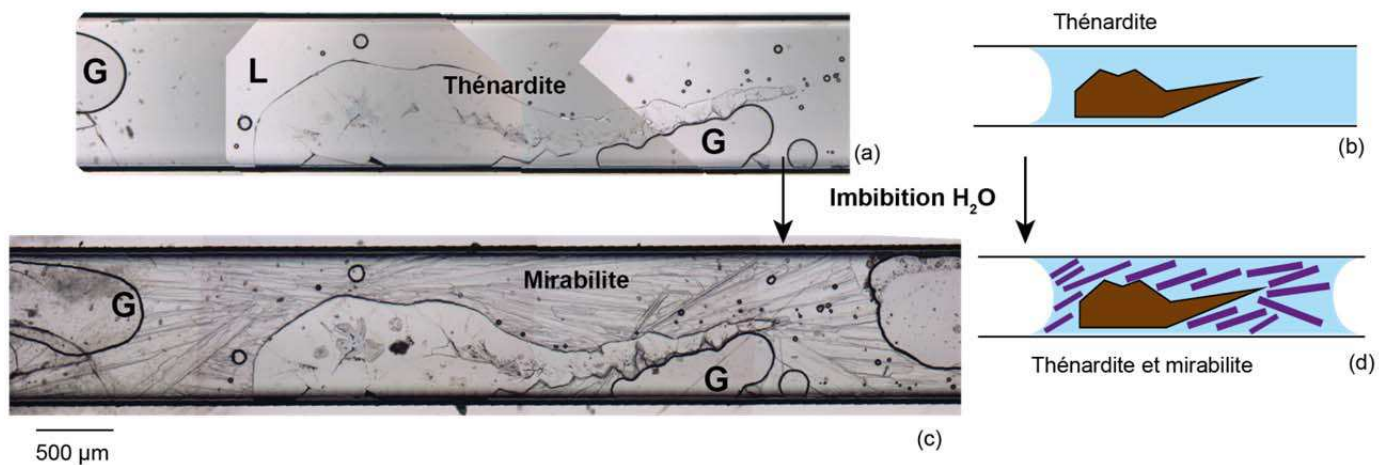
Les capillaires rectangulaires contenant des cristaux de thénardite massifs sont cassés de façon à isoler un ou plusieurs cristaux, puis imbibés d'eau, le volume d'eau étant juste nécessaire pour remplir le capillaire environ aux trois quarts (Fig. 30a-b). L'eau dissout partiellement la thénardite, puis au bout de quelques minutes, soit la mirabilite cristallise dans la solution (Fig. 30c-d, i-k), soit la solution s'évapore et la thénardite dissoute reprécipite autour du cristal massif.

Comme lors de la dissolution des microcristaux, la précipitation de la mirabilite apparait comme un phénomène aléatoire à l'échelle macroscopique. Si la mirabilite précipite, les cristaux sont en forme d'aiguilles plates (« lattes »), qui se propagent rapidement (< 1 minute) dans la solution (Fig. 30c-d, i-k), comme dans le cas décrit en section 4.2.2. La mirabilite occupe toute la solution (Fig. 30c-d) ou une partie de la solution (Fig. 30i-k), probablement en fonction du degré de sursaturation et de la distribution de la concentration. La mirabilite est bien visible en lumière polarisée analysée (Fig. 30j).

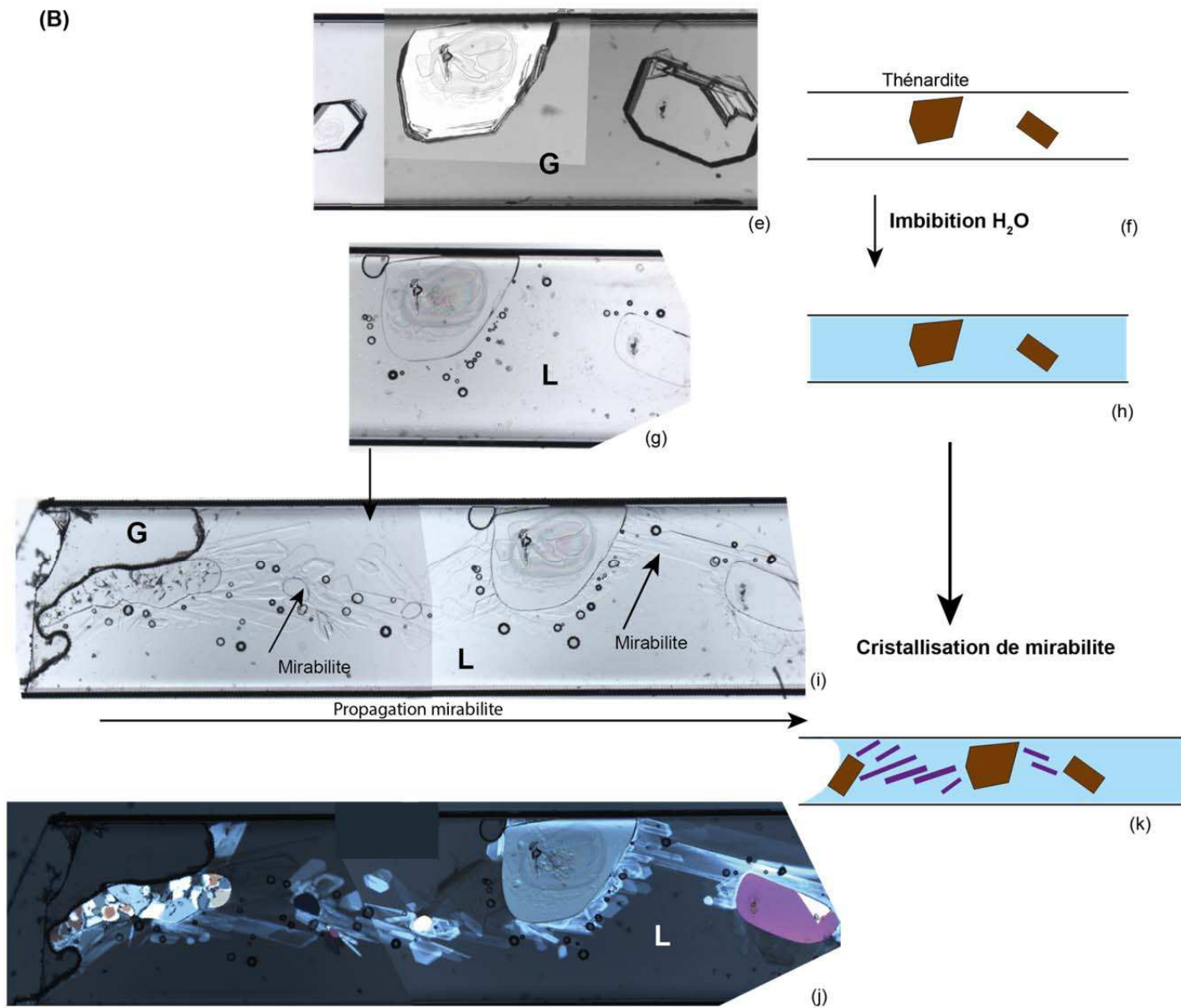
Comme lors de la dissolution des microcristaux (section 4.1), la quantité de mirabilite cristallisée et sa distribution dans la solution dépend probablement des cinétiques de dissolution de la thénardite et de diffusion des ions, ainsi que du moment où la mirabilite cristallise. Une différence est que cette fois, les cristaux ne précipitent pas à partir d'une structure microcristalline, mais autour d'un cristal massif. Aussi, les cristaux sont toujours en forme de latte, et cristallisent rapidement, traduisant un haut degré de sursaturation, comme dans le cas décrit en section 4.2.2. Par contre, comme dans le cas de la dissolution des microcristaux, nos expériences n'ont pas permis de mesurer la concentration, encore moins sa distribution dans la solution. Le degré de sursaturation semble élevé, puisque la croissance est rapide, mais on ne le connaît donc au moment de la cristallisation de la mirabilite

Ci-contre : Figure 30 – Imbibition des cristaux massifs de thénardite. (A) Cristallisation de mirabilite dans tout le macro-volume. (a-b) Imbibition, photo et schéma interprétatif. (c-d) Cristallisation de mirabilite, photo et schéma. (B) Cristallisation de mirabilite dans une partie du macro-volume. (e-f) Thénardite sèche, photo et schéma. (g-h) Imbibition, photo et schéma. (i-k) Cristallisation de mirabilite (i) photo en lumière naturelle (j) en LPA (k) schéma.

(A)



(B)



Quelle que soit la forme des cristaux de thénardite dissouts (microcristaux ou massif), la cristallisation de mirabilite et la sursaturation à laquelle elle nucléée, donc la vitesse de croissance et la forme des cristaux, reste un phénomène aléatoire à l'échelle macroscopique. Dans le cas des cristaux massifs, la cinétique de dissolution est plus lente, mais il semblerait que la mirabilite cristallise dans une solution plus sursaturée. Dans ce cas, son potentiel en termes de pression de cristallisation serait alors plus important.

4.3.2. Espace entre la thénardite et la paroi du tube

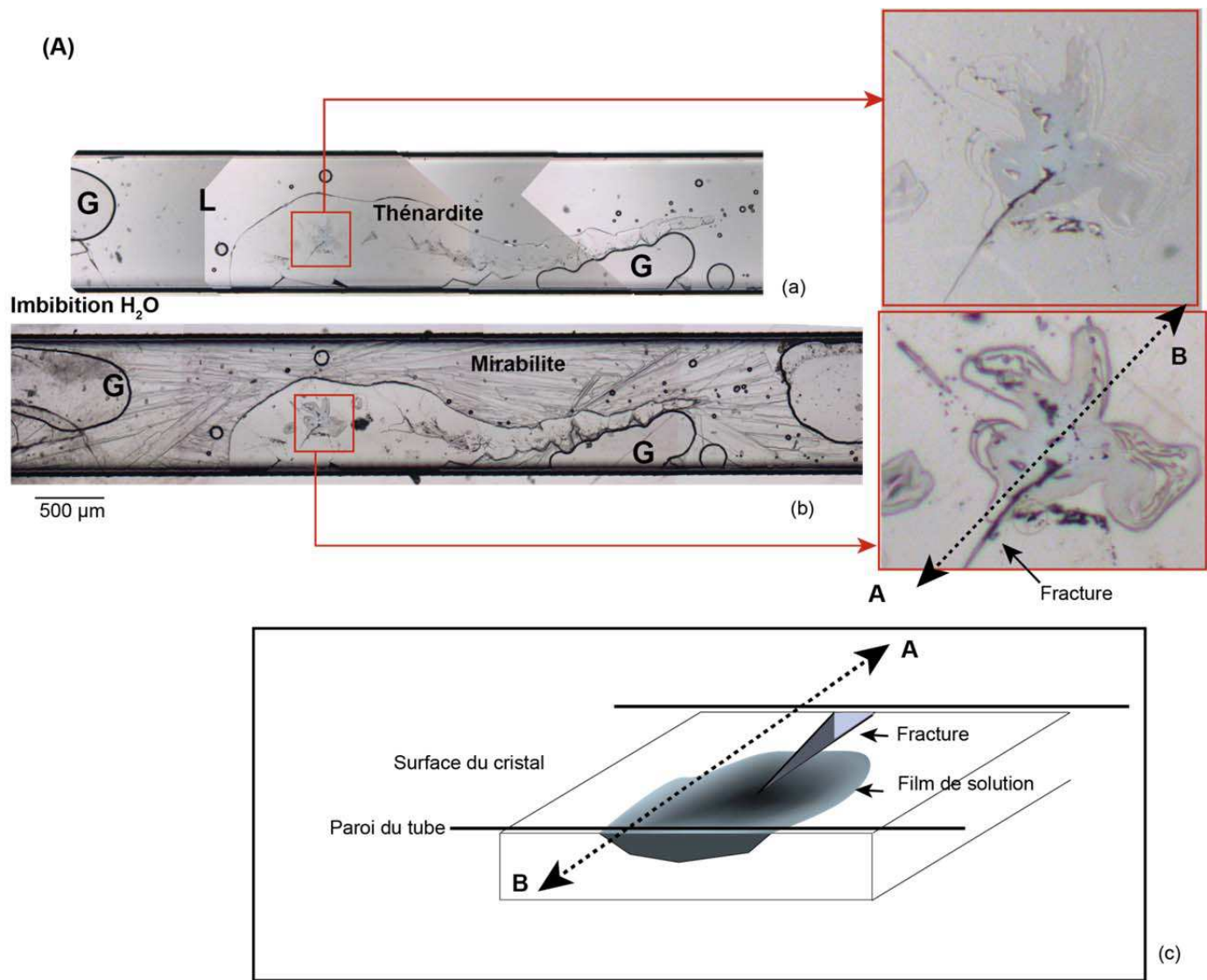
La mirabilite, lorsqu'elle précipite, est clairement visible dans le macro-volume de solution, sous forme de baguette (Fig. 30c, j). Par contre, on ne la voit pas dans l'espace restreint entre les cristaux de thénardite et la paroi du tube (Fig. 30c, g), où on voyait un film de solution avant l'imbibition (Fig. 31a, e).

Dans le cas A, le film de solution, dont on ne connaît pas l'épaisseur, est connecté au macro-volume via une fracture (31a, et schéma interprétatif en c). Dans le cas B, on observe une tâche irisée entre le cristal et la paroi, au milieu du cristal (Fig. 31e), qui pourrait correspondre à un film de solution d'une épaisseur de la centaine de nanomètres*.

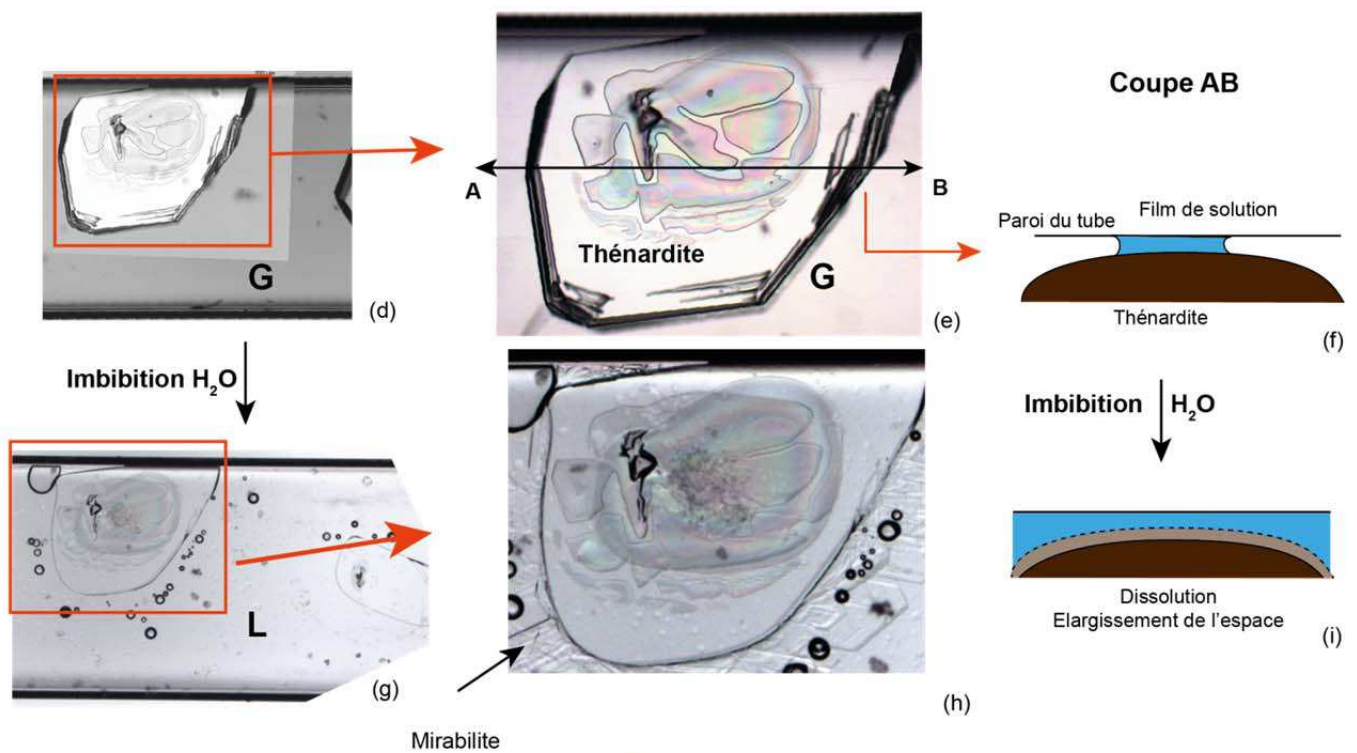
*La lumière du microscope qui est transmise à travers ce film est diffractée à chaque interface avant d'arriver jusqu'à l'œil. Si l'épaisseur du film est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière incidente, l'onde lumineuse transmise subit des interférences, et donc est éteinte ou amplifiée. La lumière étant polychromatique, chaque onde réfractée va être renforcée ou appauvrie en fonction de l'épaisseur du film. En renforçant ou éteignant des longueurs d'ondes de la lumière blanche, celle-ci se décompose (comme dans un arc en ciel, et on voit apparaître les couleurs d'irisation. Le film est alors de l'ordre de la centaine de nanomètres en épaisseur, comme le spectre visible.

Au moment de l'imbibition, le film semble s'agrandir (Fig. 31b, h) ce qui montre qu'il est connecté au macro-volume. Dans le cas B, A l'imbibition, la tâche d'irisation s'agrandit, et les couleurs s'estompent (Fig. 31h), suggérant un épaississement du film, et la dissolution du cristal de la périphérie vers le centre (schéma interprétatif Fig. 31f, i). Une interprétation géométrique serait que la surface du cristal serait en forme de dôme. Dans le cas A, le film de solution, zoomé en figure 31a-b, serait dans un creux et communiquerait avec le macro-volume via une fracture (schéma interprétatif, Fig 31c).

Ci-contre : Figure 31 – Surface des cristaux de thénardite et films de solution entre le cristal et la paroi, dans deux cas, A et B. Cas A : (a) Film de solution avant imbibition, et (b) après imbibition. (c) Bloc diagramme interprétatif du cristal. Cas B : (d-f) Cristal de thénardite sec et coupe interprétative. (g-i) Cristal lors de l'imbibition et coupe interprétative.



(B)



Lors de l'évaporation, la mirabilite se déshydrate en microcristaux de thénardite, qui forment une texture noire (Fig. 32f). Dans le cas B des figures 30 et 31, cette texture noire est visible aussi entre le cristal massif et la paroi (Fig. 32f-g), surtout en périphérie, qui témoigne de la présence antérieure de mirabilite. Au milieu, là où l'épaisseur entre le cristal de thénardite et la paroi serait de l'ordre de la centaine de nanomètres, on ne voit pas de microcristaux et il est impossible de savoir si la mirabilite y avait cristallisé.

Lorsque l'on ré-imbibe (toujours avec de l'eau), les microcristaux autour des cristaux massifs se dissolvent rapidement, puis la mirabilite nucléée à partir de la microstructure, selon le mécanisme d'inversion décrit en section 4.2.1 (Fig. 32h). Dans le macro-volume, des cristaux trapus de mirabilite nucléent (Fig. 32j). Dans l'espace entre la thénardite massive et la paroi du tube, la mirabilite est visible partout sauf au centre, sous forme d'un tapis de lattes (Fig. 32i-j). C'est au moment de l'évaporation que l'on distingue la mirabilite, grâce au front d'évaporation qui recule et révèle les contours des cristaux (Fig. 32k).

Pour résumer l'histoire de ce capillaire, à la première imbibition, le cristal (en forme de dôme) se dissout (Fig. 32a-b), puis la mirabilite se forme dans le macro-volume autour du cristal, mais aussi dans l'espace entre la thénardite massive et la paroi (Fig. 32c-d), au moins en périphérie (au milieu on ne sait pas). Lors de la phase de séchage, la mirabilite se déshydrate en microcristaux de thénardite (Fig. 32e-g), visible par sa texture noire. A la deuxième imbibition, les microcristaux se dissolvent rapidement, dans le macro-volume et dans l'espace restreint. La mirabilite précipite partir de la solution sursaturée dans le macro-volume mais aussi dans l'espace restreint où les cristaux paraissent plus compacts, plus serrés (Fig. 32h-k).

En conclusion de cette expérience, la mirabilite peut cristalliser dans le macro-volume, mais aussi dans l'espace restreint entre les cristaux massifs de thénardite et la paroi. Dans le cas B, on voit que la mirabilite peut cristalliser dans l'espace restreint à partir d'une solution à l'équilibre avec le cristal massif de thénardite, et aussi à partir d'une solution issue de la dissolution des microcristaux de thénardite qui étaient présents dans l'espace restreint.

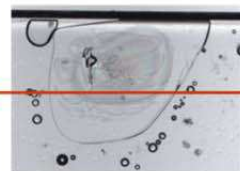
Ci-contre : Figure 32 – Imbibition, déshydratation et ré-imbibition d'un cristal massif de thénardite. (a, b) Imbibition : schéma d'une coupe et photo. (c, d) Cristallisation de mirabilite : coupe et photo. (f) Capillaire après déshydratation de la mirabilite, la texture noire correspond aux microcristaux de thénardite. (g) Zoom sur le cristal massif de thénardite, où on distingue les microcristaux en surface. (h) re-imbibition d'eau et inversion des microcristaux de thénardite en mirabilite. (i) et (j) Zooms sur le tapis de mirabilite. (k) Evaporation entre les cristaux de mirabilite

Imbibition



(a)

Coupe

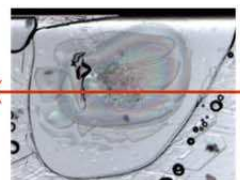


(b)

Cristallisation Mirabilite



(c)



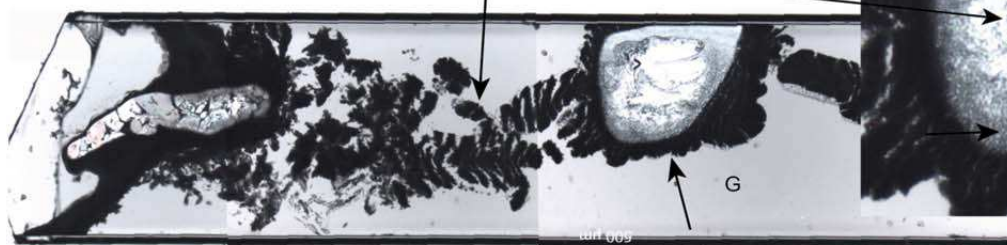
(d)

Déshydratation

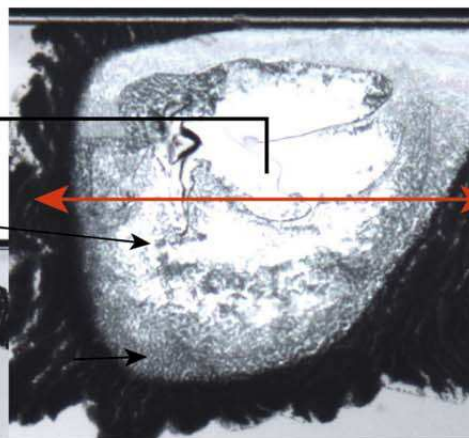


(e)

Microcristaux de thénardite



(f)



(g)

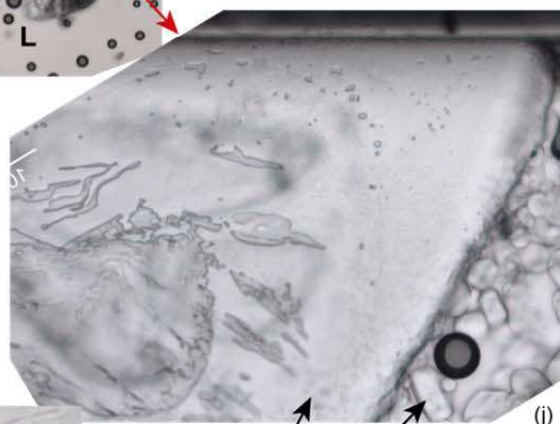
Re-imbibition eau



(h)



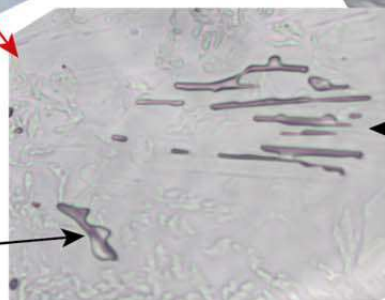
(i)



(j)

Mirabilite

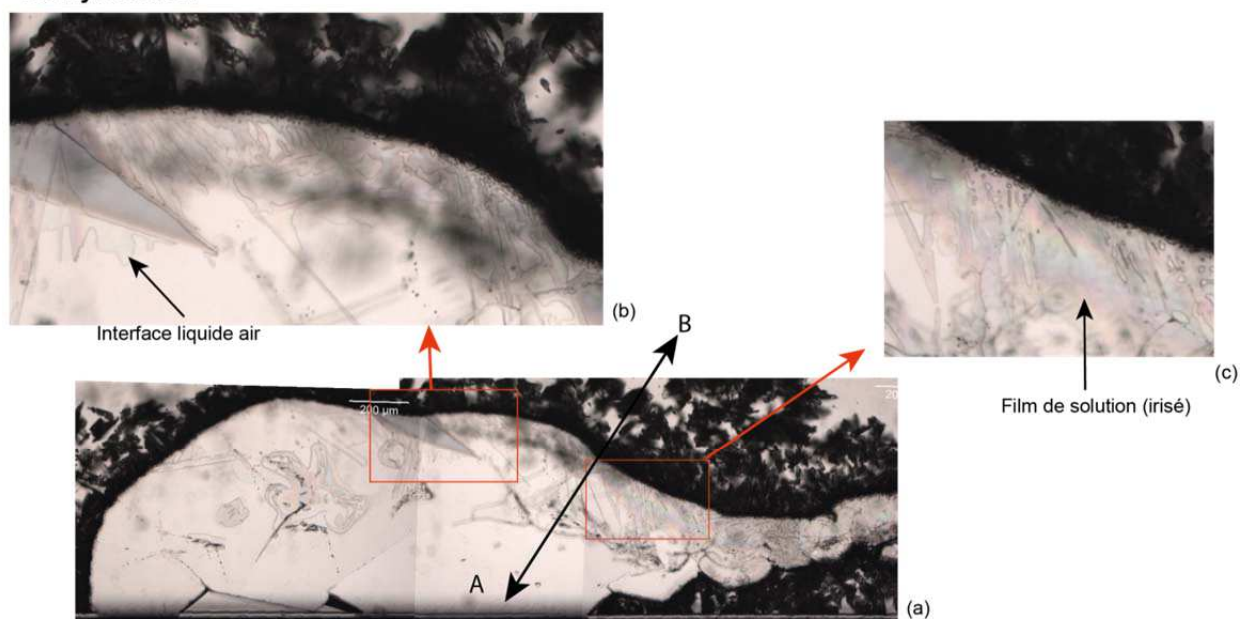
Front d'évaporation



(k)

Revenons au cas A de la figure 30. Après la cristallisation de mirabilite (Fig. 30b), celle-ci s'est déshydratée en microcristaux de thénardite (Fig. 33a), que l'on voit uniquement autour du cristal massif de thénardite. On ne voit pas les microcristaux témoins de mirabilite dans l'espace cristal-paroi, mais une interface liquide air (Fig. 33b-c) et des figures d'irisation (Fig. 33c), qui suggère la présence d'un film de solution qui persisterait en périphérie du cristal. On aurait alors une géométrie comme celle proposée en figure 33d.

Déshydratation



Coupe AB

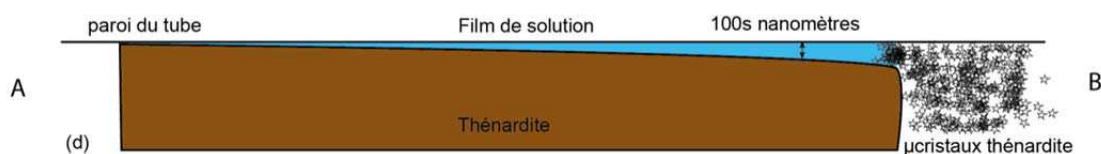
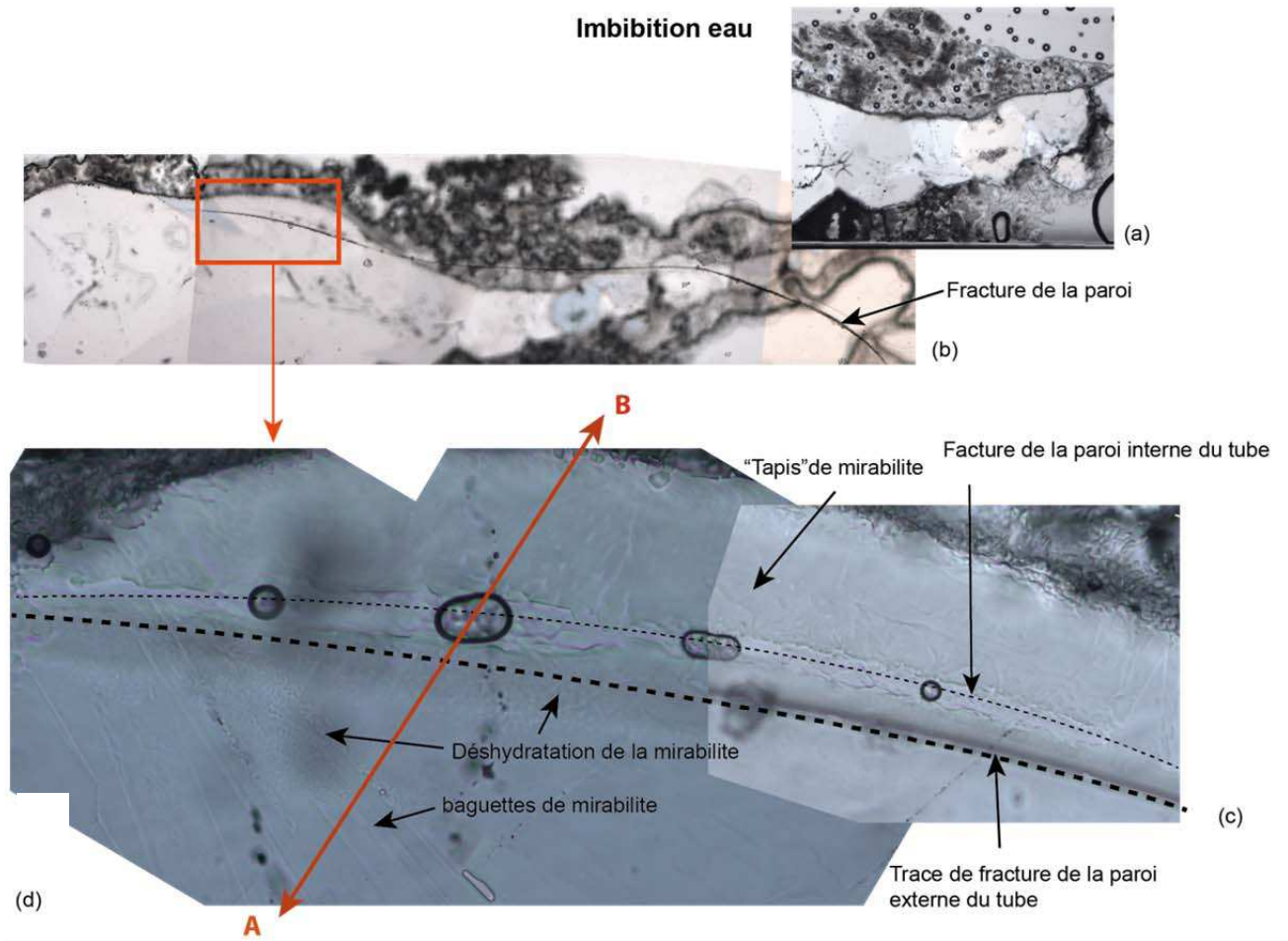


Figure 33 : Déshydratation de mirabilite, suite du cas A présenté en figure 30. (a) Cristal massif de thénardite entouré de microcristaux de thénardite issus de la déshydratation de la mirabilite. (b, c) Zoom sur la surface du cristal massif, où on voit une interface liquide-air, et en (c) des figures d'irisation. (d) Proposition de géométrie, coupe AB perpendiculaire au cristal massif

Comme dans le cas B, on ré-imbibe avec de l'eau. Les microcristaux dans le macro-volume se dissolvent, suivi de la cristallisation de mirabilite, visible dans le macro-volume. (Fig. 34a). Rapidement, la paroi du capillaire se fracture au-dessus du cristal massif (Fig. 34b). Si on regarde de plus près en dessous de cette fracture, un « tapis » de mirabilite est visible sur la surface de la thénardite massive, ainsi que des cristaux de mirabilite en forme de lattes, et des microcristaux près de la fracture qui pourraient être le résultat de leur déshydratation. (Fig. 34c).



Coupe AB

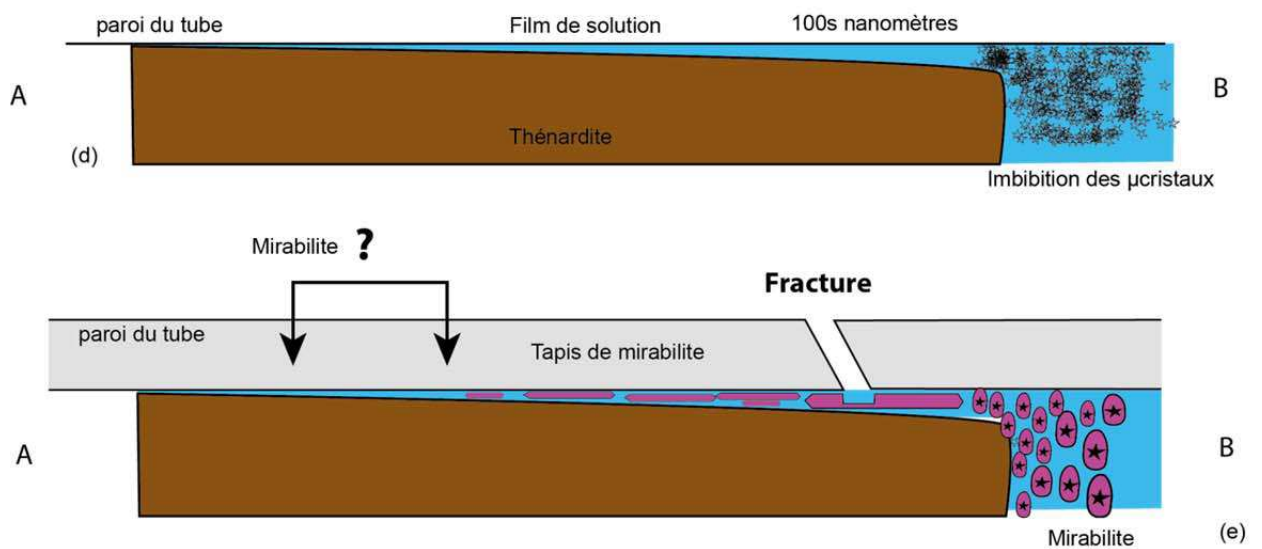


Figure 34 : Ré-imbibition du cristal de la figure 32 et fracturation de la paroi du tube. (a) Imbibition et inversion des microcristaux de thénardite. (b) Fracture du capillaire au-dessus du cristal massif de thénardite. (c) Zoom sur la surface de la thénardite en dessous de la fracture. La fracture se situe entre les lignes en pointillés. Tapis de mirabilite et début de déshydratation (en dessous de la fracture). (c, d). Schéma interprétatif (coupe AB à travers le cristal). (c) Imbibition. (d) Cristallisation de mirabilite dans l'espace entre la thénardite et la paroi qui provoque la fracture.

4.3.3. Expressions de la contrainte

* Cas A de la figure 30 : fracturation du capillaire

Avant la ré-imbibition, un film de solution irisé (donc probablement d'une centaine de nanomètres d'épaisseur) était visible entre la paroi du tube et la périphérie du cristal de thénardite (Fig. 33b-c). Lors de l'imbibition, les microcristaux se dissolvent dans le macro-volume, et la mirabilite précipite dans le macro-volume (Fig. 34a) et dans l'espace restreint (Fig. 34c). La fracturation serait due à la cristallisation de mirabilite dans cet espace restreint, qui y exercerait une pression supérieure à la résistance de la paroi en verre. A cet endroit, la mirabilite est plus compacte, suggérant le haut degré de sursaturation dans laquelle elle a cristallisé. Si la solution dans l'espace restreint était effectivement présente avant l'imbibition, comme supposé, elle a eu le temps de se mettre à l'équilibre avec la thénardite en dessous, expliquant la saturation élevée. Une coupe interprétative (Fig. 34d-e) est proposée. L'eau imbibe les microcristaux (Fig. 34d), puis la mirabilite précipite dans le macro-volume à partir des microcristaux de thénardite (Fig. 34e), et dans l'espace restreint à partir d'une solution plus sursaturée, où elle fracture la paroi du exerçant une pression verticale (perpendiculaire à la paroi).

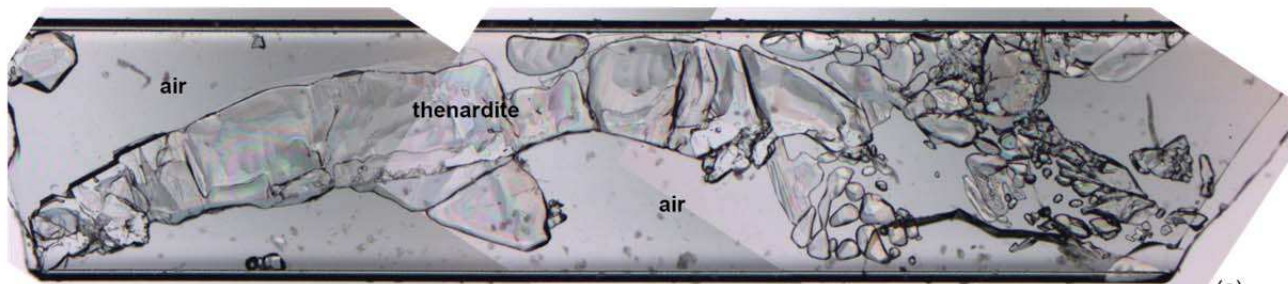
Le tapis de mirabilite est creusé d'un sillon (Fig. 34c), où l'épaisseur de mirabilite est plus faible ou nulle. Ce sillon est plus difficile à interpréter, il pourrait être exemple une conséquence de la fracture de la paroi du tube. Ce sillon contient des bulles, qui pourraient être le résultat de l'évaporation de l'eau résiduelle (entre les cristaux) via la fracture dans la paroi.

* cas de la figure 35 : déformation et fracturation

Un autre cas où la mirabilite exerce une contrainte effective lorsqu'elle cristallise dans un espace restreint est présentée en figure 35. Le cristal de thénardite (Fig. 35a) est imbibé d'eau, se dissout partiellement (Fig. 35b), puis la mirabilite précipite dans le macro-volume, et entre la thénardite et la paroi du tube (Fig. 35c). Les cristaux sont bien visibles dans l'agrandissement Fig. 35d : dans l'espace restreint (à droite), les cristaux paraissent plus compacts, plus serrés que dans le macro-volume (à gauche). Aussi, sur cette image, l'évaporation de l'eau interstitielle est plus avancée dans le macro-volume.

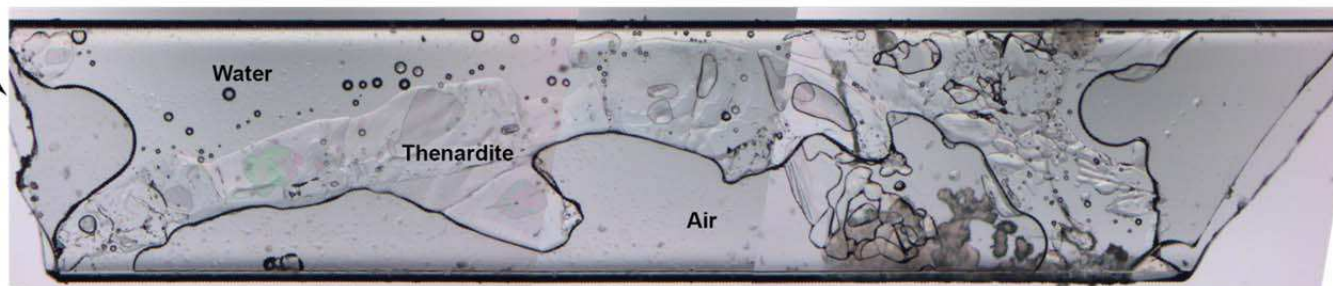
Ci-contre : Figure 35 – Imbibition d'un cristal massif de thénardite. (a, b) Imbibition (c) Cristallisation de mirabilite dans tout le volume (d).Frontière entre la mirabilite dans le macro-volume (haut) et dans l'espace cristal-paroi. (bas), plus compacte. (e) Zoom sur les figures d'irisation sur le capillaire, montrant sa déformation (f) La déformation s'arrête quand la mirabilite se déshydrate. (g) Etat du capillaire au bout de cinq cristallisations de mirabilite.

500 μm



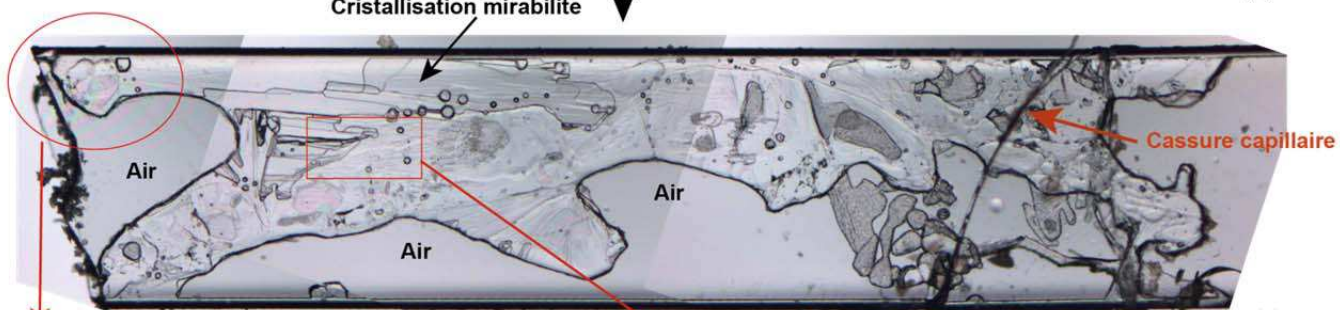
(a)

Imbibition eau

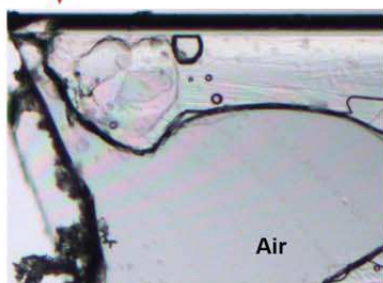


(b)

Cristallisation mirabilite

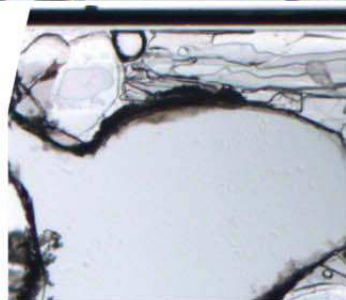


(c)



2 min

(e)



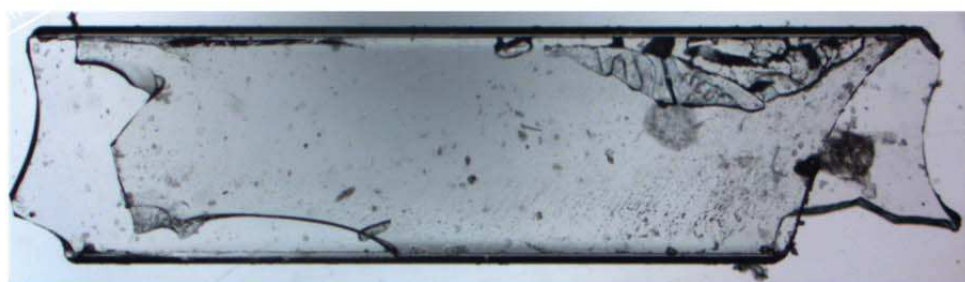
(f)



Front d'évaporation

(d)

Après 6 cycles d'imbibition -séchage



(g)

- Déformation

En haut à gauche du capillaire (Fig. 35c, e), des figures d'irisation sont visibles sur la paroi en verre, qui montrent la déformation de celle-ci. La mirabilite aurait cristallisé dans l'espace entre le petit cristal et la paroi. Comme dans l'expérience de la figure 32, ce petit cristal semble être en forme de dôme, et il est impossible de savoir si la mirabilite a cristallisé dans tout l'espace thénardite-paroi. La mirabilite à cet endroit est au contact de l'air, elle se déshydrate rapidement en microcristaux de thénardite, et en deux minutes, les figures d'irisation disparaissent montrant que le tube n'est plus déformé (Fig. 35f).

- Fractures

Une autre possible conséquence de la contrainte est la fracture du capillaire (Fig. 35c, flèche rouge), apparue au moment de la cristallisation de la mirabilite. A cet endroit, la mirabilite est présente uniquement entre le cristal de thénardite et la paroi du tube (il n'y a pas de macro-volume de solution). Cette fracture est donc bien liée à la cristallisation de la mirabilite dans un espace restreint entre la thénardite massive et la paroi du tube.

Ce capillaire a subi six cycles d'imbibition séchage, pendant lesquelles la mirabilite a cristallisé cinq fois. Pendant les deux derniers cycles, la mirabilite a efflorescé, et tout le sel est perdu (Fig. 35g). A la fin, le capillaire présente des fractures, probablement liées à la contrainte exercée par la mirabilite au cours des cinq imbibitions.

Dans ces expériences, les expressions de la contrainte, déformations et ruptures, sont observés au-dessus de la mirabilite lorsqu'elle cristallise dans l'espace étroit entre un cristal massif et la paroi du tube. Dans le macro-volume, la mirabilite ne semble pas exercer de contraintes. Une première explication serait que dans ces espaces, la solution a eu le temps de se mettre à l'équilibre avec la thénardite avant l'imbibition, la saturation vis-à-vis de la mirabilite est alors importante. La pression exercée par la mirabilite (13.8 MPa à 21°C) lors de sa cristallisation est donc potentiellement plus importante dans les espaces au contact de la thénardite que dans le macro-volume, où la solution n'a pas forcément encore eu le temps de se mettre à l'équilibre avec la thénardite. Dans ces espaces étroits, les cristaux de mirabilite paraissent plus serrés, comme décrit précédemment (Fig. 35d) et bien visibles en figure 36a, à gauche du cristal. Contrairement à la mirabilite du macro-volume, il est difficile de distinguer les contours, et parfois impossible (Fig. 34c, tapis de mirabilite), suggérant une plus grande sursaturation au moment de la cristallisation. Une deuxième explication de l'importance de la contrainte dans les espaces étroits serait que dans ces espaces, la mirabilite pourrait ne pas être libre d'augmenter son volume comme dans le macro-volume. En plus de pousser sur les côtés, la mirabilite croît perpendiculairement à la surface de la thénardite même si ce n'est pas thermodynamiquement

favorable, et peut ainsi exercer une contrainte contre les parois solide, si un film de solution persiste entre les deux.

4.3.4. Film de solution

Les cristaux de mirabilite dans un espace étroit sont en forme de latte, ces lattes étant séparées par un film de solution. D'abord, les lattes sont serrées et il est difficile de les distinguer (Fig. 36a). C'est lorsque l'eau interstitielle s'évapore que les contours des cristaux se dessinent (Fig. 36b-d). Le film de solution autour des cristaux s'évapore, puis la mirabilite sèche se déshydrate (Fig. 36e). L'expérience de la figure 35 montre que la mirabilite au contact de l'air n'exerce que temporairement la contrainte (< 2 minutes, Fig. 35e-f), probablement parce que le film de solution s'est évaporé et n'est plus suffisant, et/ou alors parce que le volume des cristaux diminue lors de la déshydratation en thénardite.

Ceci illustre et confirme l'importance de la présence d'un film de solution entre la paroi et les cristaux pour que ceux-ci puissent exercer une pression. Aussi, ceci montre que contrairement à la thénardite massive, il est difficile pour la mirabilite de garder le film de solution en conditions évaporatoire, probablement pour une question de géométrie : les cristaux de thénardite sont massifs et ceux de mirabilite sont nombreux et fins.

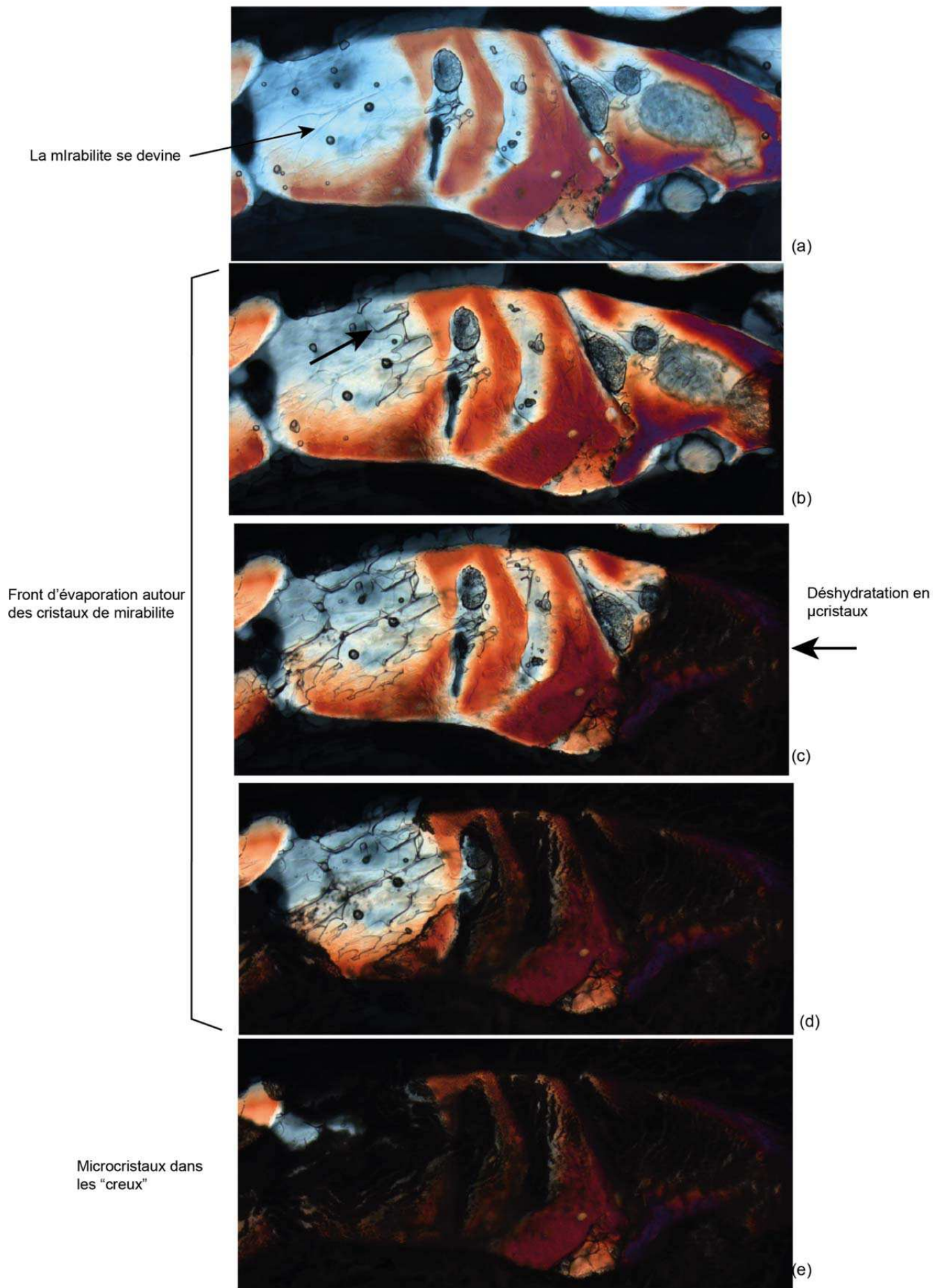


Figure 36 : Déshydratation de mirabilite dans l'espace entre un cristal massif de thénardite et la paroi du tube

4.3.5. Conclusion de la section imbibition des cristaux massifs

Caractère aléatoire

Comme dans le cas de l'imbibition des microcristaux (section 4.1), ces expériences illustrent le caractère aléatoire, à 20°C, de la cristallisation de la mirabilite à partir d'une solution qui se met à l'équilibre avec la thénardite. Une différence est que si la thénardite est massive, la mirabilite cristallise plus tardivement, et dans une solution plus sursaturée.

Contraintes

En présence de cristaux massifs de thénardite, la mirabilite peut cristalliser dans des espaces restreints, à partir d'une solution qui a déjà atteint l'équilibre avec la thénardite, l'expression de la contrainte y est donc potentiellement plus importante. Les observations montrent que dans ces espaces, la mirabilite exerce une pression perpendiculaire à la paroi du tube, contre celle-ci, qui se déforme ou se casse.

Déclenchement

Avant l'imbibition, la mirabilite ne cristallise pas dans la solution qui persiste dans l'espace thénardite-paroi, même si la solution y est très sursaturée. C'est l'imbibition qui déclenche la cristallisation. Dans les expériences présentées dans cette section, le volume d'eau apporté se connecte avec le film de solution entre le cristal massif et la paroi. La cristallisation dans le film n'est pas due à une augmentation de la sursaturation, puisque l'eau dilue et que de toutes façons, la sursaturation était maximale (au-delà, on cristallise de la thénardite). La cristallisation de mirabilite serait donc liée à une énergie d'activation, liée à l'apport de liquide, probablement par une perturbation du système (mouvements de liquide par exemple), soit par l'apport de sites de nucléation. Si la mirabilite nucléée dans le macro-volume, les cristaux se propagent dans tout le volume connecté, y compris entre la thénardite et la paroi.

Dans les prochaines expériences, l'idée est de s'affranchir de ce caractère aléatoire de la cristallisation de mirabilite en la provoquant à basse température. L'objectif est de mieux comprendre les conditions favorables à l'application de la contrainte, d'un point de vue géométrique.

5. Refroidissement des capillaires post cristallisation

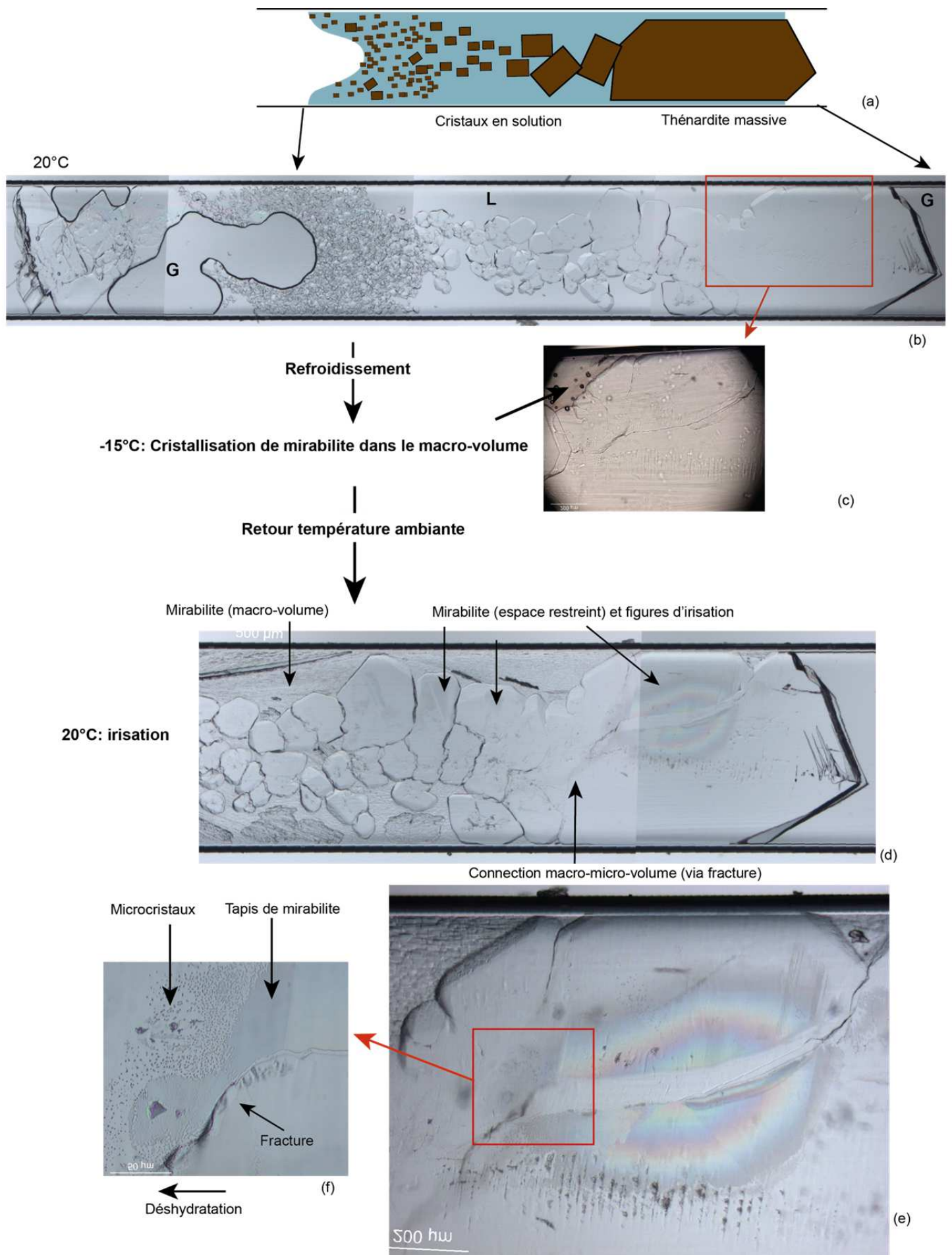
Le principe dans cette série d'expérience est de déclencher la cristallisation de mirabilite dans des systèmes où des cristaux massifs de thénardite sont à l'équilibre avec la solution. En contrôlant la cristallisation de mirabilite, il est possible d'observer là où elle va cristalliser, et le résultat de la contrainte associée. Cependant, il faut faire attention à ces résultats car à basse température, la contrainte exercée par la mirabilite est plus importante qu'à 20°C, puisque la solution est plus sursaturée. Pour refroidir, le capillaire est placé dans une platine thermique (Linkam), connectée à un container d'azote liquide, qui couvre une gamme de température de -150 à 600°C.

5.1 Mise en évidence de la mirabilite dans un espace restreint

Dans ce premier cas, des cristaux de thénardite sont à l'équilibre avec un macro-volume de solution (Fig. 37a-b). Le capillaire est coupé, placé dans une chambre Linkam, et on diminue la température. A -15°C, la mirabilite cristallise dans le macro-volume (Fig. 37c) mais on n'observe rien entre les cristaux de thénardite et la paroi. On augmente la température jusque 20°C, et là, une tâche d'irisation (Fig. 37d-e) apparaît, témoin de la présence d'un film de solution d'épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres, probablement dans un creux à la surface du cristal. En zoomant sur cette tâche d'irisation, un tapis de cristaux est visible (Fig. 37f, à droite), qui pourrait être de la mirabilite. En quelques minutes, ce tapis commence à se transformer en plus petits cristaux en périphérie de la tâche d'irisation, surtout près d'une fracture (Fig. 37f). Au-dessus de ces petits cristaux, l'irisation disparaît.

Pour vérifier qu'il s'agit de mirabilite, on augmente la température, toujours dans la platine Linkam, car au-dessus de 32.4°C, la mirabilite n'est plus stable. A 33+/-0.5°C, la tâche d'irisation disparaît, ce qui montre que celle-ci était bien liée à la présence de mirabilite. La tâche d'irisation correspondrait à un film de solution, d'une centaine de nanomètre (voir encart en section 4.3.2), au-dessus de cristaux de mirabilite, qui auraient cristallisé dans tout le volume en même temps, à -15°C. Avant leur cristallisation, l'épaisseur de la solution dans l'espace restreint était plus importante (supérieure à la centaine de nanomètres), d'où l'absence d'irisation. De -15 à 20°C, il n'y a pas de figure d'irisation, alors qu'on sait que la mirabilite est présente. Quand on diminue la température, la quantité de mirabilite est plus importante, car elle est en équilibre avec une solution moins concentrée. L'absence d'irisation serait alors liée à une épaisseur plus faible de la solution au-dessus de la mirabilite (inférieure à la centaine de nanomètres).

Ci-contre : Figure 37 – Refroidissement d'un cristal de thénardite massif en équilibre avec un macro-volume de solution. (a) Schéma du capillaire utilisé. (b) Capillaire avant refroidissement. (c) Refroidissement et cristallisation de mirabilite dans le macro-volume à -15°C. (d) Retour à 20°C, et apparition d'une tâche irisée. (e) Zoom sur la tâche irisée. (f) Zoom sur la mirabilite qui se déshydrate à côté de la fracture du capillaire.



La mirabilite en conditions évaporatoire se fragmente ou se déshydrate rapidement en périphérie et près d'une fracture (d'où la transformation en plus petits cristaux, Fig. 37f), et les couleurs d'irisation disparaissent, probablement à cause de la perte de solution par évaporation à ces endroits.

Plusieurs cycles de température ont été réalisés sur cet échantillon (refroidissement jusqu'à cristallisation de mirabilite, chauffage jusqu'à sa fusion puis retour à 20°C). La figure 38 montre la disparition de la mirabilite au cours du deuxième cycle de température, effectué juste après le premier. Après la deuxième cristallisation de mirabilite, la tâche d'irisation est différente que celle observée lors du premier cycle, à 20°C (Fig. 38b-c), suggérant une variation (probablement une diminution) de la quantité de solution au-dessus des cristaux de mirabilite. Vers 30°C, l'irisation s'intensifie, et on voit se dessiner des cristaux en latte irisés entre 30 et 33°C (Fig. 38b-c) qui disparaissent à 33 +/- 0.5°C. Ces cristaux seraient de la mirabilite (en latte) qui ne sont plus stables à 32.4°C. La figure 38e montre la disparition de la tâche d'irisation, bien visible en lumière réfléchie et polarisateurs croisés. L'intensification de l'irisation vers 30°C serait liée à la légère augmentation de l'épaisseur du film au-dessus de la mirabilite, liée à la diminution de volume de mirabilite.

La figure 38b et c montrent respectivement le dessus de la thénardite massive (premier plan) et le dessous (dernier plan), au début de la fusion à 33°C. Les tâches d'irisation disparaissent complètement à 33°C (Fig. 38d), ainsi que les cristaux en aiguilles dans les stries visibles en bas de la photo (Fig. 38a-c). Ces derniers sont donc aussi des cristaux de mirabilite, en aiguille, qui avaient cristallisé dans les stries contenant de la solution.

La tâche d'irisation est en deux parties, séparées par une fracture qui traverse le cristal (en haut à droite jusque en bas à gauche). La partie du bas sur la photo est au-dessus du cristal, l'autre en dessous (Fig. 38b-c). Ceci suggère une géométrie comme proposé en figure 39. De chaque côté, le cristal serait creusé en demi-cercle, au milieu duquel une fracture traverse. Avant la cristallisation de mirabilite, ces creux sont remplis de solution, qui communiquerait avec le macro-volume via une fracture : cette connexion est visible dans la figure 38d, grâce à une trainée de cristaux entre le creux et le macro-volume (flèche du bas). Quand la mirabilite cristallise à basse température, il reste un film de solution entre elle et la paroi. En réchauffant, la mirabilite diminue de volume, le film de solution s'épaissit pour atteindre une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre, d'où l'apparition de la tâche d'irisation.

Ci-contre : Figure 38 – Fusion de la mirabilite à 32.4°C (a) Tâche d'irisation à 20°C, après un deuxième cycle de température. (b-c) Début de fusion de la mirabilite à 33°C, au –dessus en en dessous du cristal. (d) Fin de la fusion de mirabilite à 33°C. (e) Fusion en lumière réfléchie et polarisateurs croisés.

20°C: après 2ème cycle

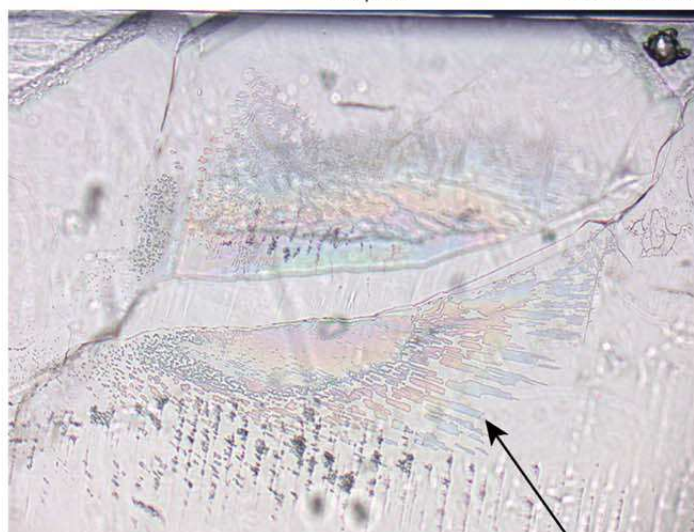


(a)

1er plan

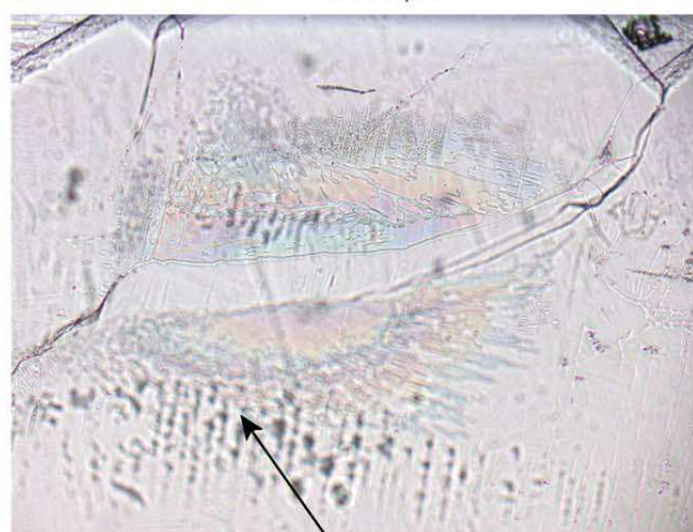
33°C: Début de la fusion

dernier plan



Mirabilite

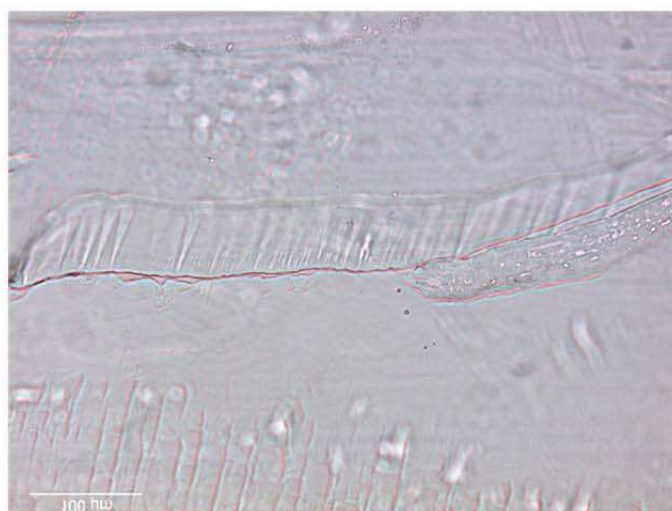
(b)



Mirabilite

(c)

33°C: Fin de la fusion



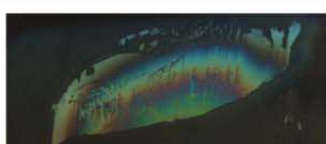
(d)

Polariseurs croisés-lumière réfléchie

20°C

32°C

33°C



(e)

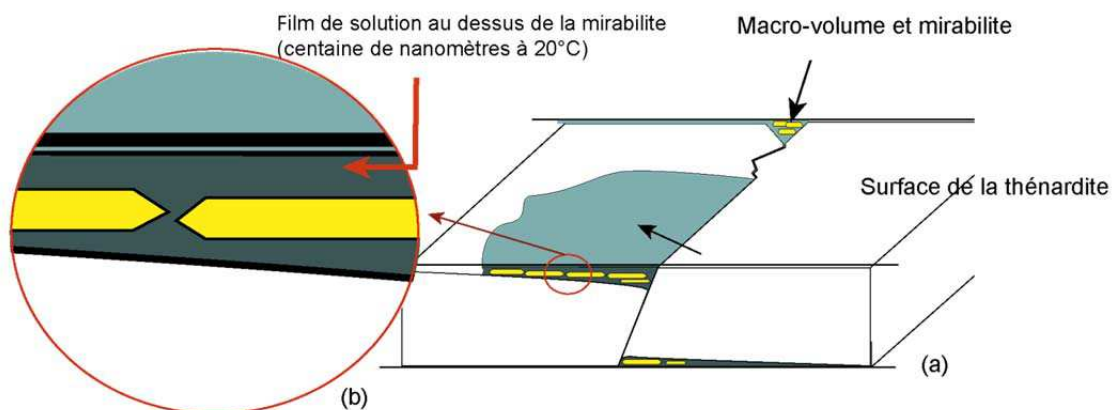


Figure 39 : Bloc diagramme interprétatif

La figure 39 propose un modèle de géométrie et d'interprétation. La mirabilite cristallise à basse température, dans le macro-volume et en même temps dans l'espace restreint entre la thénardite et la paroi. En observant le cristal selon tous ces plans, au microscope, on voit que le cristal est traversé par une fracture. De chaque côté de cette fracture, le cristal est creusé à sa surface et l'espace est rempli de solution, à l'équilibre avec la thénardite. A 20°C, quand la mirabilite est cristallisé, elle est surmontée d'une solution d'épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre.

Cette expérience met en évidence la cristallisation de mirabilite dans une espace restreint, mais malgré le nombre de cycles de température effectués, nous n'observons que très peu d'expression de la contrainte. Les fractures parcourant le cristal paraissent juste légèrement plus contrastées, suggérant qu'elles ont un peu joué.

5.2 Deuxième cas : Cristal « sec »

Cette fois, on prend un cristal « sec », où le macro-volume de solution s'est complètement évaporé. Cependant, il reste des films de solution visibles entre le cristal et la paroi du tube (Fig. 40a-b), dont certains sont irisés, traduisant une épaisseur de la centaine de nanomètres (Fig. 40b-c). Une coupe interprétative est proposée en figure 40c : Le cristal serait plus proche de la paroi du tube en périphérie, et creusé au milieu. Il est par contre difficile de savoir s'il existe un film de solution en périphérie du cristal, sauf à des endroits, où on aurait des flaques de solution d'une épaisseur de la centaine de nanomètres.

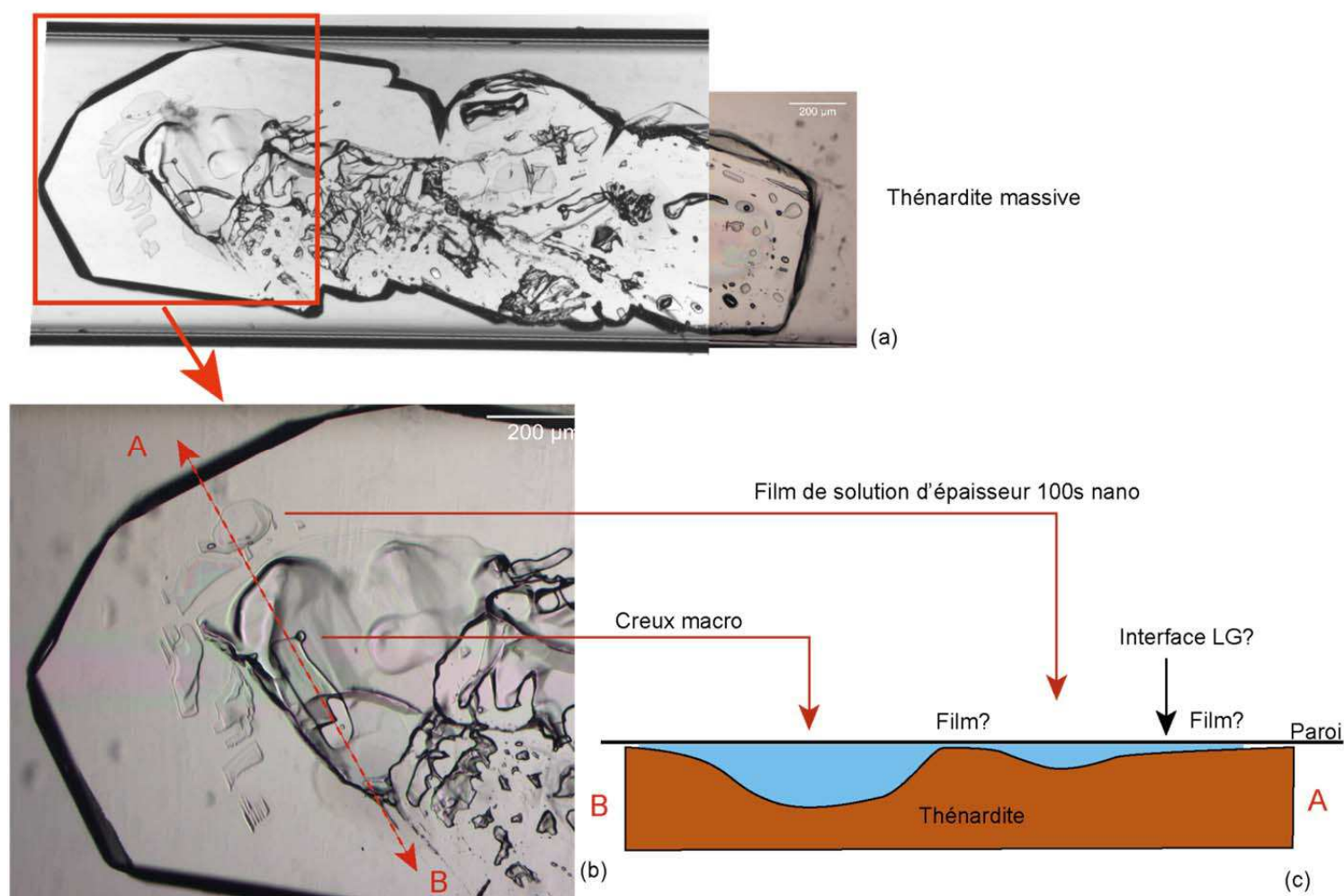


Figure 40 : Cristal « secs » de thénardite avant refroidissement. (a) Cristal entier. (b) Zoom. (c) Coupe interprétative.

Le capillaire est refroidit dans la platine Linkam. A -6° , on ne voit pas de cristallisation, mais un début de fracturation, ou plutôt l'extension d'une fracture préexistante qui prolonge le bord d'un creux (Fig. 41, flèche rouge). Une grande fracture apparaît instantanément à -11°C , ainsi que d'autres moins importantes (flèches rouges, Fig. 41).

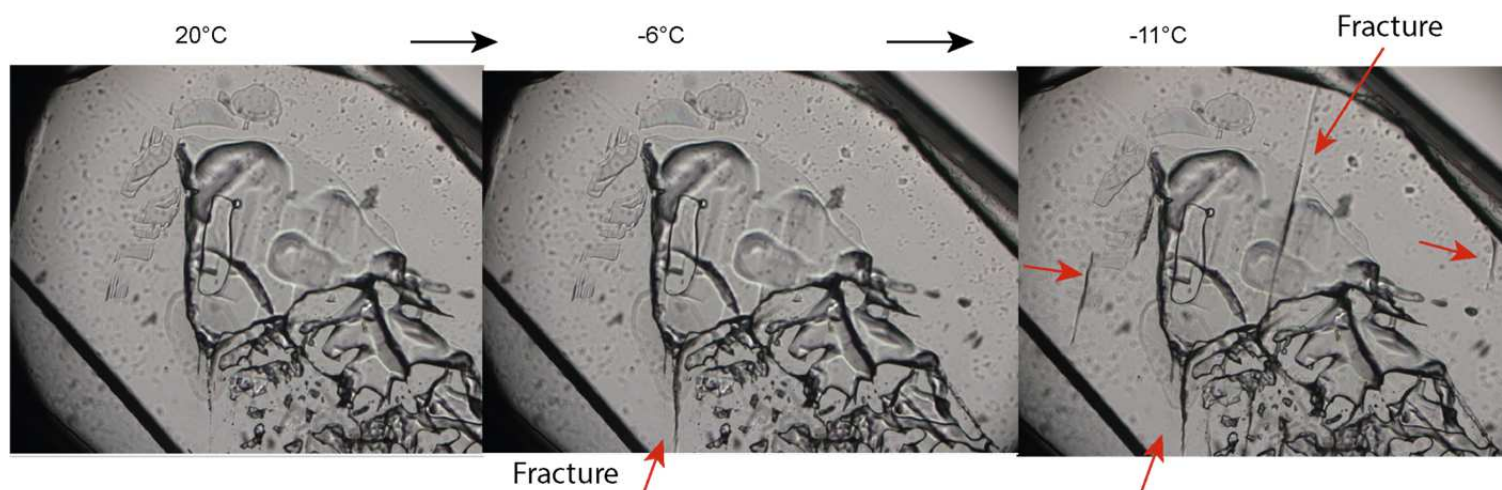
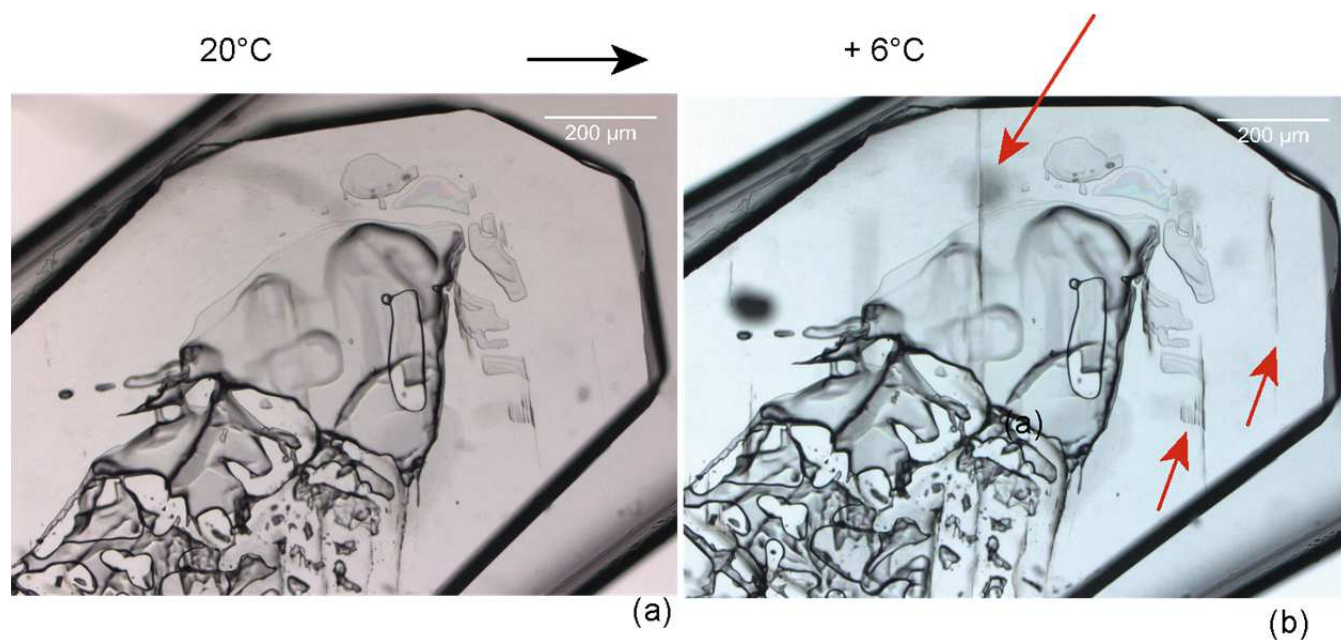


Figure 41 : Fracture de la thénardite massive à basse température.

Les fracturations semblent liées à la cristallisation de mirabilite dans les creux. Curieusement, les fractures commencent à cicatriser à 20°C et disparaissent à 30°C (Fig. 42a). Au second refroidissement, les fractures se ré-ouvrent, cette fois à $+6^{\circ}\text{C}$, et des nouvelles apparaissent (Fig. 42b), mais cette fois de manière irréversible : les fractures ne se referment plus en augmentant la



température.

Figure 42 : Second refroidissement. (a) Thénardite « cicatrisée ». (b) Fracturation à $+6^{\circ}\text{C}$

La figure 43 montre le cristal de thénardite avant et après les deux cycles de refroidissement, à 20°C (Fig. 43a, c). Les fractures sont toutes parallèles, et correspondent probablement aux plans cristallins (Fig. 43c). La mirabilite en cristallisant initierait ses fractures. Si on regarde de plus près, les fractures semblent toujours initiées au niveau des films plus fins de solution. La fracture de gauche (Fig. 43e) semble initiée au niveau d'un film de solution qui communique avec un creux plus grand, qui contient probablement de la solution (schéma interprétatif, fig. 43g). La fracture de droite (Fig. 43d, f) semble initiée en dessous d'un film irisé, donc d'une épaisseur d'une centaine de nanomètres. A cet endroit du cristal, la géométrie est complexe et il est impossible de voir si ce film communique avec un volume plus grand.

Ouverture et fermeture des fractures

Lors du premier refroidissement, les fractures apparaissent entre -6 et -11°C, au fur et à mesure, suggérant que la mirabilite ne cristallise pas partout en même temps, dans des volumes de solution isolés. Au deuxième refroidissement, les fractures apparaissent partout en même temps, à plus haute température (+6°C), suggérant qu'elle a cristallisé plus facilement. Une hypothèse est qu'il a été plus facile de cristalliser la mirabilite au deuxième cycle, parce que l'espace s'est agrandi, et que des volumes se sont connectés (d'où les fractures en même temps). Au premier cycle, la fermeture des fractures pourrait être due à de l'eau capillaire présente à l'intérieur, celle-ci exerçant une traction contre les lèvres des fractures. Au deuxième refroidissement, la cristallisation de la mirabilite à 6°C suffit à ré-ouvrir les fractures, cette fois de façon irréversible : même si la mirabilite se dissocie complètement (33°C), les fractures ne se referment plus, probablement parce que la fracture est trop profonde.

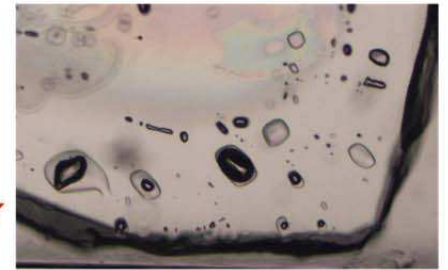
En conclusion de cette expérience, comme évoqué dans la section 4.3, la mirabilite exercerait des contraintes effectives si elle précipite dans un espace de faible épaisseur, ici de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ici, ces espaces de faible épaisseur sont connectés à des poches plus grandes, et une question est de savoir où la cristallisation de mirabilite est initiée, et si celle-ci est favorisée dans les plus grands volumes.

Ci-contre : Figure 43 – Fracturation à froid du cristal massif de thénardite. (a) Avant refroidissement (b) Zoom. (c) Après deux cycles de refroidissement (d) Zoom. (e-f) Zoom sur une fracture (g) Coupe interprétative (h) Vue sous polariseurs croisés, où la cavité est mise en évidence.

20°C



(a)

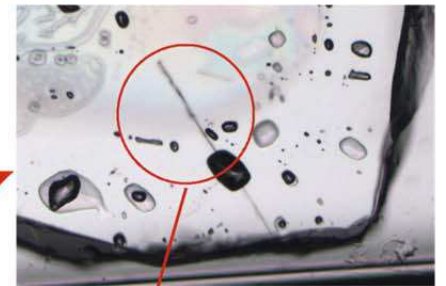


(b)

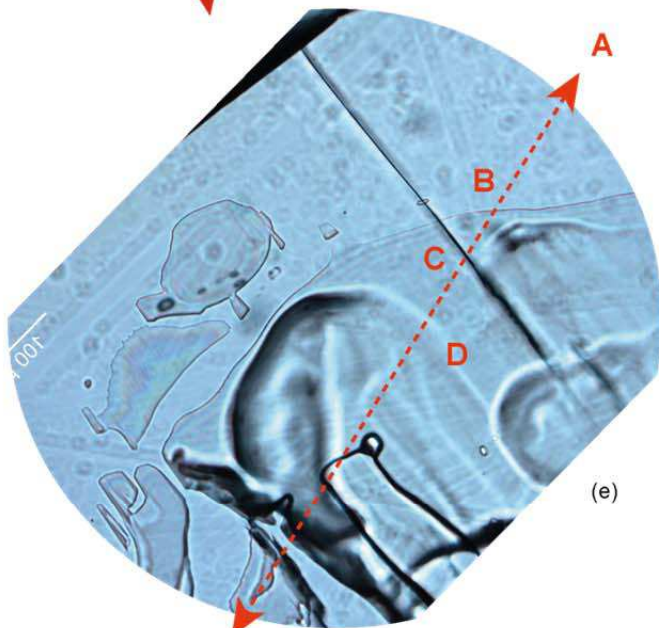
20°C: après 2 cycles de refroidissement



(c)



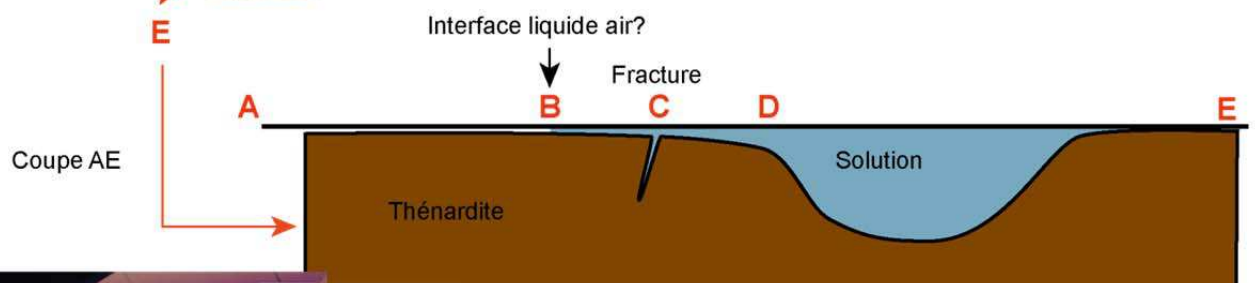
(d)



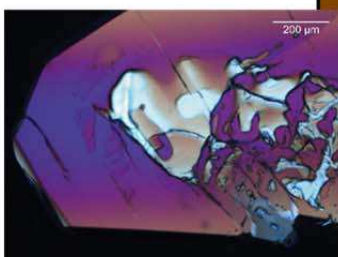
(e)



(f)



(g)



(h)

5.3. Fracturation

Dans l'expérience suivante, dans un capillaire cylindrique cette fois, un cristal de thénardite est en équilibre avec une solution (Fig. 43a-b).

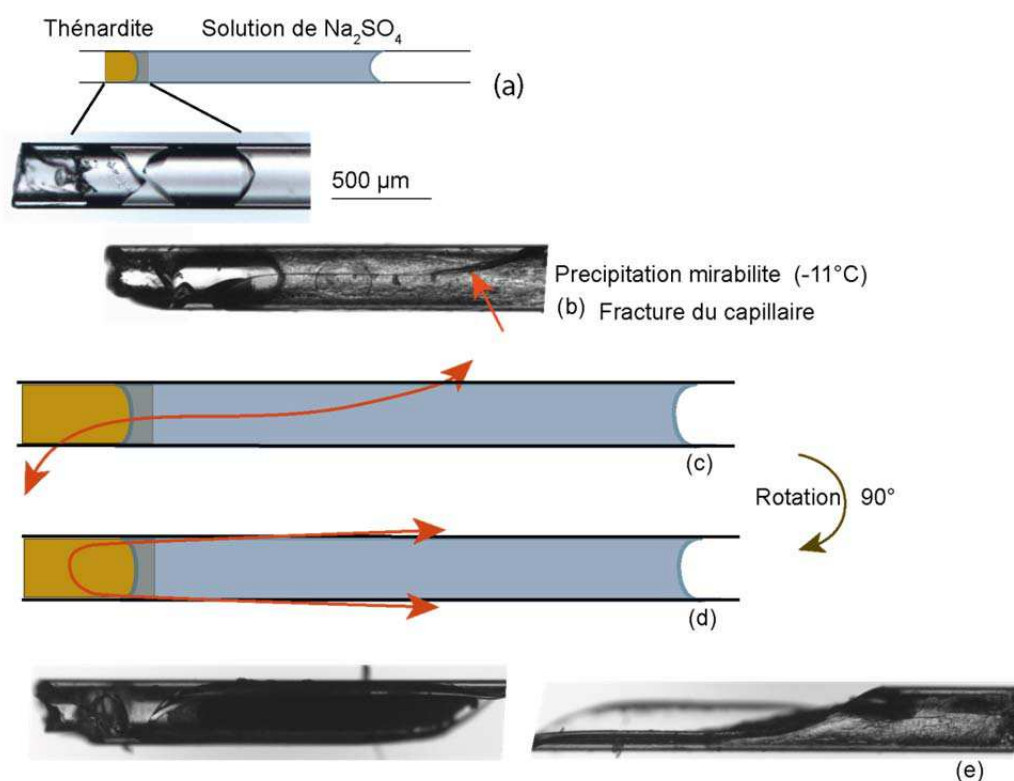


Figure 44 : Refroidissement d'un cristal de thénardite à l'équilibre avec une solution dans un capillaire cylindrique. (a) Schéma du capillaire. (b) Précipitation de mirabilite et fracture du capillaire. (c, d) Schéma de la fracture selon deux vues différentes. (e) Restes du capillaires.

Un film de solution persiste autour du cristal qui communique avec le macro-volume. La mirabilite cristallise à -11°C dans le macro-volume, ce qui provoque immédiatement la fracture du capillaire (Fig. 44b). La forme et la position de la fracture suggère qu'elle a été initiée au niveau de l'espace entre le cristal et la paroi (Fig. 44c-d). Ici, toute la solution était à l'équilibre avec la thénardite avant le refroidissement, donc la sursaturation était la même partout. C'est cependant toujours dans l'espace restreint que la mirabilite exerce une contrainte effective, perpendiculaire à la paroi du tube.

5.4. Mouvement des cristaux

Dans cette dernière expérience (Fig. 45), un macro-volume de solution est piégée entre deux cristaux, et connecté à des films de solution autour de ces cristaux. La cristallisation de mirabilite, à -12°C , provoque cette fois l'écartement immédiat des deux cristaux correspondant à une augmentation de volume de $11 \pm 1\%$. Cette fois, la contrainte s'exprime dans le macro-volume, qui est limité entre

les deux cristaux, et qui provoque l'écartement de ceux-ci. Le glissement des cristaux est probablement permis par les faibles forces de friction avec la paroi du tube, à cause d'un film de solution annulaire autour d'eux.

Aussi, à cette température, l'augmentation de volume liée à la cristallisation de la mirabilite attendue est de 10%, ce qui comparable avec la valeur calculée. Ici, la mirabilite peut augmenter son volume pour se mettre à l'équilibre, et ne fracture pas le capillaire.

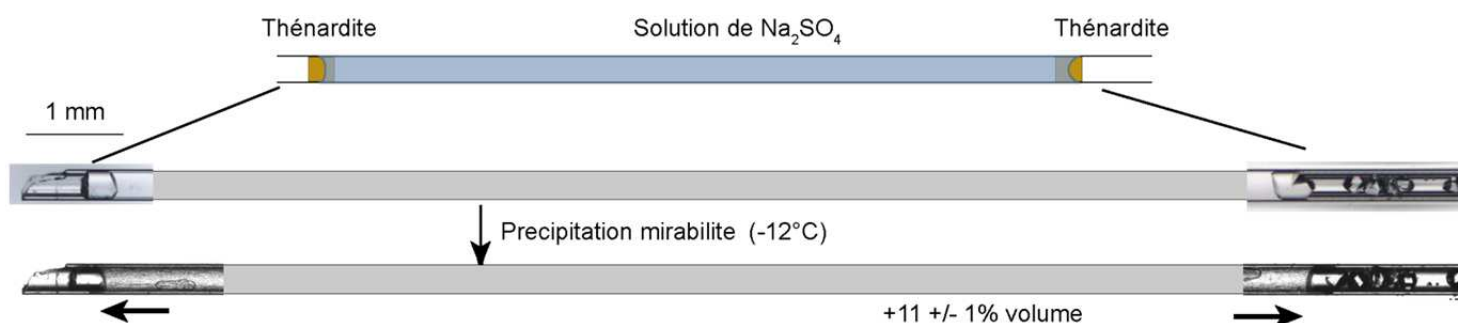


Figure 45 : Refroidissement d'un macro-volume de solution confiné, à l'équilibre avec la thénardite. La précipitation de mirabilite provoque l'écartement des cristaux de thénardite qui entourent la solution, correspondant à une augmentation de volume de 11+/- 1%.

Ces deux derniers cas montrent que la contrainte liée à la cristallisation de mirabilite peut s'exprimer à différents endroits, et de différentes façons. Dans le premier cas, la contrainte s'exerce dans le film de solution perpendiculairement à la paroi provoquant sa rupture. Ce n'est pas le cas dans la dernière expérience, où la contrainte est exercée dans l'axe du capillaire, vers les cristaux en périphérie. Si les forces de friction étaient plus fortes, la contrainte aurait pu casser le capillaire, pas forcément au niveau du film.

III. DISCUSSION

1. Coopération thénardite-mirabilite : sursaturation et géométrie

Ces expériences confirment l'importance de la mirabilite dans le processus d'altération, en exerçant une contrainte contre les parois des pores. Elles illustrent également le rôle de la thénardite, dont l'importance a été souvent mise en évidence dans les expériences d'imbibition séchage à l'échelle macroscopique. En effet, la mirabilite n'altère pas la roche au premier cycle d'imbibition séchage, mais lors des phases d'imbibition suivantes. Le premier point clé est que la mirabilite cristallise alors dans une solution qui se met à l'équilibre avec la thénardite, ce qui lui permet d'atteindre des degrés de sursaturation élevés, la concentration maximale étant celle à l'équilibre avec la thénardite. Dans ce cas, la sursaturation (en termes de rapport de produits de solubilité, avec les activités) est de 3.17 à 21°C, ce qui correspond à une pression de cristallisation potentielle de 12.8 MPa (Steiger and Asmussen, 2008). A basse température, la sursaturation est beaucoup plus élevée. Par exemple, à 10°C, la sursaturation maximale est de 6.1, ce qui correspond à une pression potentielle de 24.5 MPa (Steiger and Asmussen, 2008), soit deux fois plus élevée. Le diagramme en figure 46 montre à quel point la pression de cristallisation varie en fonction de la température. Sur le diagramme sont indiquées les augmentations de volume liées à la cristallisation de mirabilite si elle pousse librement dans une solution, à différentes températures.

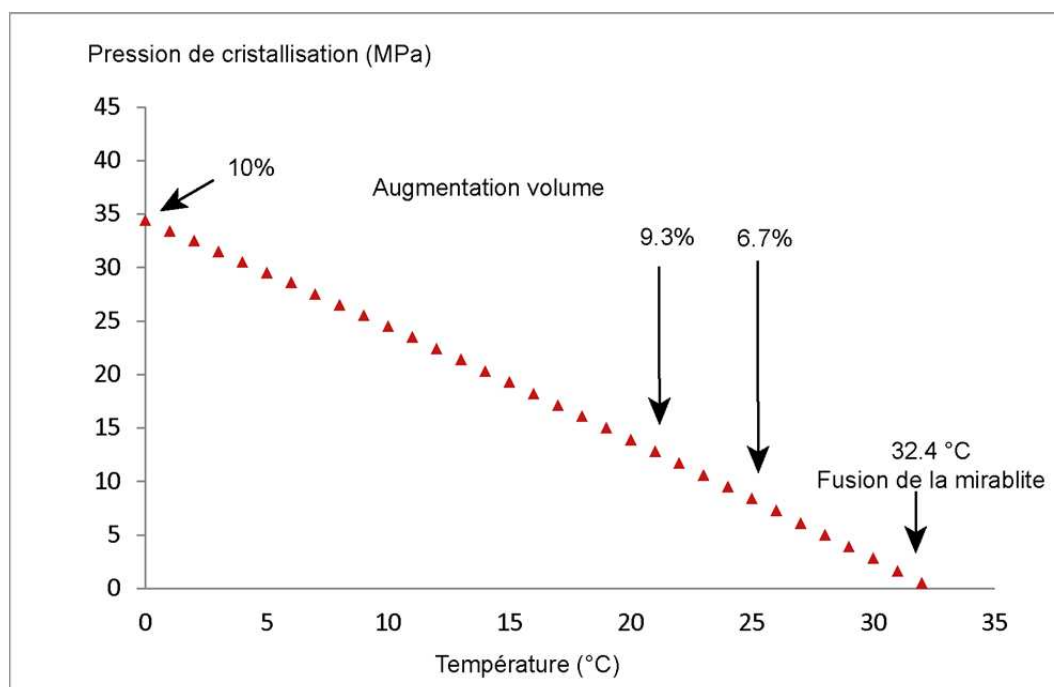


Figure 46 : Pression de cristallisation en fonction de la température, si la mirabilite cristallise dans une solution à l'équilibre avec la thénardite, entre 0°C et 32.4°C. D'après les données de Steiger and Asmussen, 2008. Augmentation de volume associée à 0, 21, et 25°C si la mirabilite est libre d'augmenter son volume.

La thénardite coopère donc avec la mirabilite pour qu'elle cristallise dans une solution très sursaturée, une des clés de la pression de cristallisation. Nos expériences illustrent que la géométrie et la distribution des cristaux de thénardite sont également déterminants pour l'application de la contrainte par la mirabilite.

D'après nos expériences, la mirabilite peut cristalliser en présence de cristaux massifs de thénardite. Si elle cristallise dans un espace restreint entre la thénardite et la paroi, elle peut exercer une contrainte contre la paroi, perpendiculaire à celle-ci, qui aboutit à des déformations ou des fractures. Si elle cristallise dans un macro-volume limité par des cristaux de thénardite, qui est aussi très sursaturé (à l'équilibre avec la thénardite), on observe l'écartement des bouchons de thénardite. Cet écartement est le résultat d'une contrainte mécanique liée à l'augmentation de volume. Si les cristaux de thénardite n'étaient pas mobiles (forces de friction plus importantes), le résultat de la contrainte aurait été différent, et la pression de cristallisation contre les parois aurait pu provoquer leur fracture.

Finalement, la géométrie du système, en contrôlant la sursaturation et l'expression de la contrainte, contrôle le résultat de la contrainte (déformation, fracturation, déplacement de cristaux mobiles).

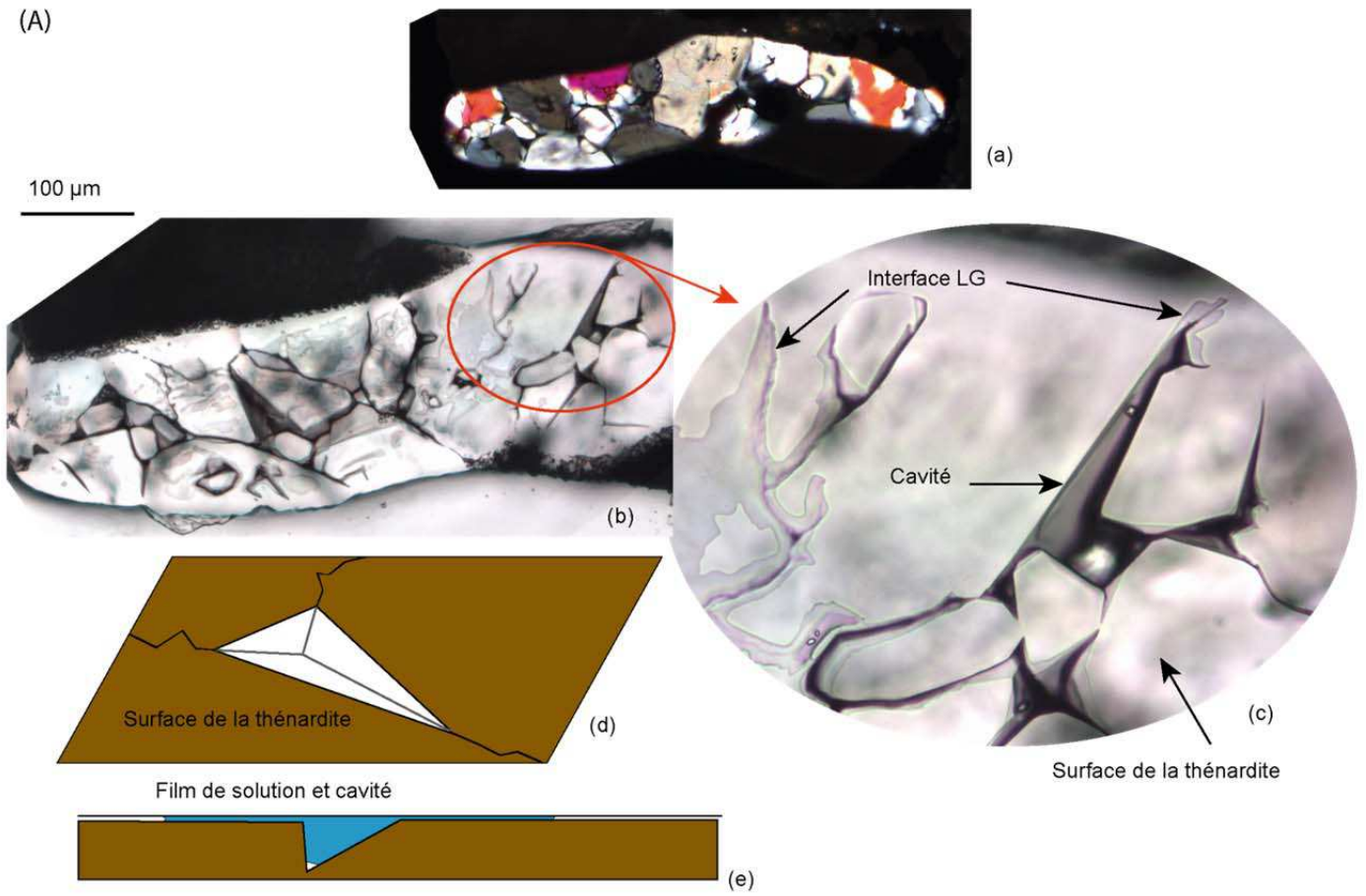
Avant l'imbibition (Fig. 47), des films de solution persistent entre le cristal de thénardite et la paroi, et leur répartition et leur épaisseur dépend de la topographie de la surface du cristal. Dans le cas de la figure 47A, le cristal est issu de la coalescence de plusieurs cristaux (visible avec deux polariseurs croisés, Fig. 47a). Les cicatrices forment des fractures et des cavités au centre du cristal (Fig. 47b-c), et les fractures permettent aux cavités de communiquer avec l'extérieur, comme le montre le schéma en (d) et la coupe en (e). Autour des fractures, des films de solution persistent dont l'interface avec l'air est visible (Fig. 47c). Le cristal de la figure 47B est aussi creusé de cavités, mais arrondies, qui communiquent avec des films de solution autour d'elles. Dans la coupe interprétative Fig. 47f, le film de solution est en contact avec l'air via une fine interface. Pour cela, la surface de thénardite ne doit pas être en contact de la paroi en périphérie, ce qui est facilité par la pression de disjonction. L'épaisseur et la position de l'interface dépendent de la topographie du cristal et du degré d'évaporation. Dans ces deux situations, la solution dans les cavités est piégée car elle communique avec l'air via une fine interface, probablement sub-micrométrique, où l'évaporation est limitée par les forces capillaires. Dans le chapitre suivant, on verra que si les forces capillaires sont importantes, non seulement elles retiennent la solution contre l'évaporation, mais elles changent également ses propriétés thermodynamiques. Les équilibres chimiques vont être déplacés de façon significative, notamment la saturation des sels, ce qui va influencer le mécanisme de pression de cristallisation.

S'il n'y a pas de cavité profonde à la surface du cristal massif de thénardite, seuls persistent des films fins de solution. Encore une fois, ces films peuvent communiquer avec l'extérieur via une fine interface. Plusieurs situations sont possibles en fonction de la surface du cristal : le cristal peut être en forme de dôme (Fig. 47i, k) ou demi-dôme (Fig. 47j), ou concave (Fig. 47h). Si l'espace est libre autour des films (la thénardite ne touche pas la paroi), les films sont retenus par les forces capillaires contre l'évaporation, et à l'échelle du nanomètre par les forces de disjonction, qui empêchent la thénardite d'atteindre les parois.

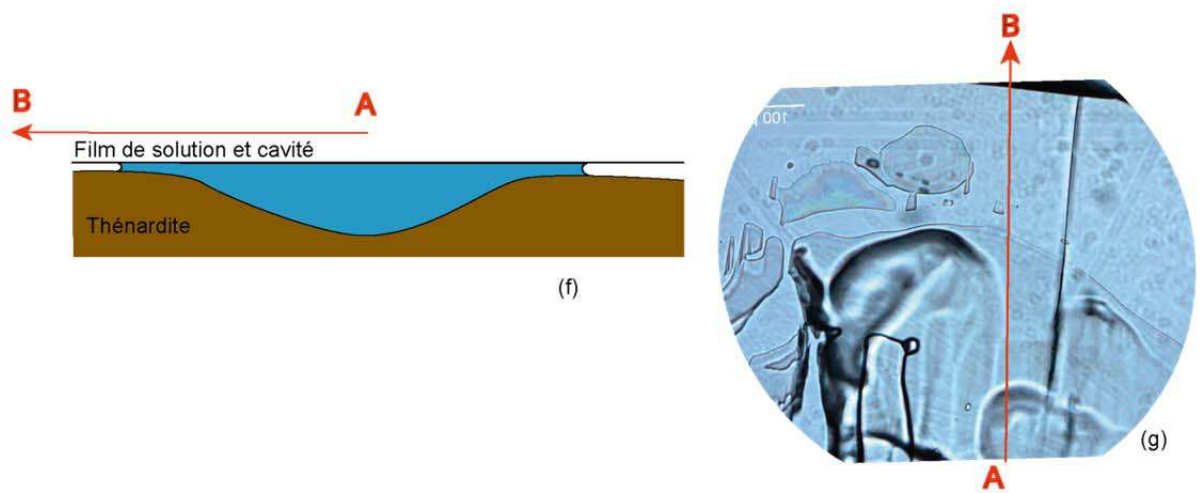
Dans tous les cas, la solution qui persiste dans les espaces restreints est très sursaturée vis-à-vis de la mirabilite, mais celle-ci ne cristallise pas à 20°C. Celle-ci est déclenchée soit à l'imbibition, soit en diminuant la température.

Ci-contre : Figure 47 – Surface des cristaux de thénardite, et films de solution qui persistent. (A) Cavités issues de la coalescence des cristaux. (a) avec polariseurs croisés (b) lumière naturelle transmise. (c) Zoom sur une cavité, les microfractures et les films de solution. (B) Cavité arrondie au milieu d'un cristal. (f) Coupe interprétative (g) Cristal vu du dessus. (C) Films de solution : (h) sur un cristal concave (en coupe), (i-k) sur un cristal convexe, en dôme (j) et demi-dôme (k) Cristal vu du dessus

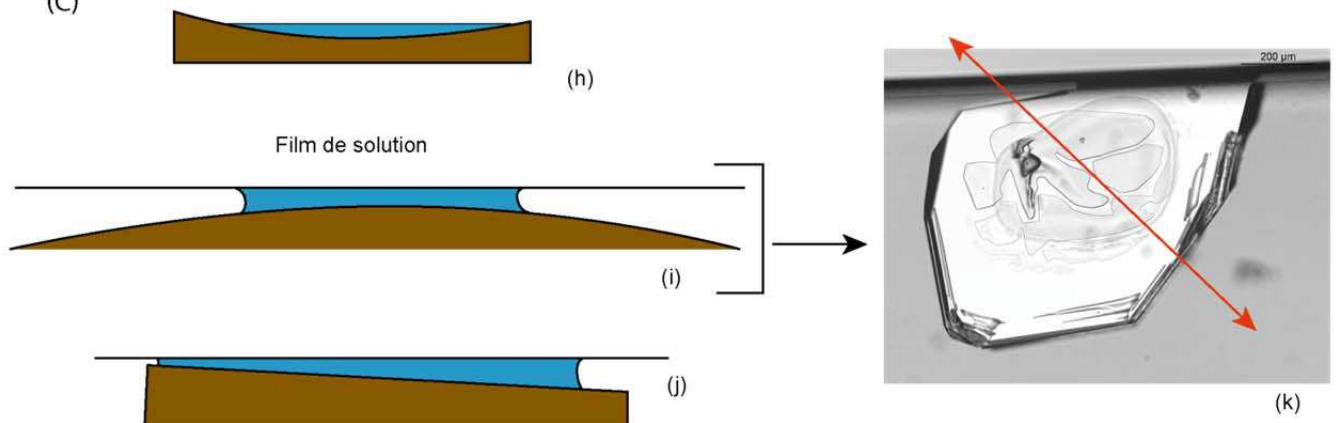
(A)



(B)



(C)



Déclenchement de la cristallisation de mirabilite

** Température*

Si la thénardite est creusée de cavités, la mirabilite précipite à basse température dans la cavité et le film de solution autour qui lui est connecté (-6 et 6°C dans l'expérience de la figure 40). La même expérience (à froid) a été tentée sur des systèmes où il ne persiste que des films fins de solution au-dessus de la thénardite (type Fig. 47C), et il semblerait que la mirabilite ne cristallise que très difficilement, même à très basse température.

** Imbibition*

Que la solution apportée entre ou pas en contact avec les films, la mirabilite peut cristalliser dans la solution autour de la thénardite. Cette cristallisation apparait comme un phénomène aléatoire à l'échelle macroscopique, qui dépend de facteurs microscopiques, comme la concentration locale et sa répartition, la présence de sites de nucléation potentiels et des perturbations moléculaires. La mirabilite a besoin, en tout cas à 20°C, d'une forte énergie d'activation, et c'est d'ailleurs la cause du retard à la nucléation et de la sursaturation, donc de sa capacité à exercer une pression importante. La mirabilite cristallise aussi dans les espaces restreints, où la sursaturation est importante, apparemment en même temps que dans le macro-volume, suggérant une continuité de tout le volume.

Facteurs aggravants

Une situation, celle de l'expérience de la figure 34, pourrait favoriser la cristallisation de mirabilite et l'expression de la contrainte. Les cristaux massifs de thénardite sont entourés de microcristaux issus de la précipitation antérieure de mirabilite et sa déshydratation (Fig. 48).

Lors de l'imbibition, les microcristaux aspirent la solution par capillarité, ce qui favorise le contact avec le film de solution à la surface de la thénardite. La dissolution rapide des microcristaux favorise la cristallisation rapide de la mirabilite à partir de ceux-ci (type inversion, section 4.2.1), et ainsi la cristallisation dans l'espace restreint adjacent.

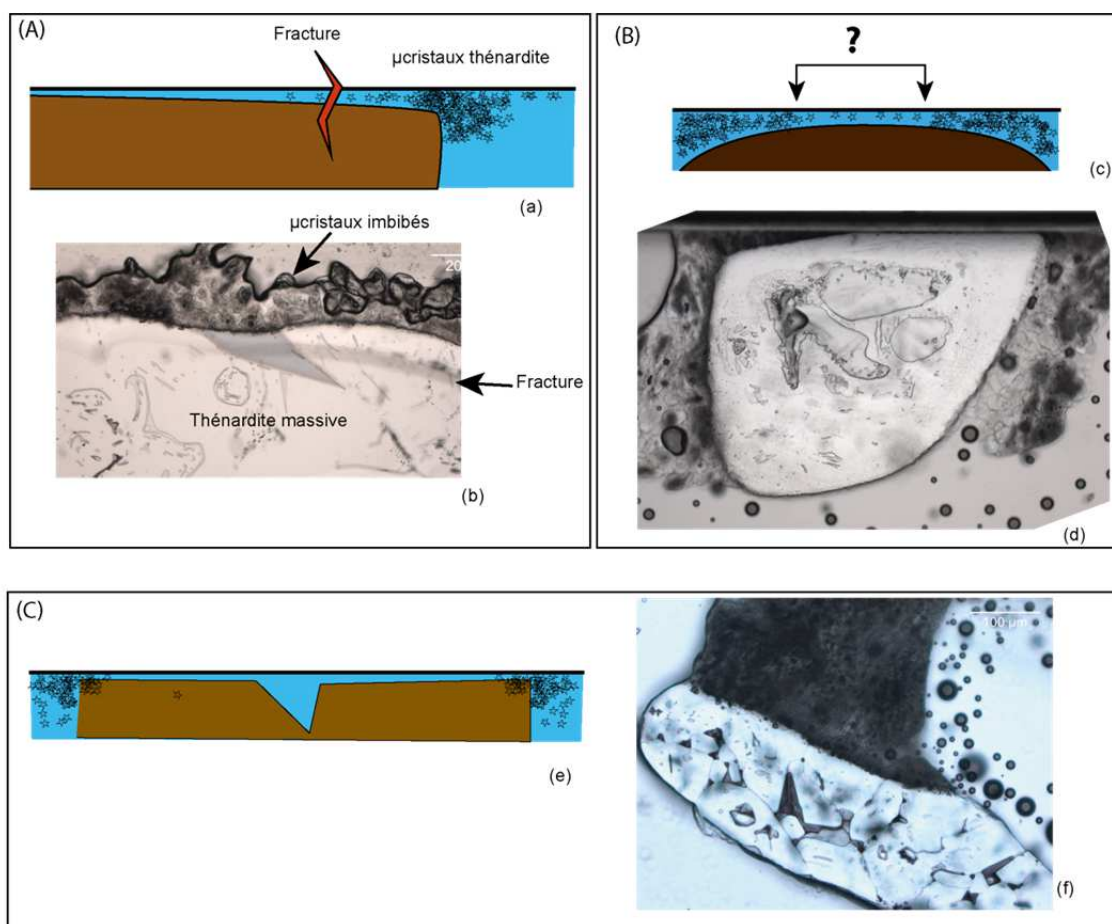


Figure 48 : Imbibition d'un cristal massif de thénardite entouré de microcristaux. Trois géométries différentes.

Aussi, les microcristaux isolent le film du macro-volume, ce qui pourrait favoriser l'expression de la contrainte : la mirabilite ne peut pas pousser sur les côtés.

La figure 48 montre la situation dans les différentes géométries rencontrées. Dans les cas B et C, aucune expression de la contrainte n'a été remarquée, mais un seul cycle a été réalisé pour l'instant.

2. Contraintes exercées

Si le cristal pousse librement dans une solution, il n'exerce pas de contrainte. L'énergie de sursaturation n'est donc pas transformée en énergie mécanique, mais en énergie chimique de transition de phase, et éventuellement dissipée en énergie thermique. C'est le cas d'un macro-volume de solution libre, par exemple dans un macropore ouvert, où la cristallisation de mirabilite dans une solution sursaturée est exothermique. Si le cristal atteint une paroi qui lui résiste et s'il y a toujours une force motrice de cristallisation (un film de solution sursaturé persiste), le cristal n'est pas libre d'augmenter son volume et exerce une pression contre la paroi. Cependant, la croissance est favorisée thermodynamiquement non pas perpendiculairement à la paroi du tube mais sur les côtés. Dans le cas de la nucléation/cristallisation de la mirabilite dans l'espace entre la paroi et le cristal massif de thénardite, la mirabilite n'exerce donc théoriquement pas de contrainte compressive contre la paroi mais pousse librement sur les côtés. Or, les expériences montrent que la mirabilite exerce une pression contre la paroi du tube conduisant à sa déformation (Fig. 35c) ou sa fracture (Figs 35c et 34). A l'échelle du pore, la mirabilite peut donc exercer une contrainte contre la paroi dans les espaces confinés entre les cristaux de thénardite et la surface porale, la réponse (fracture ou déformation) dépendant de la rhéologie du matériau.

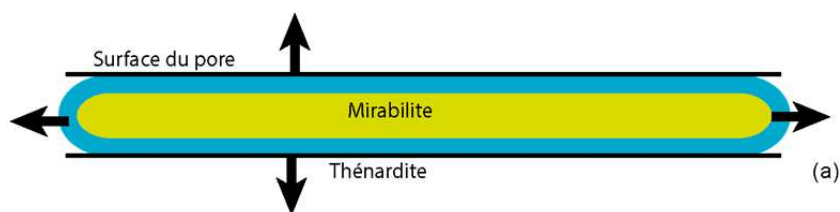


Figure 49 : Contrainte exercée par la mirabilite dans un espace restreint entre la thénardite et la paroi.

** Mesures à l'échelle macroscopique*

Steiger and Asmussen (2008) ont mesuré la déformation d'un grès contaminé avec de la thénardite, lors de cycles d'imbibition – séchage (avec de l'eau), avant que le grès ne se fracture. A chaque phase d'imbibition, le grès gonfle rapidement (30 minutes), et cette déformation est attribuée à la précipitation de mirabilite dans la solution qui s'est mis à l'équilibre avec la thénardite. Dans ces expériences il n'est pas possible d'estimer de contrainte « globale » à partir du module de Young car la mirabilite n'est pas distribuée de façon homogène. La mirabilite exerce des contraintes locales à différents endroits du réseau poreux, que l'on ne peut pas mesurer, qui conduisent au gonflement du matériau observé à l'échelle macroscopique.

Cette première phase rapide de déformation est suivie par une deuxième, plus lente, qui est attribuée à la cristallisation de thénardite lors de l'évaporation. La thénardite aurait un effet sur l'altération plus faible mais non négligeable, et pas au même moment que la mirabilite.

3. Projection dans le milieu naturel : porosité et conditions environnementales

Les cycles d'imbibition séchage favorisent les situations où la mirabilite coopère avec la thénardite pour exercer sa contrainte.

A chaque cycle, la mirabilite et la thénardite cristallisent. La thénardite formant facilement des cristaux massifs dans un capillaire, le phénomène devrait être possible dans les macropores, par coalescence et /ou croissance si l'évaporation n'est pas trop rapide. Cette situation est favorisée par les cycles : l'apport de solution ou d'eau peut provoquer la coalescence et la croissance.

A chaque imbibition, la mirabilite peut cristalliser, dans une solution qui se met à l'équilibre avec la thénardite, et à chaque fois, elle a de plus en plus de chances de cristalliser dans des espaces restreints, formés par les cristaux massifs de thénardite, et donc exercer une contrainte effective.

La cristallisation est favorisée à basse température, ce qui expliquerait en partie l'intensité de l'altération dans les régions froides comme l'Antarctique. Non seulement les chances de cristalliser sont plus élevées à chaque imbibition, et la sursaturation plus forte, mais la mirabilite peut cristalliser sans apport de solution lors des refroidissements.

La mirabilite exerce des contraintes également dans les cas de Rising damp, où la roche est mouillée et séchée simultanément, ce qui est fréquent dans le milieu naturel. La roche aspire la nappe par capillarité et sèche en même temps. Les fracturations se font par à-coup (Doehne et al., 2002), qui est une caractéristique de la mirabilite. Dans ce cas, il est difficile de savoir ce qui déclenche sa cristallisation, puisqu'il n'y a pas de phase d'imbibition. Elle serait déclenchée par des perturbations locales dans la porosité, liées aux mouvements de la solution. Dans ce type d'expérience, les contraintes sont amplifiées si la roche est soumise à des alternances d'humidité et de température contrastées, et d'ailleurs certaines roches ne sont pas altérées à température et humidité constantes (Kwaad, 1970). Les variations d'humidité relative font varier l'évaporation, ce qui peut perturber les mouvements de fluide. On a vu par exemple que la cristallisation pouvait être déclenchée par des mouvements de ménisque (section 4.2.2, Fig. 27). Les variations de température sont particulièrement efficaces s'ils sont contrastés et si elles passent par le point de fusion de la mirabilite. A chaque refroidissement, on a une chance de cristalliser la mirabilite.

Thénardite seule

Les cristaux massifs sont favorisés dans les roches à porosité hétérogène, dont les macropores sont connectés entre eux par des micropores, ce qui expliquerait en partie pourquoi elles sont plus sensibles à l'altération. On arrive à la situation du modèle de Scherer de la figure 5b. Dans ce cas, la thénardite seule devrait pouvoir exercer la contrainte lors de sa surcroissance, comme la halite dans l'expérience de Desarnaud et al., 2016. Ils démontrent qu'un cristal de halite peut exercer une contrainte contre une

paroi s'il persiste un film de solution entre les deux, qui s'évapore. Dans ce cas, une évaporation rapide permet d'atteindre une sursaturation élevée. L'expérience de la figure 50 montre une situation similaire. En (a), le cristal massif est encore immergé. Le front d'évaporation recule et quand la partie droite du cristal est sèche, une figure d'irisation apparaît à la surface du capillaire (Fig. 50b), témoignant de sa déformation. On aurait alors des ilots de solution en surface, ou la sursaturation serait suffisamment élevée vis-à-vis de la thénardite pour que celle-ci exerce localement une contrainte.

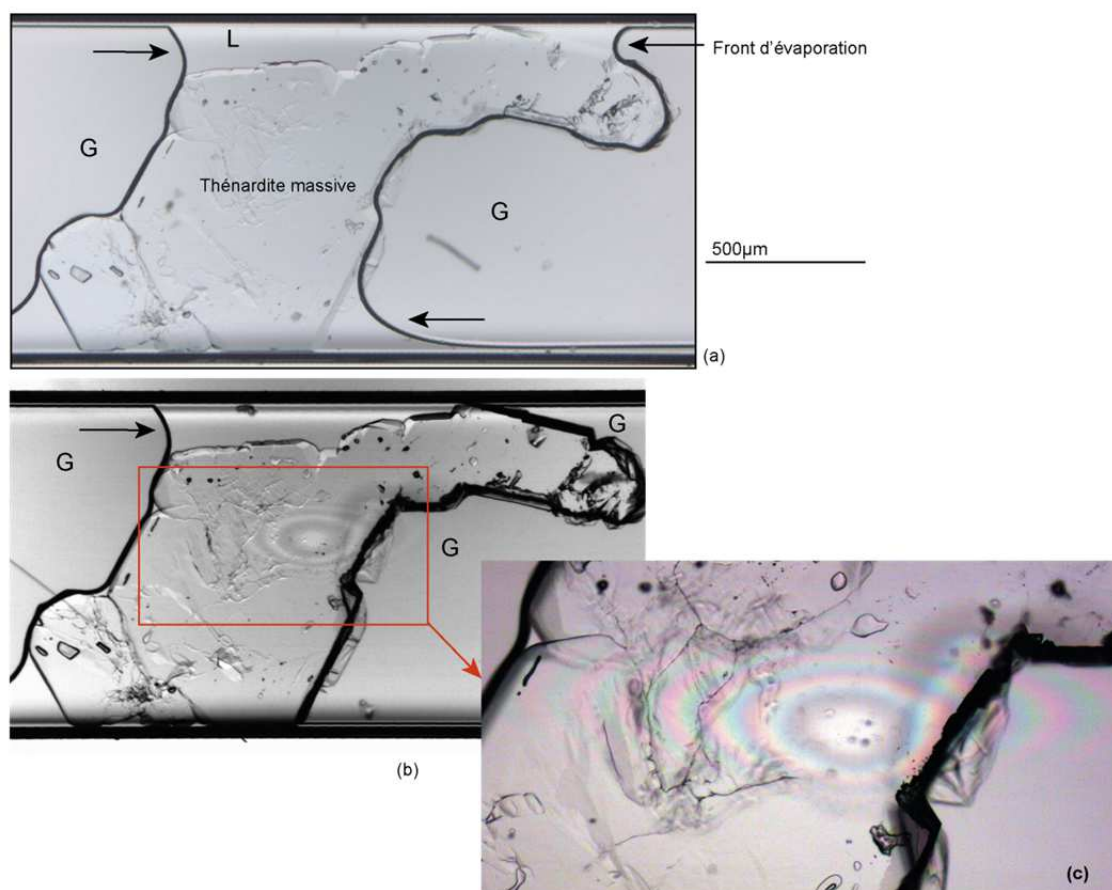
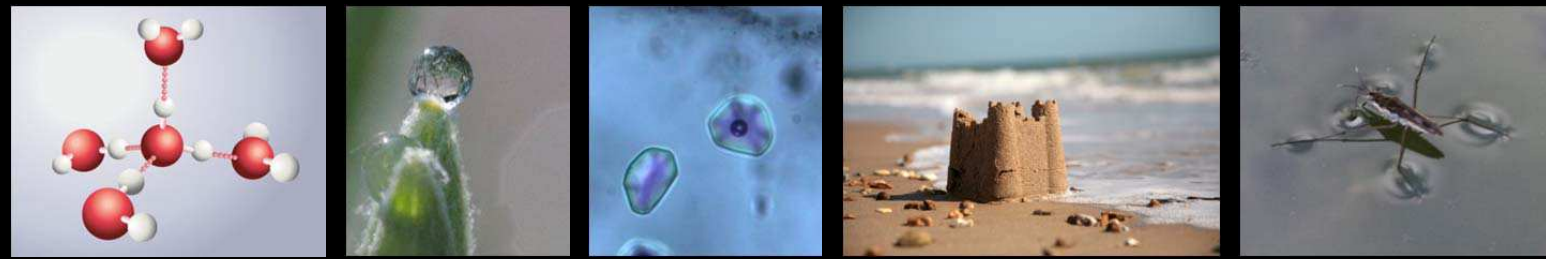


Figure 50 : Déformation d'un capillaire au-dessus d'un cristal de thénardite.

Cependant il existe une autre interprétation, développé dans la deuxième partie de ce travail. En contexte d'évaporation, la solution entre le cristal de thénardite et la paroi est capillaire. Si l'interface liquide-air est suffisamment petit (nanométrique), le film capillaire peut exercer une traction contre les parois. Dans ce cas, les figures d'irisation correspondent à une déformation du tube concave vers le cristal de thénardite.

Cette première partie montre que la présence de cristaux massifs favorise l'expression de la contrainte. Dans le cas du système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, la mirabilite exerce une pression efficace si elle cristallise dans l'espace restreint entre un cristal massif de thénardite (qui fournit également la sursaturation). La thénardite seule exercerait une contrainte plus efficace si elle est massive, comme dans le modèle de la figure 5.

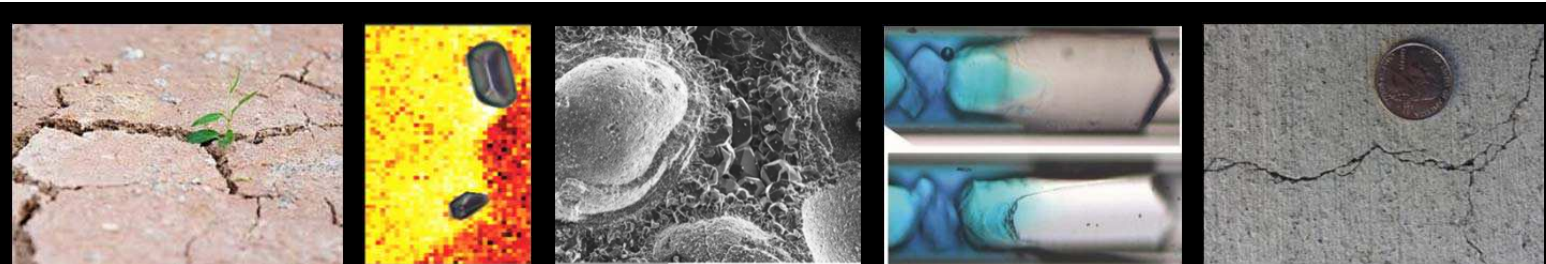
Ces sels massifs forment parfois une géométrie porale particulière (à plusieurs échelles), ou des micropores entourent et limitent un volume plus important. Soit deux cristaux entourent et piègent un macro-volume de solution (Fig. 21h, q), soit des creux à la surface des cristaux sont connectés avec l'extérieur via des microfractures (Fig. 47a-e). Ces systèmes en condition de séchage peuvent constituer des systèmes capillaires puissants, ou la solution capillarisée peut être amenée sous des pressions négatives. La solution est alors sous tension, et non seulement peut exercer une traction mécanique contre les parois (deuxième hypothèse de l'expérience de la figure 50), mais les équilibres chimiques sont déplacés de façon significative. Loubster, 2013, mesure des variations de porosité dans une roche soumise à des cycles d'imbibition –séchage, sans sel, qui pourraient être le résultat de la capillarité seule. Ce type de travaux est très rare, probablement parce qu'ils prennent du temps, et l'effet de la capillarité (en fait de la tension capillaire) n'est pas tellement pris en compte dans l'altération des roches poreuses en conditions de séchage. L'objectif de la seconde partie de ce travail est justement d'explorer ces effets de tension capillaire, toujours en utilisant la même approche expérimentale, afin de discuter de leur importance et de leur couplage avec la pression de cristallisation.



DEUXIEME PARTIE



EFFETS DE LA TENSION CAPILLAIRE



I INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la tension capillaire, et aux effets mécaniques et chimiques qu'elle peut engendrer si elle est induite dans un macro-volume de solution. On y présente deux séries d'expériences. Une première, directement inspirés des travaux de Bouzid et al., (2011a), utilise des microtubes en verre (les mêmes que dans la première partie de ce manuscrit), ou des sels sont cristallisés de façon à obtenir une géométrie favorable à la tension capillaire, où un macro-volume de solution est entouré par des micropores formés par les sels. Dans une deuxième série d'expériences, on mesure les effets mécaniques de la tension engendrée dans des inclusions fluide, qui sont des cavités micrométriques fermées présentes dans les minéraux, ici un quartz. Pour cela, on utilise la spectroscopie Raman dont le signal est sensible à l'état de contrainte du quartz. On verra qu'un liquide sous tension est capable d'exercer une contrainte sur la minéral hôte, aboutissant à des déformations mesurables et à l'apparition de fractures.

Dans l'introduction, on montre comment il est possible d'induire de la tension capillaire dans un macro-volume de solution, et dans quel état thermodynamique se trouve ce macro-volume. Ensuite, une première partie rappelle les lois physiques de la capillarité et leurs conséquences thermodynamiques, et enfin les résultats sont présentés en deux parties.

1.1. Effets de la tension capillaire

Selon l'équation de Young Laplace, l'eau capillaire peut atteindre des pressions négatives dans les pores inférieurs au micromètre. A cette échelle, l'eau peut exercer une traction mécanique contre la matrice solide qui la contienne. Cet effet est connu dans les milieux granulaires pour être responsable de la compaction des grains (Physique des châteaux de sable, e. g. Fraysse et al., 1999). Lorsqu'un sable saturé en eau sèche, l'eau interstitielle permet d'abord la cohésion entre les grains, puis à mesure de l'évaporation, les ponts capillaires nanométriques attirent les grains entre eux. La compaction est reconnue responsable de l'apparition de fracture dans les sables (Chavdarian and Summer, 2011) et des « mud cracks » polygonaux dans les argiles (e. g. Weinberger, 1999). Dans les roches et matériaux continus, non granulaires, l'effet mécanique de la tension en période de séchage peut être évoqué, par exemple pour expliquer certaines fractures dans le béton des tunnels (Ansell, 2010), mais n'est pas très reconnu. Cependant, à l'échelle microscopique, il a été démontré expérimentalement que les ponts capillaires étaient capable de déformer une matrice molle mais cohésive (Bouzid et al., 2011b). Aussi, Tas et al., (2003) ont observé qu'une eau sous tension dans un nanotube (wafer de silicium) était capable de déformer la matrice rigide de silicium.

La pression est une variable d'état thermodynamique, et contrôle donc les équilibres chimiques, au même titre que la température. C'est lorsque la tension capillaire atteint des valeurs suffisantes que cet effet devient significatif. Nous verrons les ordres de grandeur dans ce chapitre.

Les effets mécaniques et géochimiques de la tension capillaire pourraient donc jouer un rôle dans l'évolution de la structure des milieux poreux exposés à l'air sec, naturellement (sols et roches) ou artificiellement (tunnels, stockage de CO₂, etc...). Elle peut déformer ou fracturer la roche, et affecter le budget géochimique (par exemple en perturbant les réactions de dissolution – précipitation). Cependant, ces effets capillaires, surtout géochimiques, ne sont pas tellement pris en compte, car ils ne concernent que la microporosité (pores nanométriques). A cette échelle, la solubilité est également contrôlée par la taille de pore (voir section 2.2 de la première partie), et ce sont essentiellement la taille des pores et leur répartition qui sont prises en compte pour prédire l'évolution du budget géochimique.

La capillarité est surtout connue pour contrôler la répartition des fluides dans les milieux insaturés, dont les mouvements sont contrôlés par les gradients de pression liquide. Un gradient de pression (ou potentiel matriciel) existe entre l'eau en rétention capillaire (immobile) et l'eau de circulation (mobile) qui est apporté ponctuellement.

1.2. Tension capillaire dans un macro-volume et métastabilité

****Transmission***

La tension capillaire à première vue ne concernerait que les micropores. Seulement, dans les milieux poreux hétérogènes (Fig. 51), il existe un moyen de transmettre cette tension à un macro-volume. Imaginons un milieu poreux hétérogène en contexte d'évaporation (Fig. 51a). Au fur et à mesure que le front d'évaporation recule, des poches de solution persistent car entourées de pores plus fins, ou la capillarité empêche l'évaporation. En plus d'empêcher l'évaporation, les petits ménisques contrôlent la pression dans tout le volume confiné, qui devient négative si ces ménisques sont nanométriques. Dans les milieux poreux, ce phénomène est connue comme responsable de l'effet « bouteille d'encre » : lors de l'évaporation, le milieu poreux se vidange brutalement en-dessous d'une certaine humidité. Un autre cas de transmission de la tension capillaire dans un macro-volume existe : dans les grands arbres, la tension capillaire permet l'ascension de la sève brute des racines vers les feuilles. La tension est générée au niveau de ménisques nanométriques situés au niveau des stomates, et transmise dans le xylème, à l'intérieur duquel des pores de ponctuation nanométriques font le relais du tirage capillaire. Le gradient de pression entre les interfaces nanométriques et les racines est le moteur de l'ascension de la sève brute (e. g. Zimmerman, 1983).

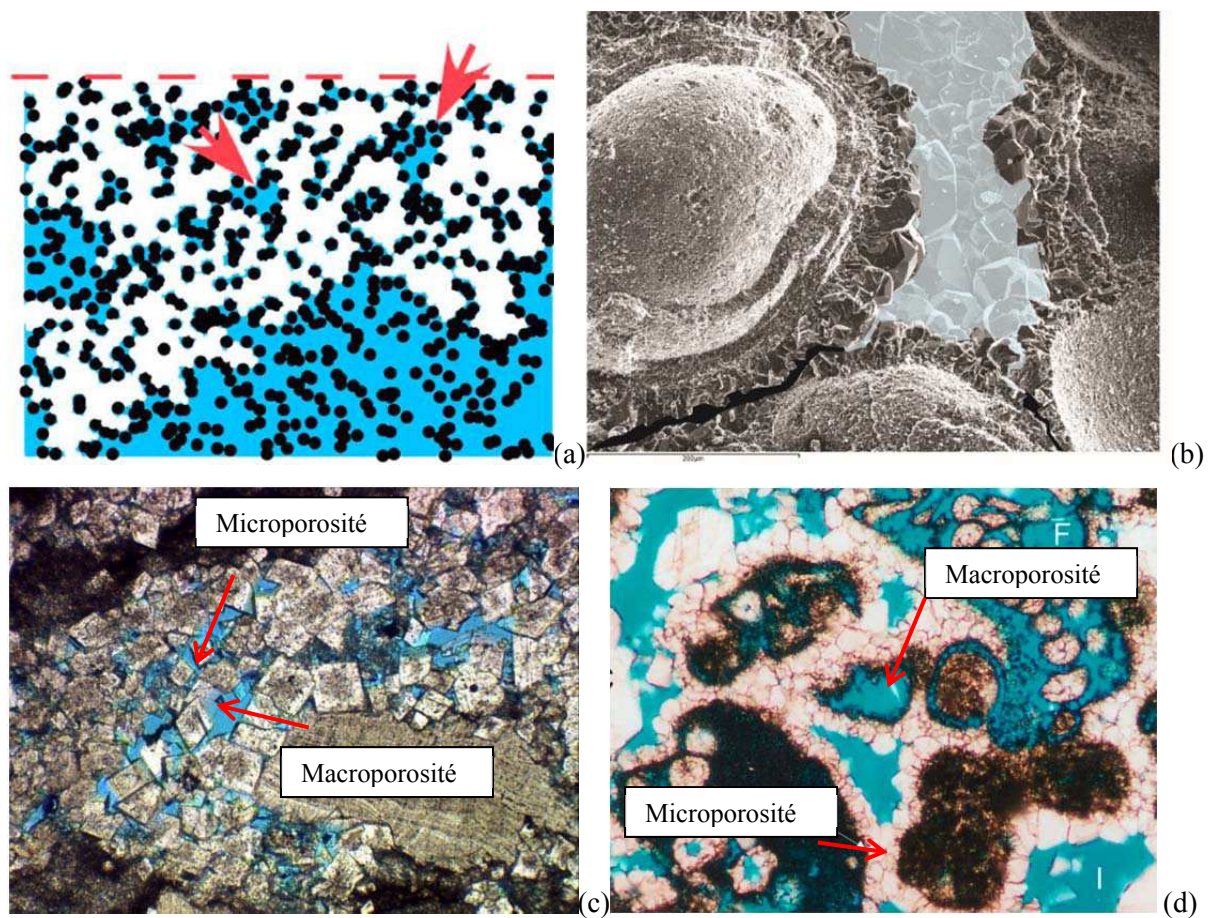


Figure 51 : Géométrie en bouteille d'encre favorable à la tension capillaire dans un macro-volume : macropores connectés entre eux par des micropores. (a) Schéma du front d'évaporation dans un milieu poreux. L'eau est en bleu, et les vides en blanc. Les flèches rouges montrent les poches de liquide qui ne s'évaporent pas, car entourées de pores plus fins. D'après Scherer, 2004. (b) Photo au MEB d'un calcaire oolitique. Au centre, un macropore (surligné en bleu) est entouré de micropores (surlignés en noir). D'après <http://hebergement.u-psud.fr>. (c-d) Exemples de roches à porosité hétérogène. (c) Photo au microscope optique d'un calcaire dolomitique. La porosité, colorée en bleu, est secondaire et en bleu. (d) Photo au microscope optique d'un calcaire (c-d) d'après pwwcarbonategeoscience.com/gallery

*Métastabilité

Dans ces conditions, l'eau est étirée dans l'espace nanométrique et le macro-volume. Le volume molaire de l'eau augmente avec la tension (e.g. Mercury et al., 2003), de façon quasi linéaire (Fig. 52). Par exemple, dans un pore de 1 mm^3 entouré de micropores contenant de l'eau sous une tension capillaire de 100 MPa, le volume augmente de 5%.

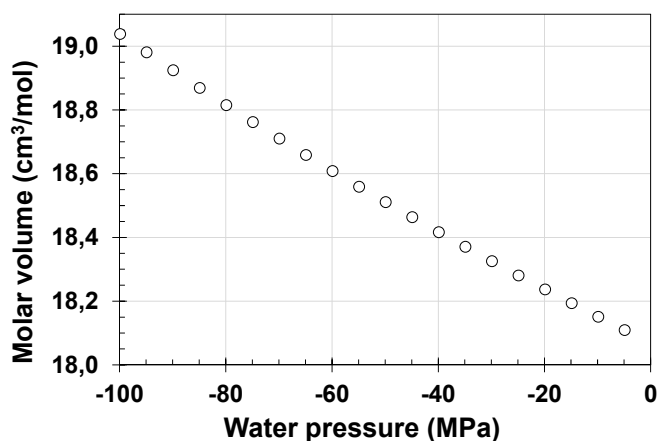


Figure 52 : Volume molaire de l'eau liquide pour les pressions négatives prédit par extrapolation de l'équation d'état IAPWS-95 (Wagner and Pruss, 2002).

L'eau sous tension est métastable vis-à-vis de sa vapeur, elle est dite surchauffée comme l'est une eau liquide au-delà de 100°C à 1 bar. Une bulle de vapeur peut donc nucléer à tout moment pour que le système retourne à son état le plus stable. Le maintien de cet état métastable (où le retard à la nucléation) est dû à l'énergie d'activation nécessaire pour fabriquer l'interface liquide vapeur. Le rapport entre le coût de cette énergie de surface avec le gain en énergie obtenu lors du retour à l'état stable permet de calculer le rayon critique que la bulle doit atteindre pour que sa croissance soit spontanée. Dans les systèmes capillaires, l'espace nanométrique a une épaisseur proche de ce rayon critique, ce qui inhibe la nucléation, c'est dans le macro-volume que la ou les bulles nucléent.

L'eau ou la solution peut supporter des tensions élevées, jusqu'à ce qu'elle perde son adhésion à une surface (nucléation hétérogène) ou sa cohésion intermoléculaire (nucléation homogène, ou cavitation), (Imre et al., 1998 ; Kiselev and Ely, 2001). La nucléation homogène reflète la tension maximale, au-delà de laquelle l'eau perd sa cohésion, qui est représentée par la spinodale cinétique dans le diagramme de phase de l'eau (Fig. 53). Au-delà, la spinodale thermodynamique reflète la limite théorique au-delà de laquelle le liquide étiré n'est plus stable mécaniquement (Fig. 53). Au-dessus (dans le champ de surchauffe), à une tension donnée, le temps pendant lequel l'eau reste sous tension, et dépend du degré de surchauffe, mais aussi de la présence de sites de nucléation potentiels (impuretés, rugosité,...) qui abaissent l'énergie d'activation nécessaire (nucléation hétérogène).

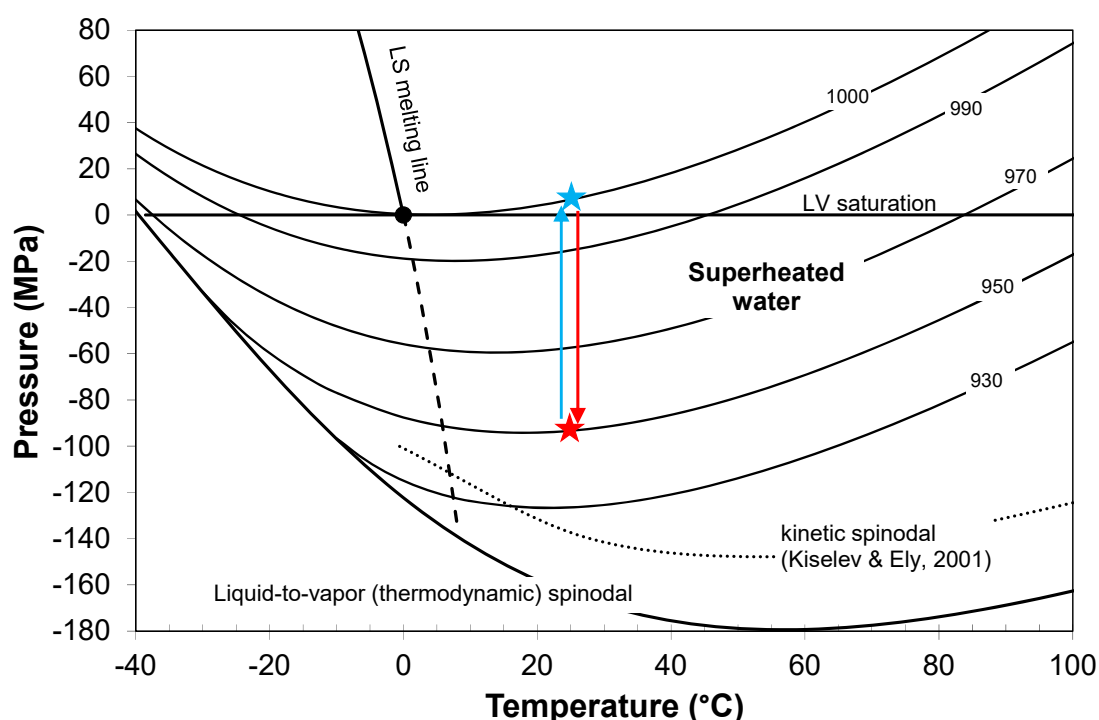


Figure 53 : Diagramme de phases pression température de l'eau, calculé avec l'équation d'état IAPWS 95 (Wagner et Pruss, 2002) étendu au domaine de surchauffé, délimité par la spinodale. Sur chaque isochore est indiqué la masse volumique de l'eau (en g/L). Les isochores sont extrapolés dans le domaine surchauffé. Le trajet en rouge représente la mise en tension de l'eau capillaire, et le trajet en bleu le retour à pression de vapeur saturante lors de la nucléation.

Le diagramme de phase de l'eau pure étendu au domaine de surchauffé (Fig. 53) permet de se représenter, dans le champ pression température, les trajets thermodynamiques d'une eau capillaire. Quand l'eau est soumise à une tension, elle est amenée sous la courbe liquide vapeur (flèche rouge, à 25°C), et son volume augmente. Les isochores permettent de se rendre compte de cette augmentation de volume (ou diminution de densité). Selon l'équation d'état de l'eau pure (Wagner and Pruss, 2002), la densité de l'eau diminue de 0.997 à 0.963 quand la pression décroît de la saturation (31.7 mbar) à -70 MPa, ce qui correspond à une augmentation de volume molaire de $0.64 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Au bout d'un certain temps, la vapeur nucléée et le système retourne à son état le plus stable, soit de la vapeur, soit un assemblage liquide vapeur, et dans ce cas, l'eau retourne sur la courbe de saturation, dans des conditions de vapeur saturante (flèche bleue). En système ouvert, le mélange biphasique n'est pas garanti car l'eau au contact de l'air sec s'évapore pour retrouver l'équilibre, contrairement aux systèmes fermés.

II. PHYSIQUE ET THERMODYNAMIQUE CAPILLAIRE

1 Physique de la capillarité : Young- Laplace, Young-Dupré et Kelvin

1.1. Equilibre mécanique de Young Dupré – notion de tension de surface

Dans un milieu poreux, les forces de gravité sont négligeables devant les forces interfaciales si le diamètre des pores ne dépasse pas 2 à 3 mm (longueur capillaire). Si deux fluides se partagent l'espace poral, les forces d'adhésion permettent au fluide mouillant de s'étaler sur le substrat solide en chassant l'autre, induisant une courbure de l'interface. Dans les milieux poreux de surface, le liquide mouillant est essentiellement l'eau, et la phase non mouillante est l'air. L'angle de mouillage traduit l'équilibre entre les forces d'adhésion entre la matrice poreuse et l'eau, et les forces de cohésion de l'eau qui s'y opposent. En d'autres termes, l'angle de mouillage traduit l'importance relative des tensions entre les trois interfaces liquide, vapeur, et solide. Cet équilibre mécanique est exprimé par la loi de Young Dupré (Fig. 54), qui relie les tensions de surface γ_{LV} (liquide vapeur), γ_{SL} (liquide solide), et γ_{SV} (solide vapeur). L'équation est dans la figure 54.

L'angle de contact va dépendre du degré d'hydrophobicité de la surface, entre 0° pour une surface parfaitement mouillante, jusqu'à 180° pour une surface parfaitement hydrophobe (Fig. 54).

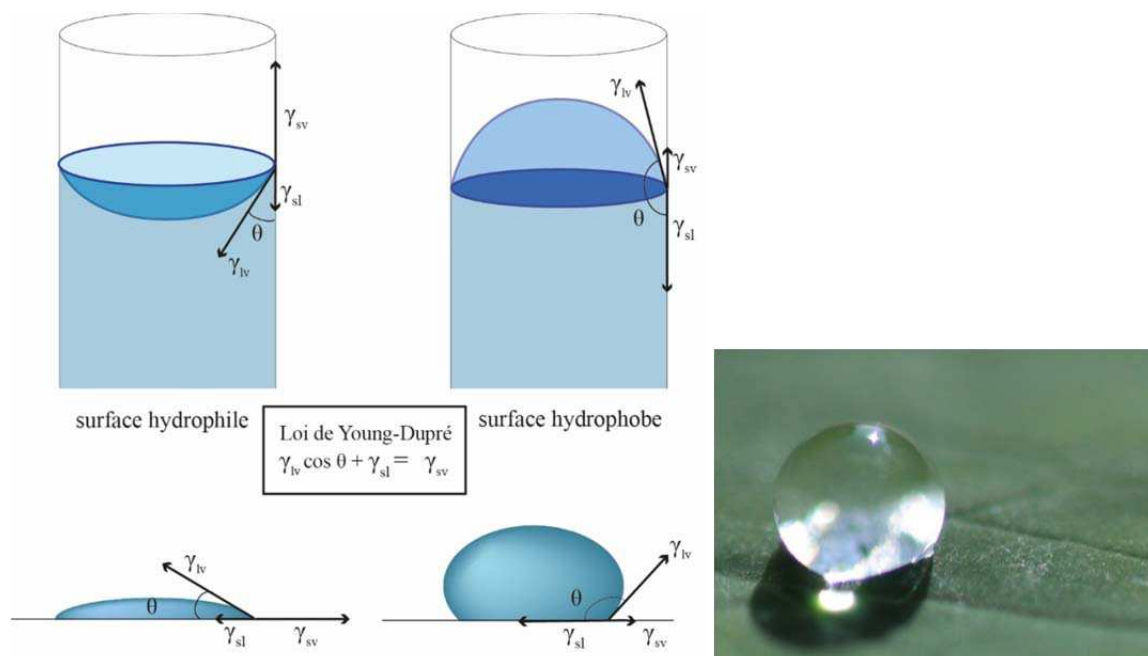


Figure 54 : Equilibre de Young Dupré dans un capillaire et dans une goutte d'eau : l'angle de mouillage traduit la capacité de la surface solide à être recouverte par l'eau : de 0° pour les surfaces parfaitement mouillantes à 180° pour les surfaces parfaitement hydrophobes. A droite, goutte de rosée sur une feuille végétale – angle de contact supérieur à 90° .

**Origine des forces de tension interfaciale, concept d'énergie de surface*

Dans un liquide condensé, les molécules s'attirent mutuellement par des forces de type Van der Waals qui assurent ainsi la cohésion. Tout liquide présente une interface avec un autre fluide immiscible ou une matière solide. Les molécules transportées vers l'interface se retrouvent dans un état mécaniquement instable et cherchent à établir des liaisons dans toutes les directions. Leur « surplus » d'énergie, qui traduit l'inégalité d'interaction et donc l'immiscibilité entre les deux phases, est exprimé par la tension de surface γ . Cette valeur intensive γ ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) est l'énergie dE nécessaire à la création d'une unité de surface dA , selon $dE = \gamma dA$. Les fluides évoluent naturellement pour minimiser la création d'interface, ce qui conduit à la formation des gouttes ou d'un ménisque sphérique dans un pore cylindrique, quand la gravité est négligeable.

La nature particulièrement cohésive de l'eau, due aux liaisons hydrogène, lui confère une forte tension de surface avec l'air ($\gamma_{\text{eau-air}} = 72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ à 20°C contre $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ pour l'huile et $22 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ pour l'éthanol). La présence de sels peut augmenter la cohésivité de l'eau : par exemple, une solution saturée en NaCl a une tension de surface avec l'air de $82 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Elle forme un angle de contact 60° sur une surface hydrophile, ce qui est le résultat de la plus forte cohésivité de l'eau et/ou une moins forte adhésion

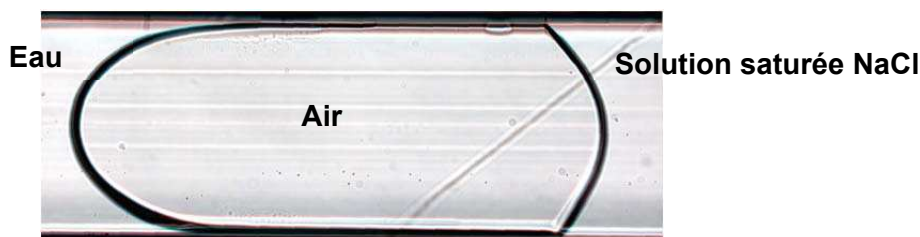


Figure 55 : Angles de contact entre l'air et l'eau pure (proche de 0°), et entre l'air et une solution saturée en NaCl (proche de 60°).

1.2. Equilibre mécanique de Young Laplace

Par rapport à une surface d'eau plane où les pressions liquide et atmosphérique sont égales, la courbure de l'interface entre l'eau capillaire et l'air sec modifie l'équilibre mécanique entre les deux phases. La relation de Young – Laplace exprime la différence de pression P_c à travers une interface entre deux fluides liée à sa courbure :

$$P_c = - \gamma_{LV} \frac{dA}{dV} \quad (19)$$

avec γ_{LV} la tension interfaciale liquide-air. Un déplacement du ménisque le long de la paroi implique une variation de volume du liquide dV et une variation de la surface liquide-air dA .

Si ρ le rayon de courbure d'un ménisque sphérique (Fig. 56), alors

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{\rho} \quad (20)$$

Si ρ_1 et ρ_2 sont les rayons de courbure principaux, comme dans un tube à section rectangulaire (Fig. 56) :

$$\frac{dA}{dV} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \quad (21)$$

Par convention, le rayon de courbure d'un ménisque concave vers l'atmosphère est négatif, comme la différence de pression. Dans les gouttes où la surface est convexe, le rayon de courbure est positif et la pression de liquide est supérieure à la pression atmosphérique.

Le liquide n'est jamais parfaitement mouillant, en combinant Laplace et Young Dupré, la pression capillaire P_c dans un tube cylindrique de rayon r :

$$P_c = - \frac{2 \gamma_{LV} \cos \theta}{r} \quad (22)$$

avec θ l'angle de mouillage et r le rayon du pore.

Dans un tube à base rectangulaire de côtés a_1 et a_2 , où les angles de mouillage sont de θ_1 et θ_2 :

$$P_c = \frac{2 \gamma_{LV} \cos \theta_1}{a_1} + \frac{2 \gamma_{LV} \cos \theta_2}{a_2} \quad (23)$$

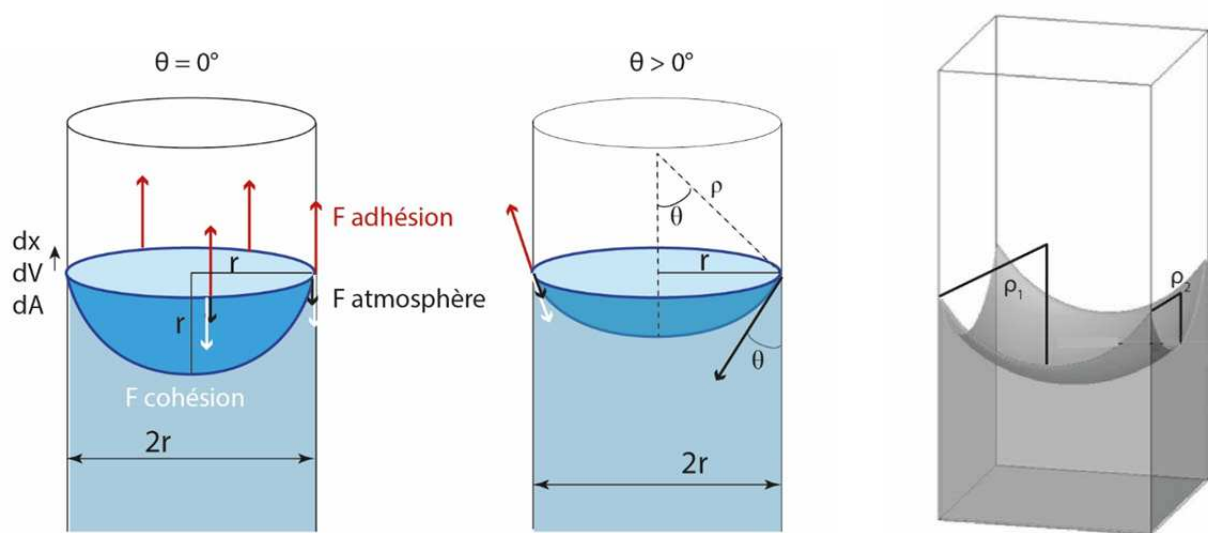


Figure 56: Equilibre de Young-Laplace et Young Dupré dans trois cas : dans un tube cylindrique où le liquide est parfaitement mouillant, dans un tube cylindrique où le liquide est moins mouillant, et dans un tube à base rectangulaire.

Lorsque le liquide est confiné dans des pores très fins (inférieur au μm), le rayon de courbure est tel que la dépression capillaire est supérieure à la pression atmosphérique. Le liquide est alors sous tension.

1.3. Equilibre chimique de Kelvin – force motrice de la capillarité

L'eau au contact de l'air insaturé vis-à-vis de sa vapeur est en déséquilibre chimique avec cette vapeur. En dessous de la pression de vapeur saturante (correspondant à 100% d'humidité relative = 33 mbars à 20°C), le potentiel chimique de la vapeur est inférieur à celui de l'eau liquide.

Pour rétablir l'équilibre, l'eau libre s'évapore jusqu'à saturer l'atmosphère. Dans un pore, si l'eau peut adhérer à la surface, la courbure du ménisque permet d'abaisser le potentiel chimique de l'eau, en abaissant sa pression. La relation de Gibbs Duhem exprime la variation de potentiel chimique $d\mu$ en fonction de la variation de pression dp :

$$d\mu = v \cdot dp \quad (24)$$

Avec v le volume molaire En intégrant, pour l'eau :

$$\mu_{\text{eau}}(P) = \mu_{\text{eau}}(P_0) + \int_{P_0}^P v_{\text{eau}} \cdot dp \quad (25)$$

Si l'eau se comporte comme un gaz parfait, on retrouve l'expression de Kelvin:

$$\mu_{eau}(P) = \mu_{eau}(P_0) + RT \ln \frac{Pv}{Pv_0} \quad (26)$$

Un liquide de pression P inférieure à la pression atmosphérique, présentant une interface concave avec l'air, sera donc en équilibre chimique avec une atmosphère plus sèche, de pression de vapeur P_v , P_{v0} étant la pression de vapeur saturante à pression atmosphérique pour une surface plane.

Si on considère le volume molaire d'eau constante, en combinant avec l'équation de Young Laplace (Eq. 20) un ménisque de rayon de courbure ρ sera en équilibre avec une atmosphère d'humidité relative RH tel que :

$$RT \ln(RH) = v_{eau} \frac{2\gamma}{\rho} \quad (27)$$

Dans une solution salée, les électrolytes diminuent le potentiel chimique de l'eau, qui est alors à équilibre avec un air plus sec que l'eau pure. Par exemple, une solution saturée en NaCl à interface plane, libre, est en équilibre avec un air à 75% d'humidité relative. L'équilibre de Kelvin combiné avec l'équation de Young Laplace donne l'humidité relative (RH) à l'équilibre avec une eau capillaire :

$$RT \ln(RH) = v_{eau} \frac{2\gamma}{\rho} + RT \ln a_w \quad (28)$$

avec a_w l'activité de l'eau en présence de sel.

Le diagramme Fig. 57 montre la pression de l'eau et l'humidité relative à l'équilibre en fonction de la courbure du ménisque, pour l'eau pure et une solution saturée en NaCl.

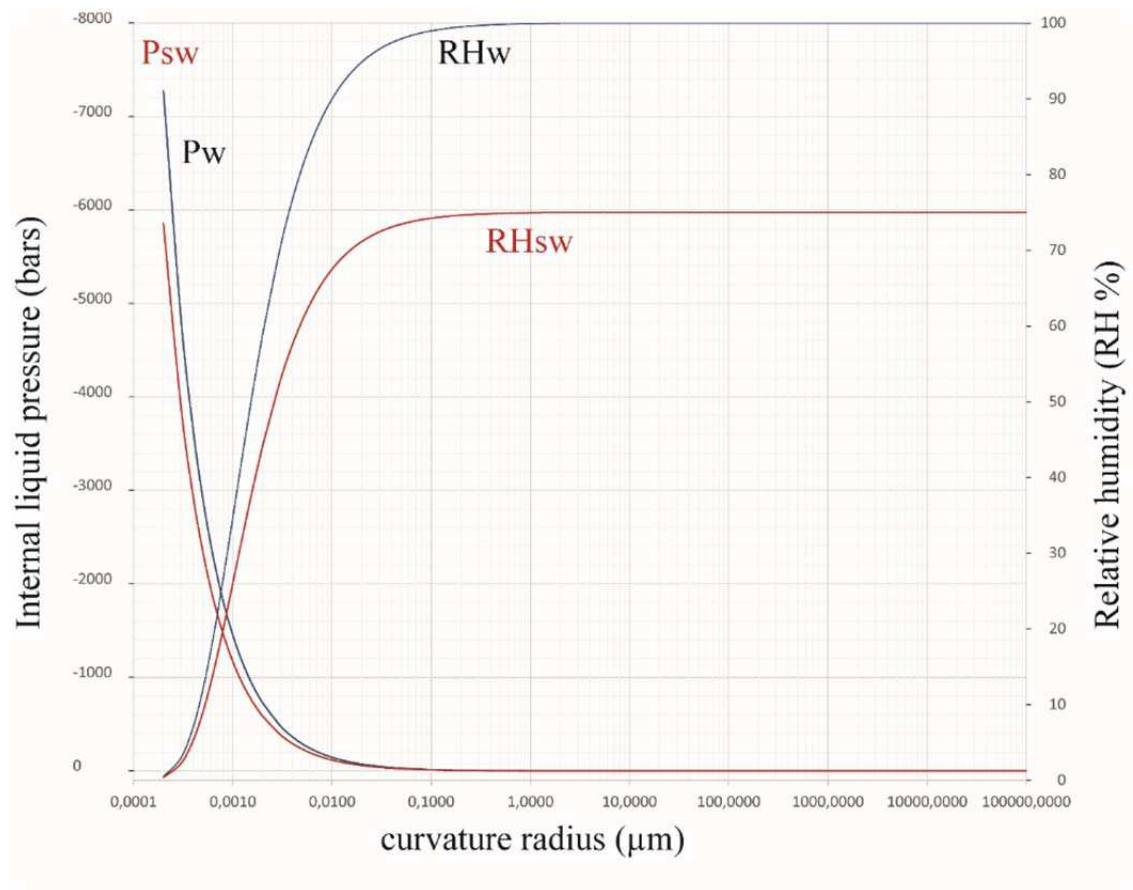


Figure 57 : Pression de l'eau et l'humidité relative à l'équilibre en fonction de la courbure du ménisque (μm), pour l'eau pure (indice w) et une solution saturée en NaCl (indice sw).

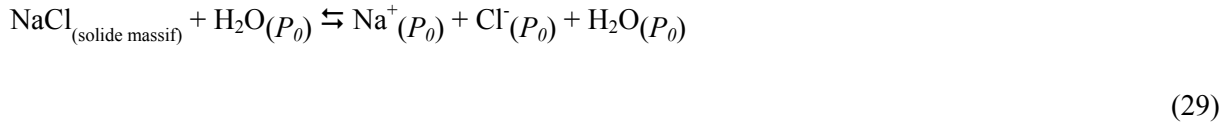
2. Thermodynamique capillaire

2.1. Equilibres solide –eau sous tension

2.1.1. Conditions anisobares

Lorsque l'eau est amenée sous tension capillaire, la variation de pression ne concerne que cette eau, et pas les autres phases préexistantes (Mercury and Tardy 1997a, b, 2001; Mercury et al., 2003, 2004). Dans cette condition, dite anisobare, seules les propriétés thermodynamiques de l'eau et des solutés changent, et donc leur potentiel chimique (Mercury et al., 2003, 2004; Lassin et al., 2005, 2016; Pettenati et al., 2008; Bouzid et al., 2011a-b, Pedretti et al., 2015). Le calcul du nouvel équilibre entre la solution et le cristal ne prend en compte que les variations de propriétés du liquide.

Si on considère l'équilibre de dissolution de la halite, à pression atmosphérique (P_0):

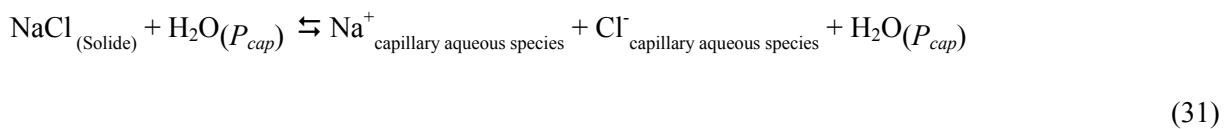


L'état d'équilibre est caractérisé par le produit de solubilité K_0 , qui dépend de l'énergie libre réactionnelle de Gibbs.

$$\ln K_0 = \frac{-\Delta_R G^\circ}{RT} = \ln(\text{Na}^+)(\text{Cl}^-) \quad (30)$$

avec (Na^+) and (Cl^-) les activités des ions.

L'énergie libre réactionnelle de Gibbs ($\Delta_R G^\circ$) et le produit de solubilité (K_0) de la halite dépendent de la pression et de la température ainsi que des paramètres intrinsèques au cristal. A température et composition constantes, la pression de liquide diminue pour atteindre une nouvelle valeur P_{cap} , alors que la phase solide reste à sa pression initiale. La nouvelle équation s'écrit



caractérisée par une nouvelle constante d'équilibre K et une énergie libre réactionnelle de Gibbs, $\Delta_R G$:

$$\Delta_R G = \sum_{products} \Delta_f G_{P,T} - \sum_{reactants} \Delta_f G_{P,T} = \Delta_f G_{Na^+} + \Delta_f G_{Cl^-} - \Delta_f G_{NaCl\ solid}$$
(32)

La pression capillaire change l'énergie libre de Gibbs pour chaque phase, selon:

$$\Delta_f G = \Delta_f G^0 + \int_{P_0}^{P_{cap}} d\Delta_f G$$
(33)

La différentielle $d\Delta_R G$ de l'énergie réactionnelle s'écrit:

$$d\Delta_R G = (d\Delta_f G_{Na^+} + d\Delta_f G_{Cl^-}) - d\Delta_f G_{massive\ NaCl}$$
(34)

Le solide garde ses propriétés initiales (volume et pression):

$$d\Delta_f G_{massive\ NaCl} = 0$$
(35)

alors que les solutés sont sensibles à la pression de l'eau:

$$d\Delta_f G_{ions} = V_{ions} dP$$
(36)

La variation d'énergie de réaction de Gibbs en réponse à la variation de pression de liquide devient :

$$\int_{P_0}^{P_{cap}} d\Delta_R G = \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Na^+} dP + \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Cl^-} dP$$
(37)

Donc, à mesure que la pression devient de plus en plus négative, l'énergie libre de Gibbs des solutés varie. La solubilité est modifiée, et en combinant avec l'équation (30):

$$d\ln K = d\left(\frac{-\Delta_R G}{RT}\right)$$
(38)

En combinant les équations (37) et (38), le produit de solubilité change et devient K_P :

$$\ln \frac{K_P}{K_0} = - \frac{\int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Na^+} dP + \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Cl^-} dP}{RT} \quad (39)$$

Si on considère la solubilité S (racine carrée du produit de solubilité):

$$\ln \frac{S_P}{S_0} = - \frac{\int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Na^+} dP + \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Cl^-} dP}{2RT} \quad (40)$$

Le calcul montre une augmentation de solubilité de la halite dans une solution capillaire, en condition anisobare (Fig. 58).

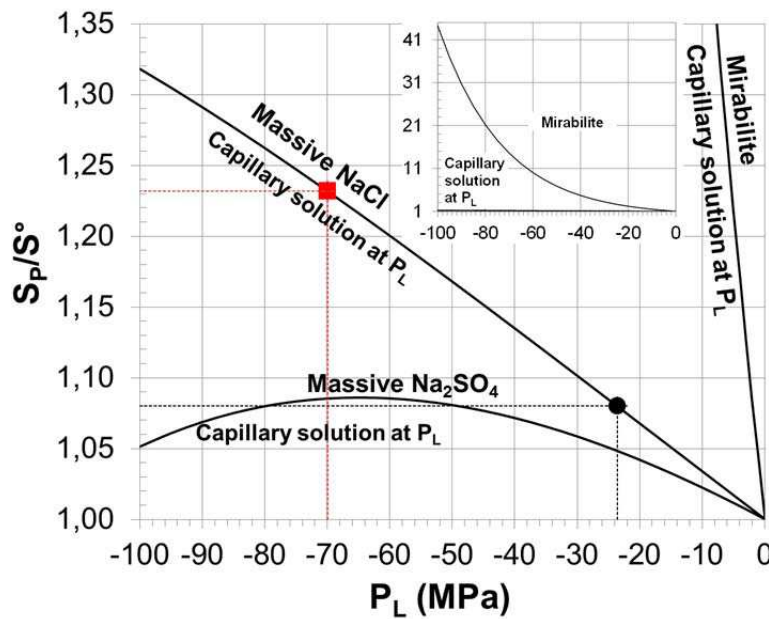


Figure 58 : Changement de solubilité en fonction de la tension de la solution en condition anisobare. La halite (NaCl) est plus sensible à la tension que la thénardite (Na_2SO_4), et la mirabilite ($Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$) est beaucoup plus sensible à la tension que la halite et la thénardite (encart en haut à droite). Le point noir et le carré rouge sont relatifs aux expériences présentées en section III-1.

Les variations de volume molaire ionique en fonction de la pression (pour une solution idéale) viennent de Tanger and Helgeson (1988), l'effet de la pression sur l'activité étant négligeable (Lassin et al., 2005). Le volume de Na^+ est toujours négatif et diminue de $-1.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 0.1 MPa (25°C) vers $-7.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à -100 MPa. Si on augmente la tension, l'énergie libre de Gibbs augmente ($d\Delta_f G_{Na^+} = +385 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$). A l'inverse, le volume de Cl^- est toujours positif, et décroît faiblement de $17.77 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 0.1 MPa vers $17.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à -100 MPa ($d\Delta_f G_{Cl^-} = -1754 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les réactions des

ions à la tension de l'eau sont opposés, mais l'effet des chlorures l'emporte et le résultat est une augmentation de la solubilité (Fig. 58) : de 0.1 à -100 MPa, la solubilité augmente de 32%.

Si on prend le cas du système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, les ions SO_4^{2-} ont toujours un volume positif, qui décroît de $13.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 0.1 MPa vers $5.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à -100 MPa ($d\Delta_r G \text{ SO}_4^{2-} = -1018 \text{ J}$). Comme pour la halite, la solubilité de la thénardite (Na_2SO_4) augmente avec la tension en condition anisobare, mais de façon moins importante, et qui s'atténue quand la tension devient importante (Fig. 58). De 0.1 à -100 MPa, $\Delta_r G$ diminue de $248 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la thénardite, qui augmente sa solubilité de 5%. Cette augmentation atteint un maximum (9 % at -65 MPa) puis décroît, l'augmentation de la solubilité de la thénardite est donc limitée dans les systèmes capillaires.

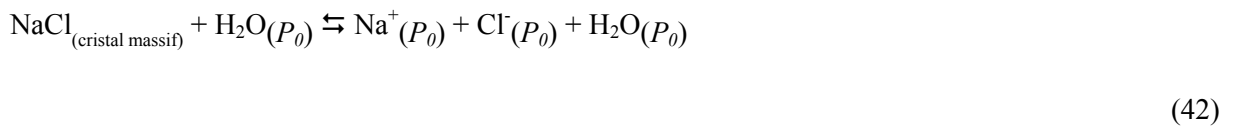
La solubilité de la mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 - 10 \text{ H}_2\text{O}$) est beaucoup plus sensible à la tension (Fig. 58) car la réaction de dissolution implique les propriétés volumiques de l'eau (c'est un minéral hydraté). L'augmentation de solubilité donne :

$$\ln \frac{S_P}{S_0} = - \frac{2 \cdot \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{\text{Na}^+} dP + \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{\text{SO}_4^{2-}} dP + 10 \cdot \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{\text{H}_2\text{O}} dP}{2RT} \quad (41)$$

De 0.1 to -100 MPa, le $\Delta_r G$ de la réaction diminue de $18.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui correspond à une augmentation de solubilité de 4400% (Fig. 58, encart).

2.1.2. Condition isobare

Si les cristaux nucléent à partir d'une solution aqueuse amenée sous tension, on considère que le solide aura la même pression (négative) que le liquide : on est alors en condition isobare. Dans ce cas, l'équilibre solide – liquide sera affecté différemment qu'en condition anisobare. Si on considère l'équilibre entre un cristal de halite à l'équilibre avec une solution à pression atmosphérique (P_0):

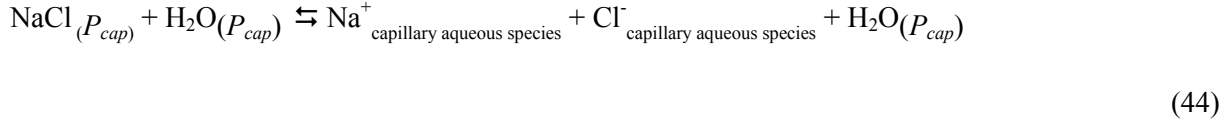


L'état d'équilibre est caractérisé par le produit de solubilité à pression atmosphérique K_0 , associé à l'énergie libre de Gibbs de réaction $\Delta_r G^0$ selon:

$$\ln K_0 = \frac{-\Delta_r G^0}{RT} = \ln(\text{Na}^+)(\text{Cl}^-) \quad (43)$$

avec (Na⁺) and (Cl⁻) l'activité des ions.

$\Delta_R G^0$ et K_0 dépendent de plusieurs paramètres, comme la pression, la température, et la composition, ainsi que des paramètres inhérents au cristal. A température et composition constantes, la pression du liquide et du cristal diminuent pour atteindre la valeur P_{cap} . La nouvelle équation s'écrit :



Caractérisée par une nouvelle constant d'équilibre K and une énergie de Gibbs de réaction $\Delta_R G$:

$$\Delta_R G = \sum_{\text{products}} \Delta_f G_{P,T} - \sum_{\text{reactants}} \Delta_f G_{P,T} = \Delta_f G_{\text{Na}^+} + \Delta_f G_{\text{Cl}^-} - \Delta_f G_{\text{halite}} \quad (45)$$

La tension capillaire change l'énergie libre de chaque phase, selon:

$$\Delta_f G = \Delta_f G^0 + \int_{P_0}^{P_{cap}} d\Delta_f G \quad (46)$$

La variation $d\Delta_R G$ s'écrit

$$d\Delta_R G = (d\Delta_f G_{\text{Na}^+} + d\Delta_f G_{\text{Cl}^-}) - d\Delta_f G_{\text{halite}} \quad (47)$$

Pour le solide:

$$d\Delta_f G_{\text{halite}} = V_{\text{halite}} dP \quad (48)$$

Et les solutés, sensibles à la pression de l'eau:

$$d\Delta_f G_{\text{ions}} = V_{\text{ions}} dP \quad (49)$$

L'énergie réactionnelle de Gibbs en réponse à la dépression devient:

$$\int_{P_0}^{P_{cap}} d\Delta_R G = \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Na^+} dP + \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Cl^-} dP - \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{cristal} dP \quad (50)$$

La solubilité varie selon

$$d \ln K = d \left(\frac{-\Delta_R G}{RT} \right) \quad (51)$$

En combinant les équations (50) et (51), le nouveau produit de solubilité K_P devient :

$$\ln \frac{K_P}{K_0} = - \frac{\int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Na^+} dP + \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{Cl^-} dP - \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{cristal} dP}{RT} \quad (52)$$

Le diagramme de la figure 59 montre l'effet de la tension sur la solubilité du NaCl en condition isobare et anisobare. En condition anisobare, l'augmentation de la solubilité est liée à la différence de pression entre le liquide et le cristal, comme lorsque le liquide est sous pression. S'il n'y a pas de cristal en solution, la tension diminue la solubilité de la solution. La tension du liquide favorise la cristallisation de la phase solide, parce que celle-ci diminue la densité du système. On retrouve le même phénomène avec la glace : la tension favorise le gel, le volume molaire de la glace étant supérieur à celui de l'eau liquide.

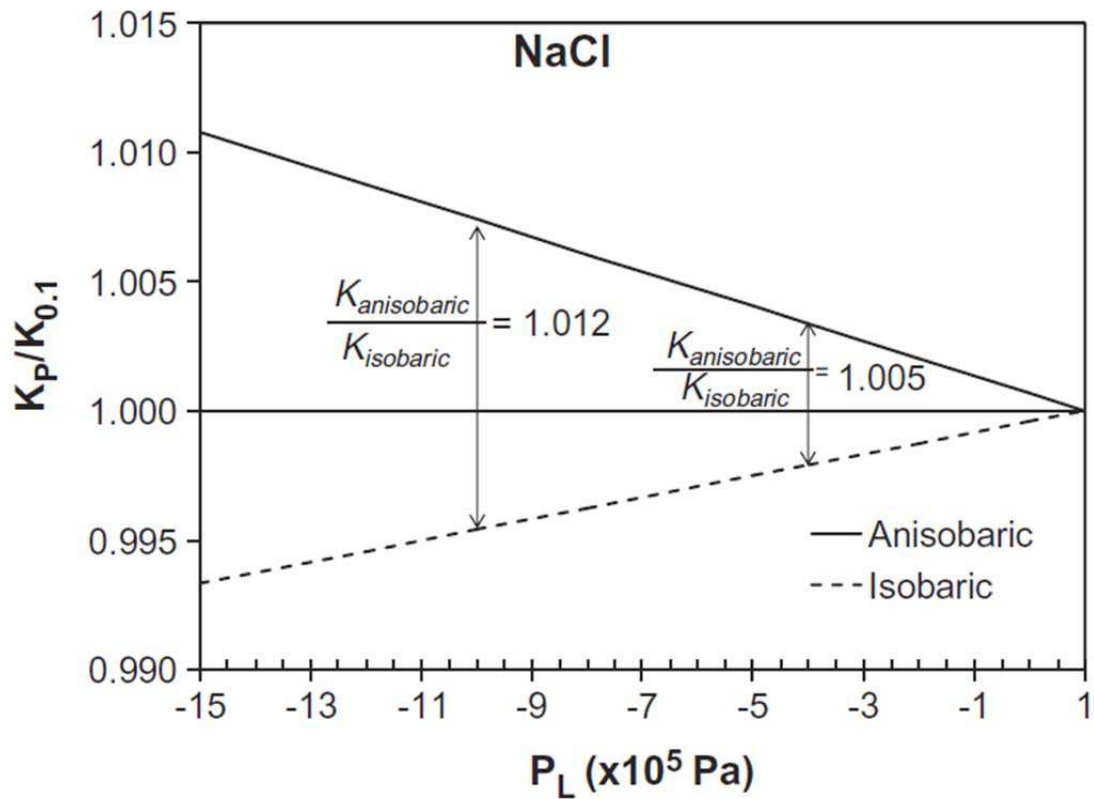
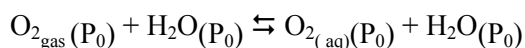


Figure 59 : Variation de la solubilité de la halite (NaCl) en fonction de la tension de liquide, en condition isobare et anisobare, en termes de rapport des produits de solubilité entre l'état de tension et à pression atmosphérique. D'après Bouzid et al., 2011a

2.2. Equilibres gaz – eau sous tension

La pression d'une bulle de gaz ne peut jamais être négative. Comme ce n'est pas une phase condensée, il n'y a pas de cohésion et les molécules exercent une pression positive, zéro (le vide) étant la limite (e. g. Imre et al., 1998). Si une bulle de gaz se trouve dans une solution, et en supposant que la pression liquide puisse diminuer, seules les propriétés thermodynamiques du liquide changent. Dans ce cas, le système est en condition anisobare, et le nouvel équilibre doit donc prendre en compte uniquement les variations de propriétés du liquide.

Si on considère l'équation de dissolution de l'oxygène dans l'eau, à pression atmosphérique (P_0)



(53)

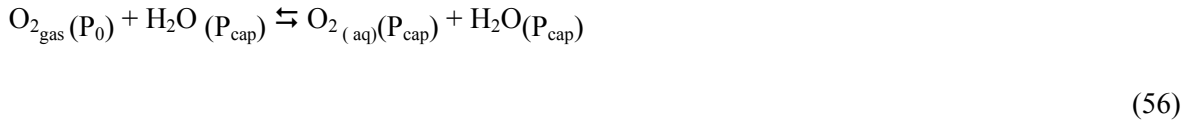
L'état d'équilibre est caractérisé par la constante de Henry K_H selon:

$$K_H = \frac{(O_2)}{p_{O_2}} \quad (54)$$

(O_2) est l'activité de l'oxygène dissout, p_{O_2} correspond à la pression partielle de l'oxygène dans la phase gazeuse en contact avec la solution aqueuse. K_H et l'énergie réactionnelle de Gibbs sont reliées selon:

$$\ln K_H = \frac{-\Delta_R G^\circ}{RT} \quad (55)$$

A pression totale et température constantes, la pression de liquide diminue jusqu'à une nouvelle valeur tandis que le gaz reste à sa pression initiale. Le nouvel équilibre s'écrit :



caractérisé par une nouvelle constante $K_H(P_{cap})$ et une nouvelle énergie réactionnelle de Gibbs $\Delta_R G$:

$$\Delta_R G = \sum_{products} \Delta_f G_{P,T} - \sum_{reactants} \Delta_f G_{P,T} = \Delta_f G_{dissolved\ gas} - \Delta_f G_{gas} \quad (57)$$

Lorsque la pression de liquide diminue, l'énergie libre de chaque phase change, comme suit:

$$\Delta_f G = \Delta_f G^0 + \int_{P_0}^{P_{cap}} d\Delta_f G \quad (58)$$

En réponse à la baisse de pression du liquide, la variation $d\Delta_R G$ d'énergie réactionnelle de Gibbs s'écrit:

$$d\Delta_R G = d\Delta_f G_{O_{2(aq)}} - d\Delta_f G_{O_{2(g)}} \quad (59)$$

Si on considère l'équilibre à l'interface liquide – air, les gaz gardent la même pression partielle, contrôlée par le réservoir infini (l'atmosphère). On a :

$$d\Delta_f G_{gas} = 0 \quad (60)$$

Seuls les solutés (et l'eau) sont sensibles à la baisse de pression, donc:

$$d\Delta_f G_{dissolved\ gas} = V_{dissolved\ gas} dP \quad (61)$$

La variation d'énergie réactionnelle de Gibbs, en réponse à la baisse de pression, devient:

$$\int_{P_0}^{P_{cap}} d\Delta_R G = \int_{P_0}^{P_{cap}} V_{dissolved\ gas} dP \quad (62)$$

L'énergie réactionnelle de Gibbs varie alors que la pression devient de plus en plus négative, et la solubilité des gaz change (dans un système ouvert). En combinant les équations 55 et 62, on a:

$$\ln \frac{K_H(P_{cap})}{K_H(P_0)} = - \frac{\int_{P_0}^{P_{cap}} V_{dissolved\ gas} dP}{RT} \quad (63)$$

Le volume des gaz dissous est généralement positif, et peut augmenter ou diminuer avec la baisse de pression (Mercury et al., 2003). Le calcul montre que pour la plupart des gaz courants, la solubilité augmente avec la baisse de pression, surtout les gaz les plus lourds (Fig. 60).

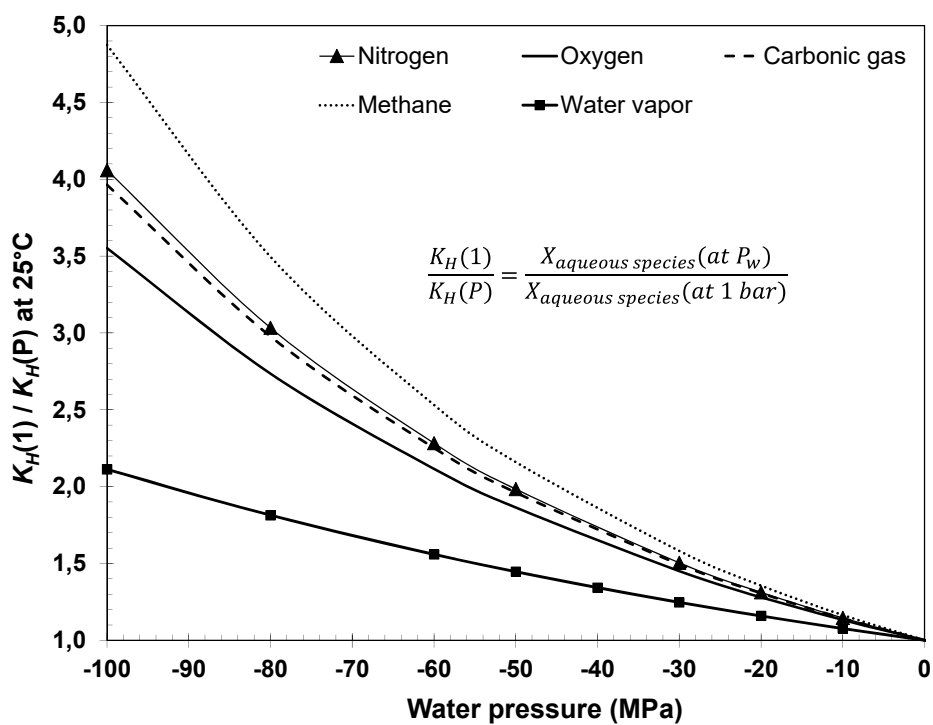


Figure 60 : Rapport des constantes de Henry en fonction de la tension de l'eau par rapport à l'eau à pression atmosphérique, pour les gaz les plus courants. Il exprime directement le rapport des solubilités en termes d'activité. D'après Mercury et al., 2004

III. APPROCHE EXPERIMENTALE

Dans une première partie (III-1. Systèmes capillaires) on présente des expériences où l'on reproduit des systèmes capillaires favorables à la génération de tension dans un macro-volume de solution. Pour cela, des sels sont précipités dans des capillaires, de façon à obtenir une géométrie favorable, et on observe les effets mécaniques et chimiques de la tension. Ces résultats ont été soumis à *geochimica cosmochimica acta*, sous forme de deux articles « frères ». Le premier traite des interactions entre les solides (les sels) et le liquide capillaire, et montre que non seulement il est possible effectivement de créer de la tension capillaire dans un macro-volume, mais que cet état (métastable) pouvait durer suffisamment longtemps pour avoir un effet significatif sur le système. Le deuxième article concerne les interactions entre les gaz et le liquide capillaire, et montre qu'il est possible de réinduire l'état de tension métastable après la nucléation de vapeur : la capillarité augmente ainsi encore son temps de vie.

Dans une deuxième partie (III-2. Tension de l'eau dans un macro-volume fermé), on utilise des inclusions fluide qui sont des cavités micrométriques présentes dans les minéraux (ici du quartz). Grâce à des cycles de température, l'eau dans ces cavités peut être amenée à des états importants de tension et de surchauffe, pendant un temps significatif (de plusieurs heures à plusieurs mois). Avec la spectrométrie Raman, il est possible de mesurer les états de contrainte du quartz hôte lorsque le liquide dans l'inclusion est sous tension. Les résultats montrent que l'eau sous tension est capable d'exercer une contrainte sur le quartz hôte, aboutissant à des déformations, et des ruptures à plus long terme.

1. Système capillaires

1.1. Matériel et méthode

1.1.1 Principe de la méthode

Le principe est de construire un système poreux favorable à la mise en place de la tension capillaire dans un macro-volume, en s'inspirant de Bouzid et al., 2011b. Un tel système est construit dans un microtube en verre, dans lequel du sel précipite (NaCl , Na_2SO_4) à partir d'une solution salée qui s'évapore. Si ces sels cristallisent de façon à ce qu'ils piègent la solution, on obtient une géométrie particulière, en « bouteille d'encre » favorable à la tension capillaire (Fig. 61), c'est-à-dire un macro-volume (qui représente le macropore) entouré et limité par des espaces nanométriques (micropores). Ainsi, à partir d'un tube régulier et de dimension de l'ordre de la centaine de micromètres, on obtient un système poral hétérogène, que l'on appelle système à double bouchons. En effet, un film de solution persiste entre le bouchon de sel et la paroi, ce qui permet au macro-volume de solution piégé

de rester en contact avec l'atmosphère, uniquement via une interface nanométrique, annulaire, localisée autour des bouchons de sel. (Fig. 61b).

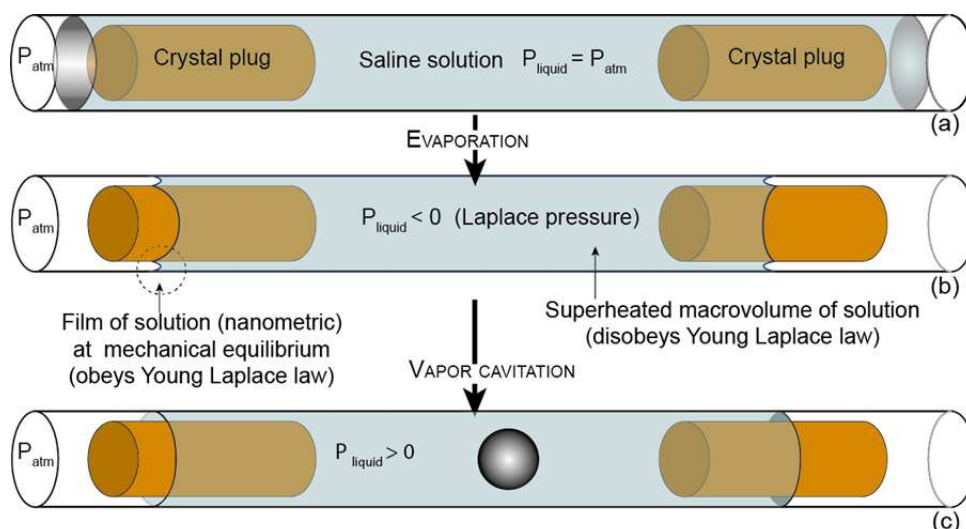


Figure 61 : Schéma de la mise en place d'un système capillaire. (a) à (b) La solution piégée est amenée sous tension capillaire et à l'état de surchauffe (c) La nucléation vapeur relaxe le système qui revient à son état le plus stable. Modifié d'après Bouzid et al., 2011b.

Comme démontré par Bouzid et al. (2011b), l'épaisseur de l'espace annulaire autour du sel peut atteindre des valeurs nanométriques. L'interface liquide air est nanométrique, et si les conditions d'humidité le permettent et si le ménisque peut se courber, la pression capillaire devient négative dans toute la solution. Le macro-volume de solution sous tension est surchauffé, jusqu'à la nucléation de la vapeur qui relaxe le système (Fig.61c).

1.1.2. Matériel: tubes capillaires et solution salée

Deux types de capillaire sont utilisés : des capillaires cylindriques de 200 μm de diamètre, et des capillaires à base carrée (200x200 μm et 400x400 μm). Ils sont remplis avec une solution salée (NaCl or Na_2SO_4), qui s'évapore sous des conditions d'humidité relative et de température contrôlées, dans une chambre climatique (HPP108, Memmert technology). Dans les conditions choisies, (48% RH, et 20°C), le taux d'évaporation est modéré (Desarnaud et al., 2014).

Les solutions aqueuses préparées sont proches de la saturation. La solution mère de NaCl a une molalité de 5.5 mol.L^{-1} (24.3 wt %), ce qui correspond à un rapport de 0.90 par rapport à la saturation. (6.15 mol.L^{-1} à 20°C). La solution de Na_2SO_4 a une molalité de 3.5 mol.L^{-1} (33.3 wt %), elle est sous-saturée vis-à-vis de la thenardite (rapport à la saturation de 0.64 à 20°C) et sursaturée vis-à-vis de la mirabilite (rapport à la saturation de 1.19 à 20°C).

1.1.3. Méthode

*NaCl

Dans les capillaires remplis avec une solution de NaCl, l'idée est d'atteindre un taux élevé de sursaturation au moment de la cristallisation de la halite. Ce taux peut atteindre facilement ~ 1.6 dans les microcapillaires (Desarnaud et al., 2014). La halite cristallise à cette concentration sous la forme d'un sablier, ou "hopper", (Sunagawa, 1999; Desarnaud et al., 2014), et grandit en prenant la forme d'un papillon (Fig. 62a-c) qui piège la solution. Pour atteindre ces taux de sursaturation, les capillaires, avant remplissage, sont traités au plasma pendant 15 minutes, et la solution est passée dans des filtres de $0.450\ \mu\text{m}$ (VWR® syringe filters) pour éviter les impuretés et microcristaux, et retarder la nucléation hétérogène.

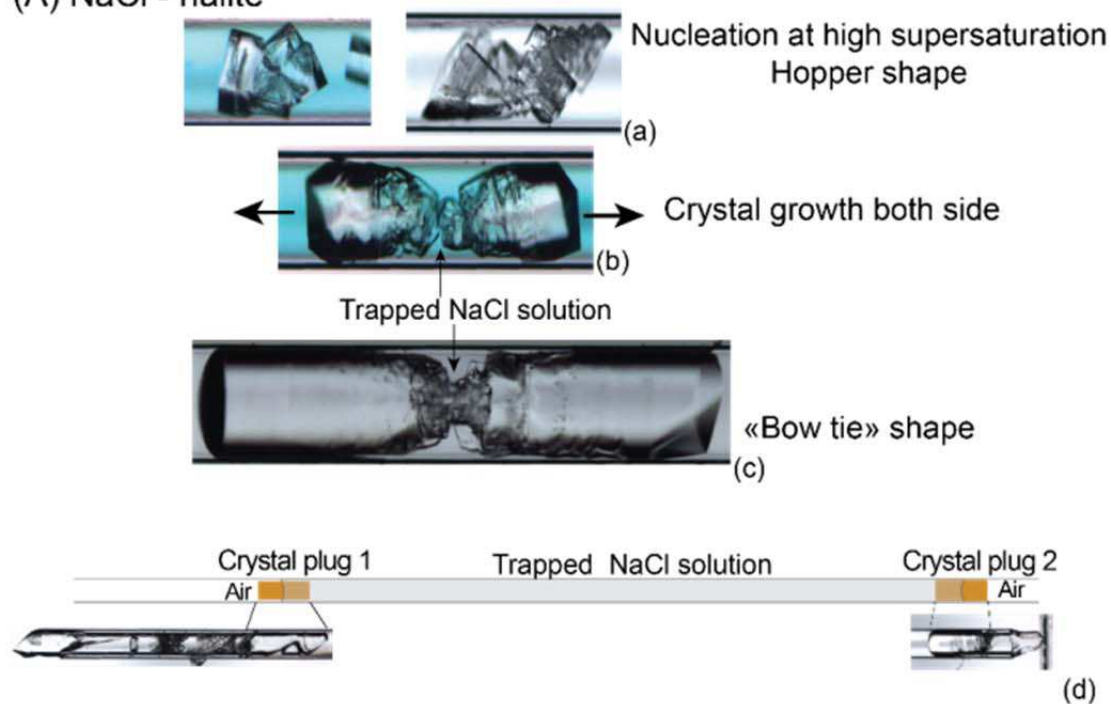
Pour piéger un volume plus large de solution entre deux cristaux de halite, et obtenir des systèmes comme en figure 62d, un autre protocole est utilisé. On laisse la solution s'évaporer jusqu'à atteindre un taux de sursaturation de 1.6, puis le tube est coupé de chaque côté, près de l'interface liquide – air (à $\sim 5\ \text{mm}$). Ceci provoque la cristallisation rapide d'un cristal aux deux extrémités du tube, piégeant un volume plus important de solution (5 à 60 mm de long) que dans les systèmes en papillon (Fig 62d).

* Na_2SO_4

Un protocole différent est utilisé avec les sels de Na_2SO_4 . On choisit les capillaires où la phase III dendritique (Fig. 62e) cristallise en premier. Elle disparaît au profit de nombreux cristaux de thenardite (Fig. 62f-g) qui coalescent (Fig. 62h) pour former des bouchons de sel (Fig. 62i). La formation de cristaux massifs est favorisée par l'utilisation d'une solution très concentrée (33.3% wt)

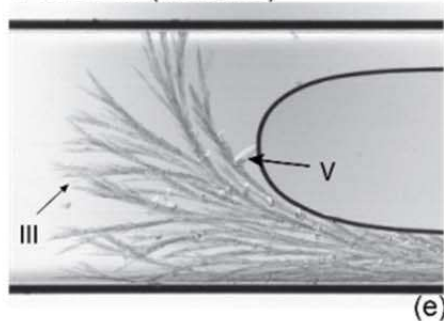
Ci-contre : Figure 62 - Séquences de cristallisation pour construire les systèmes à double bouchons. (A) Système papillon, halite. (a) La halite cristallise dans une solution sursaturée ($S = 1.6$). (b-c) La halite pousse en forme de papillon, qui piège la solution de NaCl. (d) Deux cristaux séparés qui piègent un volume plus important. (B) Système Na_2SO_4 . (e) La phase III dendritique cristallise, (f, g) se transforme en de nombreux cristaux de thenardite. (h) Thenardite massive dans un capillaire rectangulaire (à gauche) et dans un capillaire cylindrique (à droite). (i) Les cristaux forment des bouchons massifs qui piègent un volume plus ou moins important de solution

(A) NaCl - halite

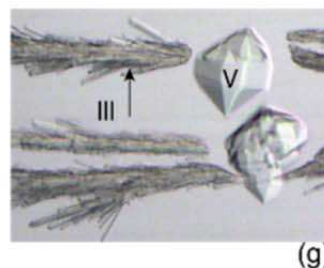


(B) Na_2SO_4

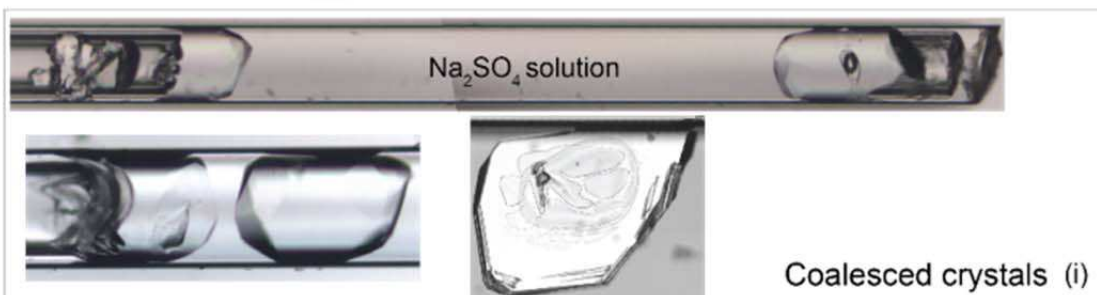
Phase III (instable)



Phase III to V



Phase V (stable thenardite)



Dans toutes ces expériences, une fois que le système voulu est obtenu, le suivi du ménisque est observé lorsqu'il atteint le côté extérieur de chaque bouchon de sel. Si de l'air pénètre dans la solution piégée, le système n'est pas considéré comme un système capillaire. Si l'air ne rentre pas, on considère que le ménisque est resté dans l'espace étroit (où il ne s'évapore pas, loi de Kelvin) entre le sel et la paroi du tube, et qu'il s'est mis à l'équilibre avec l'air sec, comme dans la figure 61b.

1. 2. Interaction sel - solution

1.2.1. Traction des bouchons de halite

Dans les deux premières expériences (Figs 63 and 64), deux cristaux de halite piègent un large volume de solution, dans un capillaire cylindrique de 200 μm de diamètre.

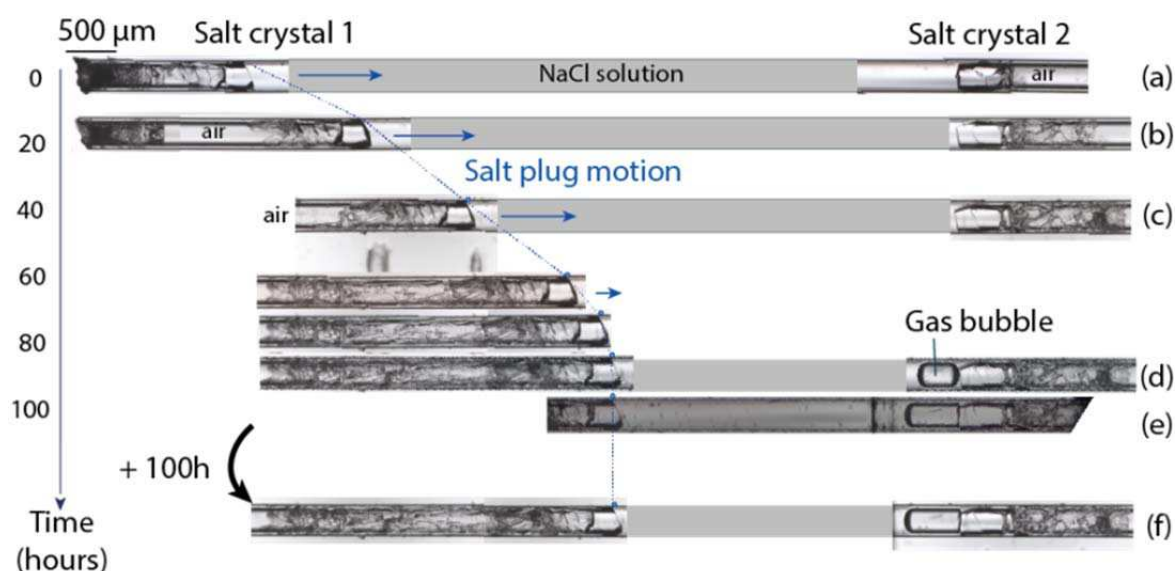


Figure. 63 : Mouvement des bouchons de halite vers l'intérieur du tube. Le cristal de gauche se déplace, et stoppe quand la bulle apparaît (à droite).

Dans ces deux expériences, les cristaux de sel se déplacent vers l'intérieur du tube pendant quelques jours, jusqu'à ce qu'une bulle de gaz apparaisse. Ce mouvement suggère une force de traction exercée par le liquide sur les bouchons de sel. Dans l'expérience de la figure 63, le cristal de gauche s'est déplacé de 3.3 mm en quatre jours (Fig. 63b, c). Dans l'expérience de la figure 64, les deux bouchons se déplacent pendant sept jours (Fig. 64A), celui de gauche de 3 mm, celui de droite de seulement 0.13 mm (Fig. 64A).

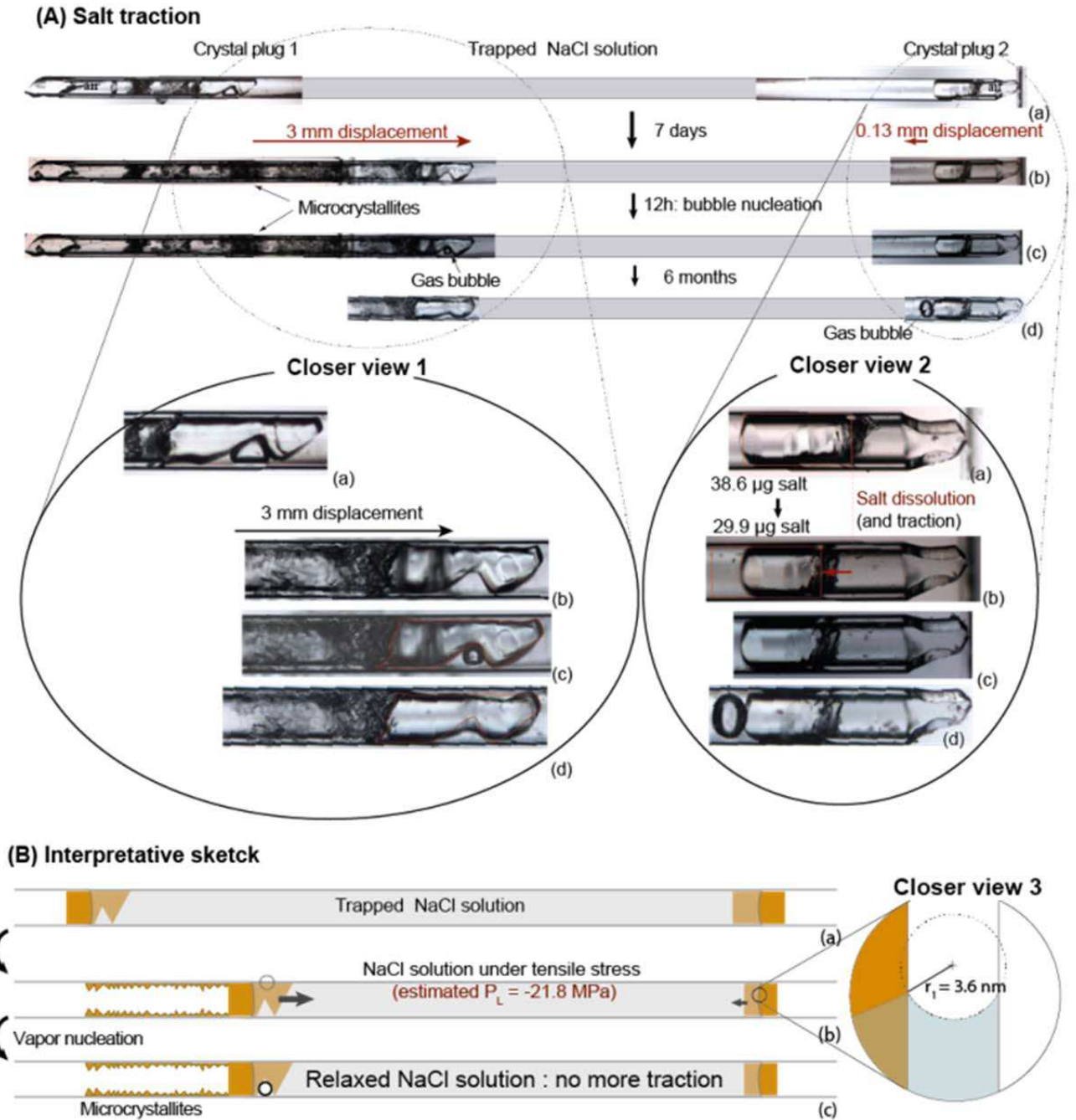


Figure 64 : Traction des bouchons de sel pendant sept jours jusqu'à la nucléation de vapeur, et dissolution du sel
 (A) Photo du capillaire et zoom (zoom 1 : cristal de gauche, et zoom 2, cristal de droite qui se dissout)
 (B) Schéma interprétatif (voir texte) et zoom sur le ménisque nanométrique, avec r_1 le rayon de courbure calculé dans la prochaine section.

1.2.2 Dissolution de halite

Dans l'expérience de la figure 64, le cristal de droite, qui a un peu bougé, est partiellement dissout (Fig. 64A, closer view 2). La géométrie simple du cristal et du capillaire nous permet de mesurer le volume de solution (0.32 mm^3) et la masse dissoute ($8.7 \text{ }\mu\text{g}$ de halite).

Dans les systèmes à NaCl en papillon, (Fig. 62A), il est très fréquent d'observer une dissolution importante de halite au contact de la solution, qui aboutit à la séparation du cristal en deux (Figs 65A et 66), accompagné d'un arrondissement de l'extérieur du cristal. Dans certains cas, une bulle de gaz apparaît rapidement (quelques jours), et dans ce cas on n'observe pas de dissolution (Fig. 65C). Dans de rares cas, il ne se passe jamais rien, en tout cas jusqu'à présent (Fig. 65B). Il est important de préciser que dans toutes les expériences, la dissolution de sel ou l'apparition d'une bulle de gaz apparaît toujours après que au moins un des deux côtés extérieurs du ou des deux cristaux soit en contact avec l'air.

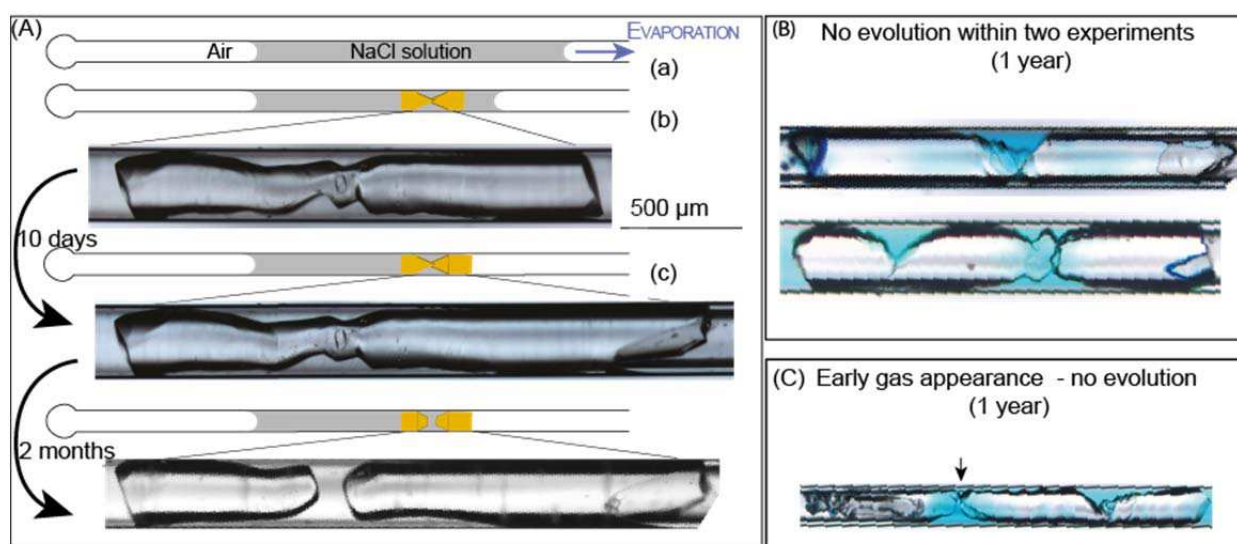


Figure 65 : Evolution des systèmes à NaCl type papillon (A) Dissolution de sel dans le volume piégé, après que le côté extérieur d'un cristal (à droite) soit sec – photos et schéma (a) Le cristal grandit dans la solution dans un capillaire à moitié fermé. (b) La solution s'évapore à droite et le côté droit du cristal devient sec, ce qui permet à un ménisque annulaire de se mettre en place autour du cristal. (c) Dissolution du sel dans le volume piégé (B) deux capillaires avec papillon dans lesquels il ne se passe rien. (C) Exemple d'expérience où une bulle apparaît rapidement, ici moins d'un jour après que le cristal devienne sec.

Le cristal de halite de la figure 66 peut être assimilé à un solide de révolution (Fig. 66a), ce qui permet d'estimer son volume et la masse perdue (étape b à c), ainsi que le volume de la solution. Si on considère que le sel dissous est un cube et que chaque côté du cristal est composé d'un cône tronqué et d'un hémisphère, alors $5.1.10^{-4} \text{ mm}^3$ ($1.1 \text{ }\mu\text{g}$) de halite s'est dissoute dans une solution de 13.10^{-3} mm^3 de volume, ce qui correspond à une augmentation de solubilité de 23%.

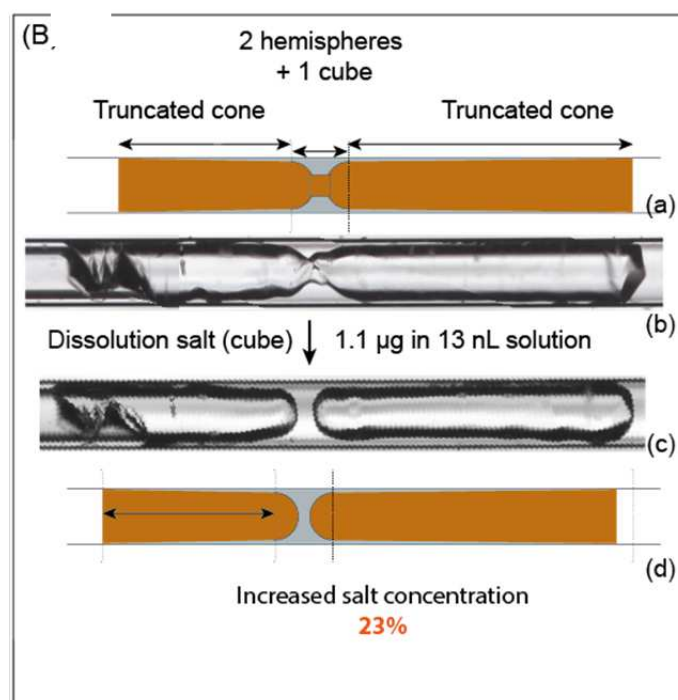


Figure 66 : Calcul de la dissolution de halite dans un système NaCl papillon, et augmentation de solubilité correspondante

1.2.3 Le cas de la thenardite (Na_2SO_4)

Dans les double bouchons construits avec Na_2SO_4 , nous n'observons jamais de dissolution du sel, et jamais de traction. Par contre, on observe, comme dans les systèmes à NaCl, l'apparition d'une bulle à un moment donné, entre un jour et quelques mois après que au moins un des deux cristaux soit sec à l'extérieur. La figure 67 montre un exemple de nucléation d'une bulle, loin de l'interface, au bout de deux mois après le séchage des deux bouchons de sel. Un zoom sur les deux cristaux de sel montre que la masse de ceux-ci ne varie pas.

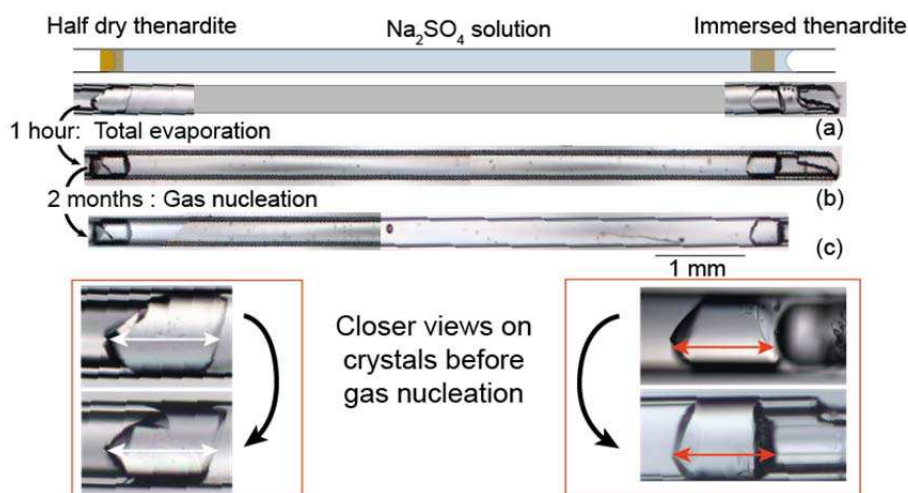


Figure 67 : Pas de variation de la masse de thénardite dans les double bouchons à Na_2SO_4 .

Dans deux systèmes à double bouchons à Na_2SO_4 , au moment critique où le sel s'assèche, des fractures sont apparues à la surface de la thénardite, et se sont propagées rapidement, en moins d'une minute (Fig. 68, étape b à c). Ces fractures sont initiées sur des discontinuités du cristal préexistantes, qui correspondent aux marques de coalescence.

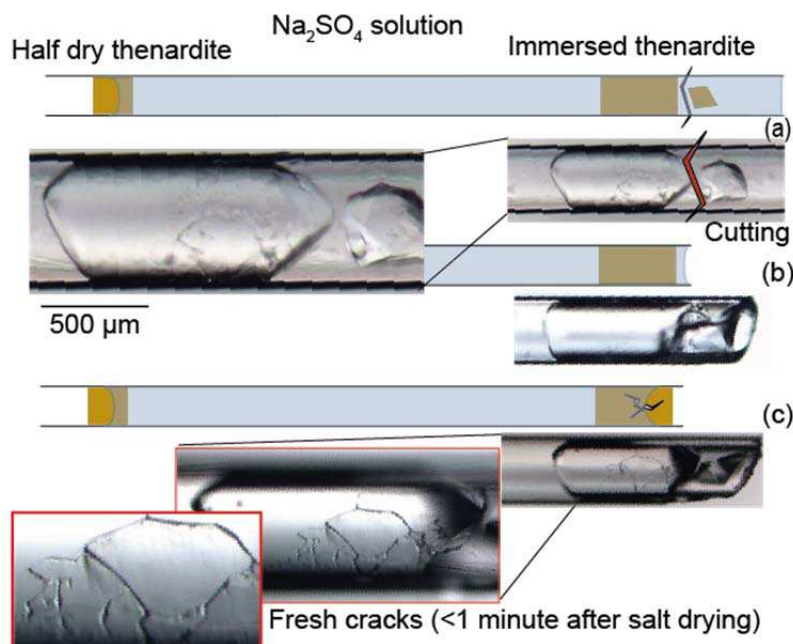


Figure 68 : Développement de fractures sur la thénardite observé juste au moment du séchage du cristal. (a) Le tube est coupé près de la partie extérieure du bouchon de thénardite de droite. (b) L'interface liquide – air recule et atteint le cristal qui devient sec. (c) Des fractures s'ouvrent immédiatement au niveau des discontinuités à la surface du cristal (zoom en c).

1.2.4. Interprétation

* *Tension capillaire*

Le mouvement des cristaux observé dans les premières expériences montre que le liquide piégé est sous tension avant que la bulle apparaisse. L'eau sous tension est surchauffée et la vapeur doit nucléer à un moment donné, ce qui explique l'apparition de la bulle (Figs 63d ; 64d ; 67c). La nucléation de vapeur relaxe la tension de l'eau, qui perd sa cohésion et qui ne peut plus exercer de traction. La halite se dissout en même temps que la traction des cristaux, confirmant l'état sous tension de la solution. En effet, le modèle thermodynamique décrit en section II-2.2 prédit une augmentation de la solubilité de halite dans une eau sous tension, en condition anisobare. (Fig. 58; Eq.40-41). Comme la température et la composition sont constantes (on n'observe pas d'évaporation), ces effets simultanés mécanique et chimique sont interprétés comme le résultat de la mise en tension dans le macro-volume par les forces capillaires générées par le ménisque nanométrique présent autour des bouchons de sel. Dans les systèmes papillon à NaCl, la dissolution est plus importante, et celle-ci est également interprétée comme un effet de la tension. Cette interprétation est supportée par le fait que la dissolution est toujours observée après que le côté extérieur d'un cristal (au moins) soit sec. A ce moment, un ménisque capillaire peut se mettre en place dans l'espace d'épaisseur nanométrique entre le bouchon de sel et la paroi du tube, et la tension qui y est générée est transmise dans tout le volume.

* *Estimation de la tension*

Une estimation de la tension peut être réalisée dans les expériences des figures 64 et 66, à partir de l'augmentation de concentration, en utilisant le modèle thermodynamique (Eqs 40-41). La géométrie simple de ces systèmes nous permet de calculer le nouveau rapport de solubilité de façon suffisamment précise. Dans l'expérience de la figure 64, 8.7 µg de halite est dissoute dans 0.32 mm³ de solution, correspondant à une augmentation de concentration de 7.4%. Si on considère que le système a atteint l'équilibre au moment de la mesure, cette augmentation de concentration correspond à l'augmentation de solubilité. La tension nécessaire (en contexte anisobare) est de 21.8 MPa, ce qui demande une courbure du ménisque liquide - air de 3.6 nm. L'épaisseur maximale de l'espace entre la paroi et le cristal est alors de 7.3 nm (Fig. 64B). Dans l'expérience de la figure 66 (papillon), 1.1 µg de halite sont dissouts dans 13.10⁻³ mm³ de solution, ce qui correspond à une augmentation de concentration de 23%, qui nécessite une tension de 69.8 MPa.

Concernant Na₂SO₄, on n'observe pas de dissolution de thénardite. Cependant, une bulle de gaz apparaît toujours au bout d'un certain temps dans la solution piégée, qui ne peut pas être interprétée comme une entrée d'air puisque la bulle apparaît loin de l'interface. Cette bulle est interprétée comme le résultat de la nucléation de la vapeur dans une solution surchauffée et sous tension. De plus, dans deux expériences, des fractures apparaissent rapidement à la surface d'un bouchon de sel lorsque

celui-ci devient sec, ce qui met en évidence une contrainte mécanique exercée par le liquide autour du cristal (Fig. 68). Quand l'interface liquide – air devient nanométrique, le film de solution dans l'espace restreint entre le cristal et la paroi devient capillaire, et exerce une traction mécanique qui ouvre les fractures préexistantes à la surface de la thénardite.

L'absence de dissolution peut être interprétée par la faible augmentation de solubilité de la thénardite en réponse à la tension (section 2.2.1), qui atteint un maximum de 9% à - 65 MPa (Fig. 58). Une cause supplémentaire pourrait être l'épaisseur du film de solution entre le cristal et la paroi, qui dépend de la surface du sel. En effet, on a vu dans le chapitre II que la surface de la thénardite était très irrégulière.

** Ré-équilibration*

Quand la vapeur nucléée, le système retourne à son état le plus stable, et on s'attend à ce que la solubilité revienne à sa valeur initiale. La solution après la nucléation de vapeur devrait être sursaturée vis à vis du sel, et on s'attend à une cristallisation à la surface des cristaux, en surcroissance. Si on considère la quantité de sel en excès et la surface du sel en contact avec la solution (ou le sel peut reprécipiter), l'épaisseur de la surcroissance est inférieur ou proche de la limite de résolution du microscope. Dans l'expérience de la figure 66, l'épaisseur attendue de surcroissance est au minimum de 0.5 μm (si le sel reprécipite sur toute la surface du solide), et au maximum de 7 μm (si le sel reprécipite seulement à la surface des deux hémisphères). Dans tous les cas, la masse reprécipitée n'est pas détectable: en figure 69C en bas à droite, la flèche noire indique un segment de 7 μm pour se rendre compte de la longueur.

L'inversion des conditions thermodynamique lors de la nucléation de vapeur est parfois visible (Fig. 69AB). Elle est matérialisée par le changement de forme extérieure des cristaux au contact de la solution. Le sel (ici la halite) recristallise sous sa forme d'équilibre (cubique).

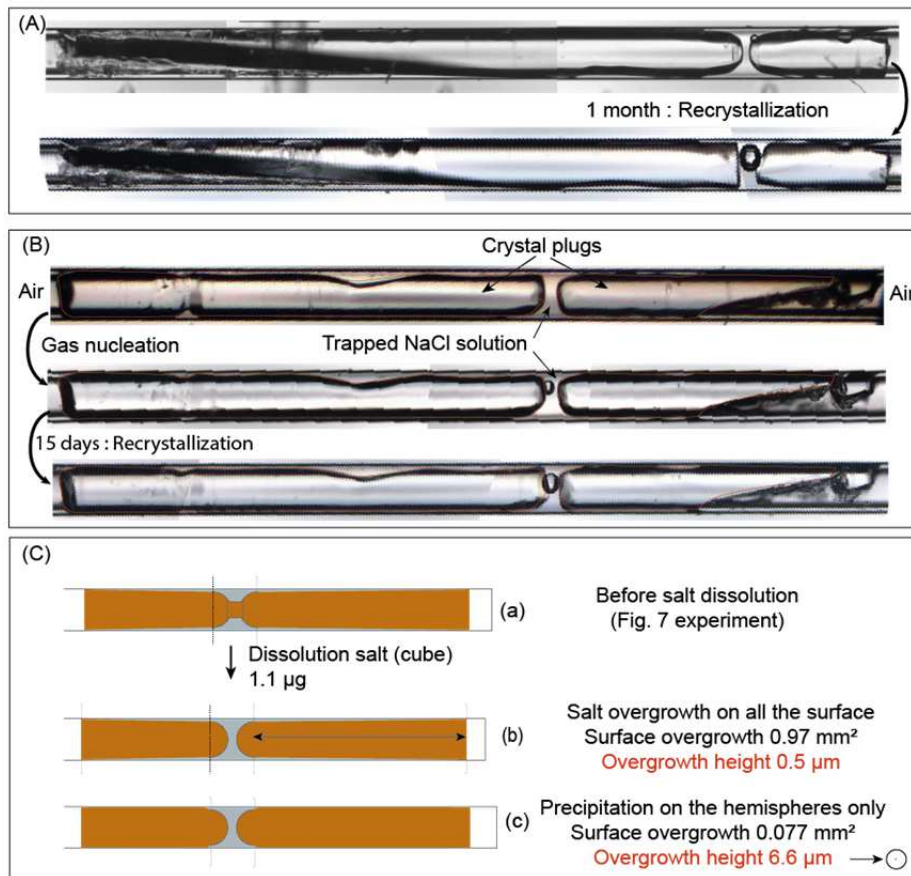


Figure 69 : Evolution de deux systèmes à NaCl type papillon après la nucléation de la bulle de vapeur. (A) La précipitation est marquée par le changement de forme extérieure des cristaux, qui devient cubique (B) le changement de forme extérieure est moins visible, mais on peut deviner une augmentation de volume du sel après la nucléation vapeur. (C) Deux estimations de l'épaisseur de surcroissance après nucléation de vapeur, dans le cas de l'expérience de la figure 66.

1.3. Interaction gaz – solution capillaire

1.3.1. Résultats

Quand la solution est en présence d'une bulle de gaz (par exemple issue de la nucléation vapeur), le gaz et le liquide sont supposés être à l'équilibre. En effet, l'eau ne peut pas être surchauffée si une interface liquide gaz est déjà créée, dont le rayon est supérieur au rayon de Kelvin. Cependant, la solution piégée est encore connectée à l'atmosphère sèche à travers l'interface liquide-air. Dans certaines expériences, nous observons la contraction de bulles de gaz dans la solution (Fig70b-c), ce qui montre qu'à température et humidité constantes, le système n'est pas à l'équilibre. Dans l'expérience de la figure 70 (système halite papillon), une bulle de vapeur a nucléé (Fig. 70b), témoignant de l'état de surchauffe préalable. Au bout d'un mois, en observant ce capillaire, on s'est aperçu contre toute attente que non seulement la bulle avait disparu, mais qu'en plus la halite s'était

dissoute et que les cristaux, une fois séparés, s'étaient rapprochés. (Le rapprochement est visible grâce à des marqueurs, qui sont ici des inclusions fluide dans la halite, très remarquables (Fig. 70c).

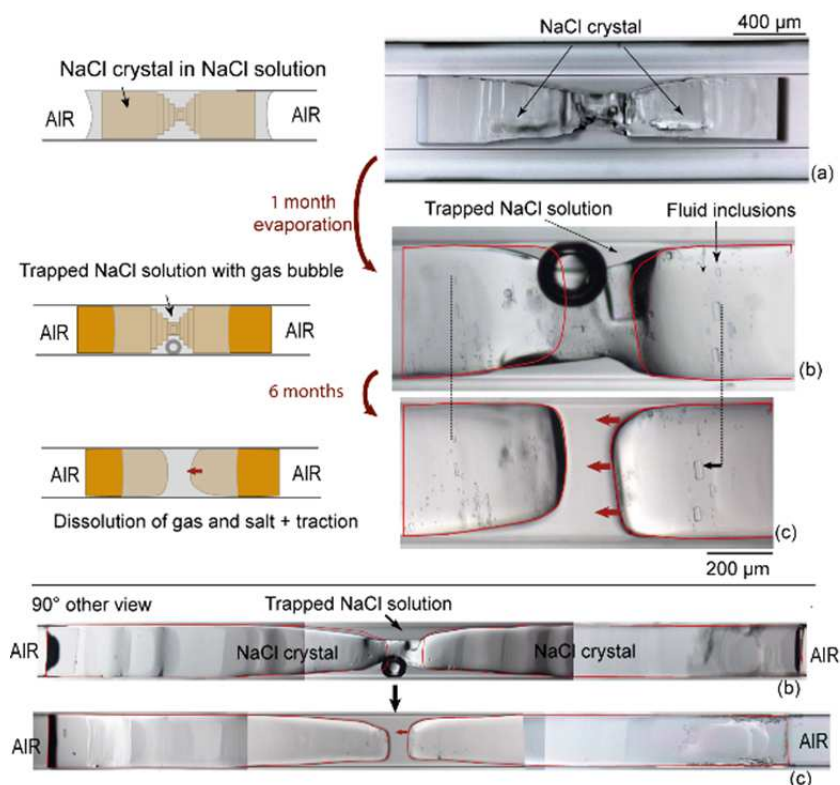


Figure 70 : Dissolution de halite associée à la contraction d'une bulle de gaz et une traction des sels (les inclusions fluide servent de repère), après la nucléation de vapeur. La ligne rouge dessinée autour du cristal permet de se rendre compte de la masse de sel dissoute.

Toutes ces observations sont en faveur d'un état de tension, ce qui montre que malgré la présence de la bulle, les forces capillaires peuvent être encore actives.

Dans les deux expériences de la figure 71, une bulle est présente au début dans une solution piégée dans un système à NaCl type papillon. Dans les deux cas, un des deux côtés du cristal est sec, et loin de l'ouverture du tube. Le tube capillaire est alors coupé près du cristal sec, dans les deux expériences. Immédiatement après la coupure, dans les deux cas, on observe la diminution de volume de la bulle de gaz. Dans la première expérience (Fig. 71A), la bulle disparaît en 38 minutes.

Dans la deuxième expérience (Fig. 71B), même si la bulle commence à diminuer de volume immédiatement après la coupure du capillaire, le processus ralentit et la bulle ne disparaît qu'au bout de 20 jours (Fig. 71B). En même temps, le sel se dissout dans la solution piégée, témoin d'une tension capillaire.

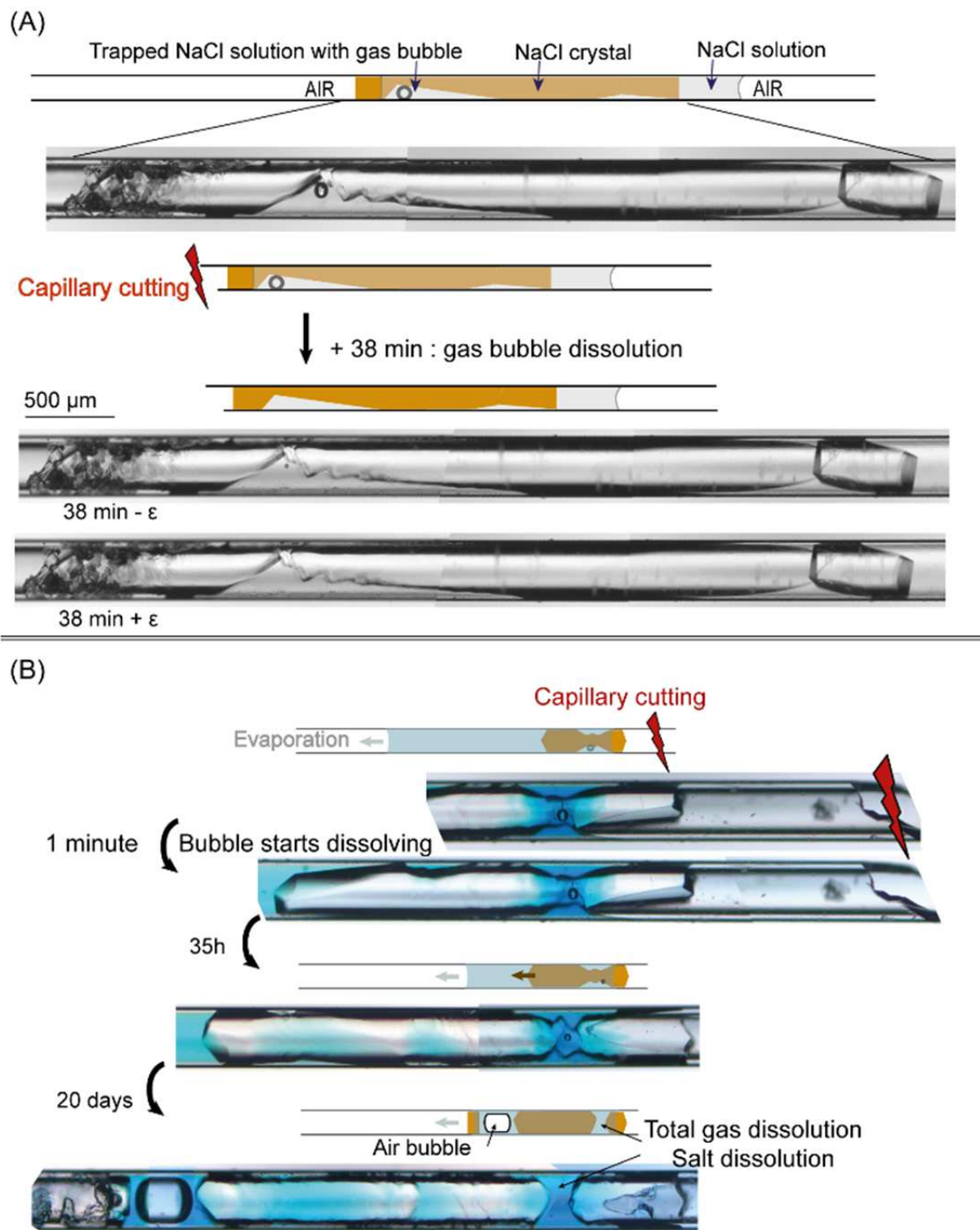


Figure 71 : Homogénéisation du liquide par capillarité, après coupure du tube, deux exemples avec des temps caractéristiques différents.

La dernière situation, présentée en figure 72, est typique de ce que l'on observe dans les systèmes à double bouchons construits avec des cristaux de thénardite. Dans ces systèmes, on n'observe pas de dissolution de gaz ou de traction des sels, mais on voit souvent la contraction des bulles présentes dans la solution. De plus, le volume de la bulle fluctue au cours du temps, selon plusieurs échelles de temps. Les fluctuations de volume de gaz peuvent avoir des périodes oscillantes qui peuvent être de l'ordre de la seconde (la bulle « respire » jusqu'à plusieurs mois. La bulle parfois disparaît complètement, avant de renucléer. La séquence de la figure 72 illustre ces fluctuations:

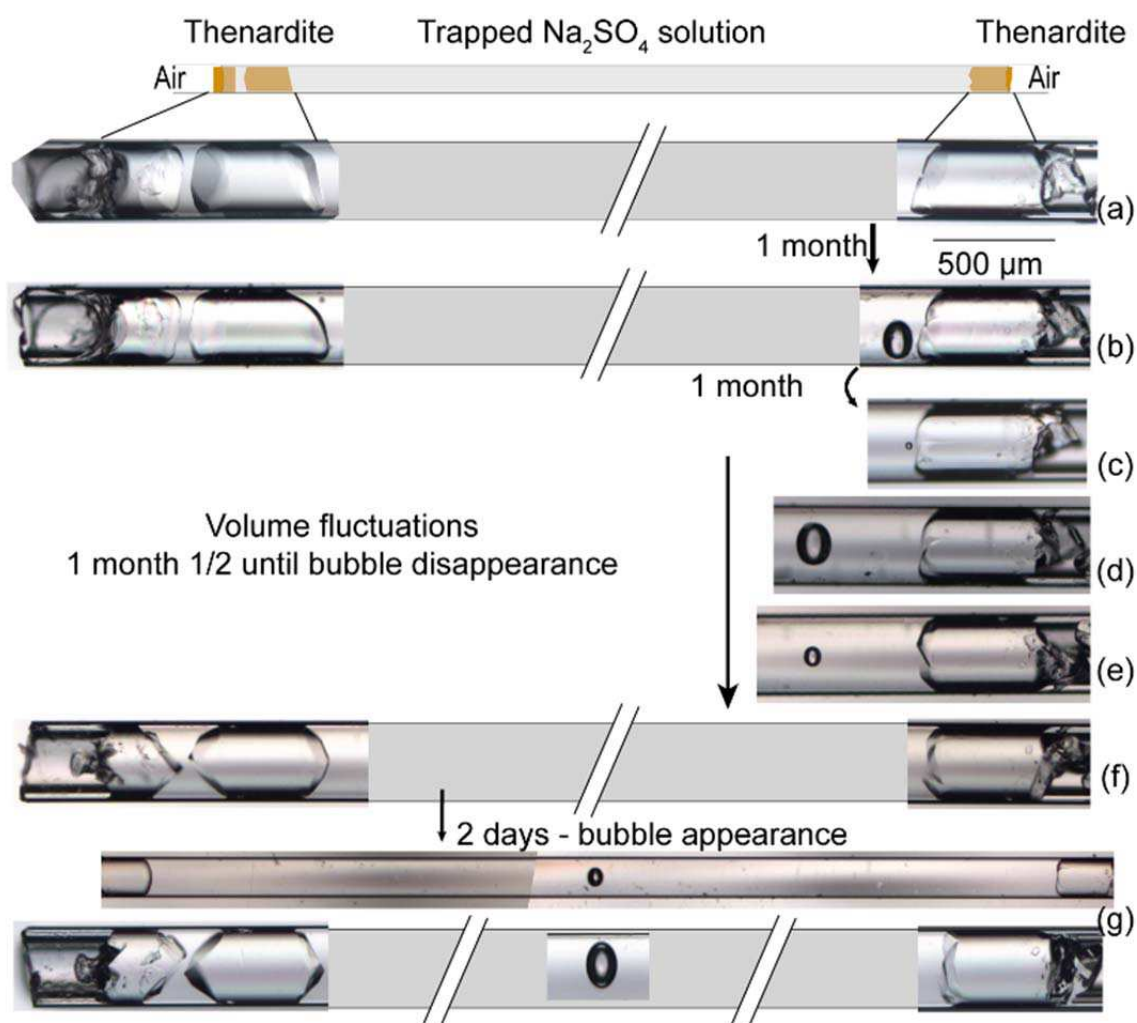


Figure 72 : Contraction partielle et fluctuations de volume e la bulle dans un système à double bouchons construit avec une solution de Na_2SO_4

- La bulle nucléée un mois après que les deux bouchons de sel soient secs (étape b)
- La taille de la bulle diminue jusqu'à atteindre un petit volume au bout d'un mois (étape c)
- Pendant un mois, la bulle ne change pas puis grandit à nouveau (étape c à d), avant de diminuer (étape d à e) pour finalement disparaître (étape f),
- Une nouvelle bulle nucléée au milieu de la solution, après deux jours (étape g).

1.3.2. Interprétation

**Contraction de la bulle*

Après la nucléation de vapeur, le système est supposé être retourné à son état le plus stable. Cette nucléation est irréversible dans le sens où de l'énergie est nécessaire pour revenir à l'état de surchauffe. Le seul moyen à notre connaissance pour induire un état de surchauffe à partir d'un système biphasé liquide gaz est d'homogénéiser (en phase liquide) en augmentant la température puis en refroidissant sans changer le volume du système. Cette technique n'est possible que dans les systèmes fermés, en utilisant des tubes de Berthelot, (1850) ou des inclusions fluides (e.g. Roedder, 1967). Cette technique est utilisée dans la prochaine section, où le principe sera détaillé.

Dans les systèmes capillaires, la solution est en contact avec l'extérieur, à travers l'interface nanométrique. La contraction de la bulle ainsi que la dissolution de sel associée (Fig. 71) montrent que les forces capillaires agissent encore dans les systèmes biphasés liquide – gaz. Ce phénomène est important puisque la contraction totale de la bulle rend possible de réinduire l'état de surchauffe monophasé. Une fois la bulle disparue, le système reste monophasé jusqu'à l'apparition d'une nouvelle bulle, ce qui est cohérent avec le fait que la surchauffe ait été réétablie. La force motrice de l'homogénéisation est reliée à la capillarité, la température et la composition étant constantes. Cette interprétation est supportée par les expériences de la figure 71, où la coupure du tube près du bouchon de sel provoque la contraction immédiate de la bulle. En coupant, le gradient d'humidité relative au-dessus du ménisque a augmenté, ce qui a permis aux forces capillaires de contracter la bulle et de dissoudre le sel. Avant de couper, l'interface liquide – air était loin de l'air sec (3cm) et l'air devait être trop humide.

**Estimation de la tension*

La diminution de volume de la bulle peut être due à la dissolution des gaz dans la solution capillaire, mais aussi à la compression de la bulle due à l'expansion du volume de liquide. La tension nécessaire pour dissoudre et comprimer la bulle peut être calculée par itérations, en combinant le changement de volume de l'eau (Fig. 52) et la solubilité des gaz (Fig. 60). La bulle est supposée être

de composition atmosphérique, en considérant qu'elle s'est mis à l'équilibre avec la solution, elle-même à l'origine à l'équilibre avec l'atmosphère. La bulle serait alors composée de 79% de N_2 et 21% d' O_2 et aurait une pression de vapeur saturante (25 mbar à 21°C). Dans l'expérience de la figure 72, le volume de solution (Na_2SO_4) est estimé à 23×10^{-1} nL et contient au début une bulle de 0.5 à 1 nL. Dans la première étape, le volume de la bulle décroît jusque 0.06 nL (Fig. 72, étape b à c), et la tension nécessaire est estimée à 6.8 ± 2.3 MPa. Cette tension, par l'augmentation de volume liquide associée, permet la contraction de la bulle observée. De plus, l'augmentation de concentration en gaz de la solution liée à la contraction de la bulle correspond à l'augmentation de solubilité liée à cette même tension. Cette tension correspond à une faible augmentation de solubilité de la thénardite (1 à 2%), ce qui explique qu'on ne voit pas de dissolution de sel. dans l'expérience de la figure 72.

Dans l'expérience de la figure 70 (système à NaCl), on a pu estimer, mais avec une grande incertitude le volume de solution et de la bulle, à cause de la géométrie du système et l'épaisseur apparente de la bulle. Le volume de solution est estimé à 80 ± 5 nL avec un modèle 3D (Fig. 73), et il contient une bulle de 2.1 ± 0.5 nL. La tension requise pour la contraction totale de la bulle est entre 38.5 et 67.9 MPa, ce qui correspond à une augmentation de solubilité de la halite de 13 à 22 %. La dissolution de la halite est clairement visible (Fig 70c), mais la forme des sels après dissolution ne permet pas de calculer la perte de masse, l'incertitude est trop importante.

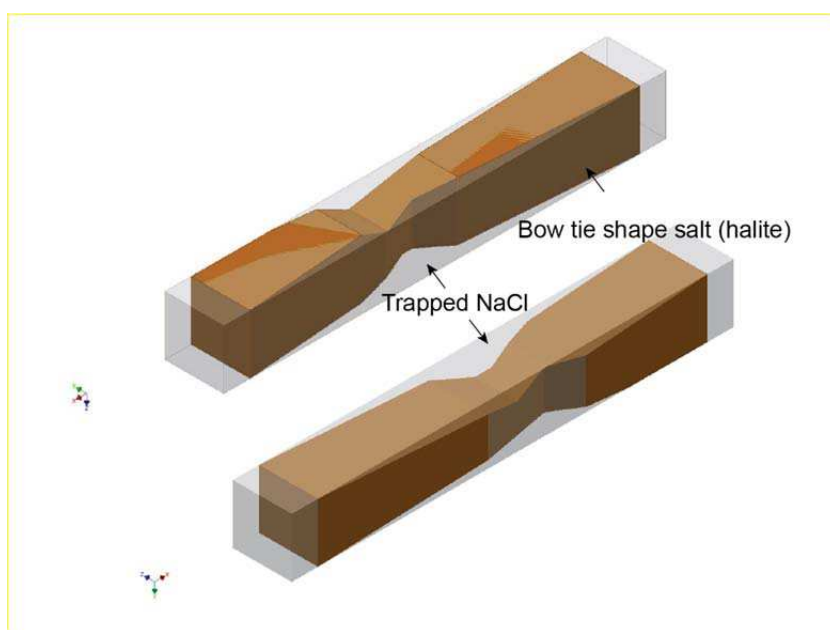


Figure 73: Modèle en 3D de l'expérience de la figure 70, pour estimer le volume de solution.

** Mécanismes qui contrôlent la contraction/dissolution de la bulle*

La contraction de la bulle est cohérente avec le nouvel équilibre imposé par l'eau sous tension, parce que celle-ci est plus solubilisante vis à vis des gaz, et à cause du plus grand volume spécifique de l'eau. Cependant, cette contraction implique la coexistence entre une bulle de gaz, à pression positive, et un liquide sous tension. Les équilibres locaux à l'interface nanométrique (qui impose la tension) et à l'interface entre la grosse bulle et le liquide doivent être différents, le système est alors temporairement hors équilibre. Cette situation est illustrée par l'expérience de la figure 72, où le volume de la bulle fluctue : il y aurait une compétition entre la tension imposée par le ménisque et la pression imposée par la bulle. Le système évolue alors vers soit un état dominé par la grosse bulle (pression positive) soit vers un état dominé par la capillarité, ce qui permet éventuellement la disparition de la bulle. Dans ce cas, la solution peut redevenir à l'état de surchauffe, avant de nucléer une nouvelle fois la vapeur, et ainsi de suite. L'issue de l'état transitoire pendant lequel la bulle fluctue n'est pas prédictible, et dépend probablement de multiples facteurs comme la valeur ou même la vitesse d'augmentation de la tension. Aussi, à partir d'un certain rapport entre les volumes de la bulle et du liquide, il semble dans nos expériences que le système ne peut pas revenir en arrière.

Une situation similaire est rencontrée dans les grands arbres, où il est reconnu que la tension capillaire permet la montée de la sève brute des racines vers les feuilles (e.g. Cochard et al., 2009). Comme dans nos systèmes, la tension est générée aux interfaces nanométriques au niveau de stomates, est transmise dans les vaisseaux macrométriques (xylème), ce qui permet l'ascension de la sève. La tension y est bien plus faible que dans nos systèmes (1.0 à 1.5 MPa), mais conduit en période de sécheresse à de la cavitation vapeur dans les vaisseaux (embolisation), ce qui empêche la montée de la sève. L'embolie peut être réparée (les bulles disparaissent) en période de sécheresse, et même dans une atmosphère dépressurisée (Salleo et al. (1996). Les mécanismes ne sont pas bien compris (e.g. Meinzer and McCulloh, 2013), et peuvent être d'origine biologique, en impliquant des sources d'énergie métabolique (e.g. sécrétion de solutés par les cellules adjacentes), ou une capacité à réorganiser les vaisseaux. Nos expériences montrent qu'il est possible de reinduire l'état de tension/surchauffe juste avec les forces capillaires, qui peuvent s'appliquer dans tous les systèmes type bouteille d'encre, vivant ou non.

2. Tension de l'eau dans un macro-volume fermé : effets mécaniques

Lorsque l'eau est sous tension, elle est sensée exercer une traction isotrope sur la matrice solide. L'objectif de cette série d'expériences est d'étudier comment cette contrainte est transmise au solide qui entoure la solution sous tension. Dans les capillaires, la paroi en verre est très résistante à cause de l'absence de défauts, mais surtout la situation est très différente du milieu naturel. Dans cette partie, on va utiliser un échantillon de quartz contenant des inclusions fluide, qui sont des cavités ayant piégé un liquide que l'on peut mettre sous tension. Ici, la tension n'est pas d'origine capillaire, mais est permise grâce à des cycles de température. Le signal Raman du quartz permet de mesurer l'état de tension du quartz autour de la cavité. Ce travail est réalisé en collaboration avec Patrick Simon et Aurélien Canizarès, du CEMHTI (Orléans) pour la spectroscopie Raman, et Kirill Shmulovich, de la Russian Academy of Science, qui a synthétisé les magnifiques inclusions fluide utilisées dans cette étude.

2.1. Matériels et protocole : inclusions fluide et spectroscopie Raman

2.1.1. Inclusions fluide et cycles de température

Les inclusions fluide sont des cavités naturelles présentes dans les cristaux (Fig. 74), qui ont piégé le fluide environnant au moment de leur fermeture. Elles peuvent se former lors de la croissance du cristal, à partir des défauts cristallins et, dans ce cas, les inclusions, appelées primaires, suivent les zones de croissance et leur forme reflète la géométrie du système cristallin. Les inclusions fluide peuvent également se former lors de la fracturation du cristal. Le fluide entre dans la fracture, le cristal cicatrise autour des inclusions, qui sont rassemblées sur les plans de fracturation.

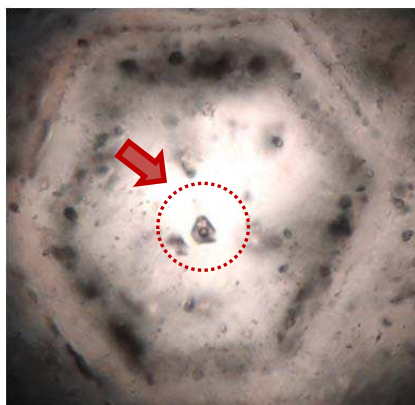


Figure 74 : Inclusion fluide primaire naturelle dans un quartz

Si on considère que les cavités ne changent pas de volume et restent fermées, le volume du fluide piégé ne varie pas au cours de l'histoire du cristal.

Dans cette expérience, les inclusions fluide sont synthétisées dans un quartz hôte synthétique (Shmulovich et al., 2009). Le quartz est fissuré par attaque thermique, et placé dans une capsule en présence d'une solution aqueuse à 0.2M de NaOH. La capsule est placée dans un autoclave haute pression, où une température de 350°C et une pression de 250 MPa sont imposées. La solution (liquide), dont les propriétés dépendent des conditions et de sa composition, est piégée dans les inclusions lorsque le quartz cicatrise. La solution aqueuse piégée dans les inclusions (qui remplit totalement la cavité) a donc une densité de 0.928, qui ne change pas lors des cycles de température si on considère que la cavité ne se déforme pas et reste hermétiquement fermée.

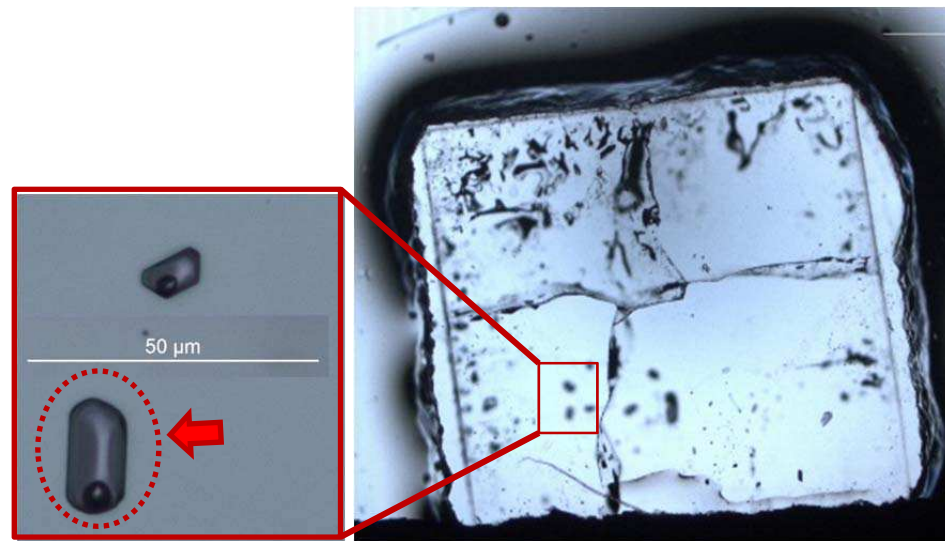


Figure 75 : Quartz synthétique avec inclusions fluide, zoom sur l'inclusion fluide utilisée dans cette expérience.

La figure 75 montre l'échantillon de quartz et un zoom sur l'inclusion utilisée, autour de laquelle le signal Raman va être mesuré. La forme des inclusions reflète bien la géométrie cristalline du quartz (système hexagonal).

A température ambiante, l'état stable pour un liquide d'une telle densité est un assemblage liquide vapeur. Il correspond à un point sur la courbe liquide vapeur (étape 1, Fig. 76). Quand on augmente la température, étant dans un système fermé, la pression augmente dans la cavité, en suivant la courbe liquide vapeur. La pression augmente lentement car elle est compensée par la contraction de la vapeur. En 2, la bulle disparaît et le liquide occupe tout l'espace (température d'homogénéisation). Si on continuait à chauffer, la pression augmenterait dramatiquement, en suivant l'isochore (Fig. 76 étape 3). La température n'est donc jamais amenée au-delà, car la surpression risquerait d'altérer le quartz (décrépitation) environnant. Lorsqu'on diminue la température, la bulle ne nucléée pas à cause de la barrière énergétique d'activation (Fig. 76 étape 4), et le liquide reste surchauffé (et sous tension), jusqu'à une certaine température ou la vapeur nucléée et relaxe le système (Fig. 76, étape 5).

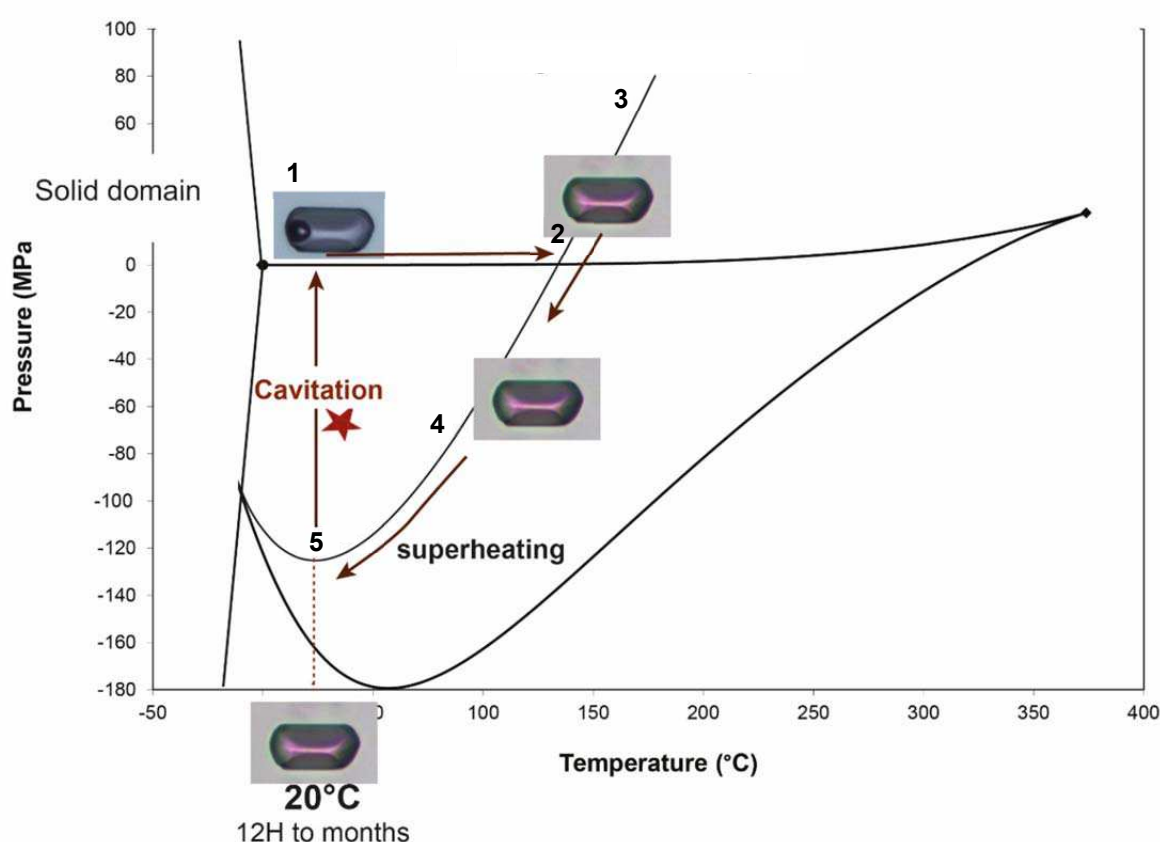


Figure 76: Trajet thermodynamique dans le diagramme de phase pression température de l'eau pendant un cycle de température

L'inclusion fluide choisie pour l'expérience a la particularité de rester à l'état de surchauffe à 20°C (Fig. 76), et ce entre quelques jours et plusieurs mois. Sa température d'homogénéisation est de 137.7°C, et si on considère que le trajet isochorique se prolonge en dessous de la courbe liquide vapeur, la tension estimée à 20°C est de 130 MPa. Le signal Raman est mesuré à 20°C autour de l'inclusion lorsque celle-ci est sous tension (monophasée liquide) et lorsqu'elle est à l'équilibre (biphasée liquide vapeur).

2.1.2. Spectroscopie Raman – mesure de la contrainte dans le quartz

**Principe de la spectroscopie Raman (d'après Rull, 2012)*

Le matériau est irradié avec un laser monochromatique puissant. La lumière reçue est en majorité diffusée de façon inélastique, sans perte ni gain d'énergie : le rayonnement diffusé (rayonnement Rayleigh) a la même fréquence que le rayon incident. Une faible partie du rayon incident (en proportion 10^{-5} à 10^{-8}) est diffusée avec une fréquence différente. Cette diffusion inélastique, appelée diffusion de Raman, est liée à l'état vibrationnel des molécules, des liaisons chimiques, et des réseaux cristallins. Si ν_m est une fréquence de vibration du matériau, et que ν_0 est la fréquence du rayon incident, une partie du rayonnement est absorbé et est réémis avec une fréquence de $\nu_0 - \nu_m$ (rayon Stokes). Une autre partie du rayonnement absorbe l'énergie vibrationnelle, et est réémis avec une fréquence de $\nu_0 + \nu_m$ (rayon Anti-Stokes). En spectroscopie Raman, la valeur mesurée est le shift Raman, qui correspond à la différence de fréquence entre le rayonnement incident et le rayonnement Raman. Le spectre Raman d'un cristal est composé de plusieurs pics, chacun correspondant à un état de vibration.

Le rayonnement Raman peut être expliqué par la capacité des molécules à se polariser sous le champ électrique apporté par les photons incidents. Ce qui nous intéresse dans cette étude est la polarisation du réseau cristallin (processus du troisième ordre), qui dépend des constantes de vibration du réseau, en particulier la constante de raideur k . Si le cristal est soumis à une contrainte (ou à un changement de température), cette constante varie, et le shift Raman est légèrement différent.

En comparant le signal du quartz autour de l'inclusion fluide biphasée (stable), et l'inclusion fluide sous tension, toujours à 20°C, on va pouvoir estimer l'état de contrainte du quartz.

** Mesures*

Le signal Raman du quartz est mesuré tous les μm autour de l'inclusion fluide biphasée et monophasée (Fig. 77), en utilisant un objectif x100. Contrairement à l'inclusion de gauche (celle qui nous intéresse), la petite inclusion à droite ne reste pas surchauffée à 20°C.

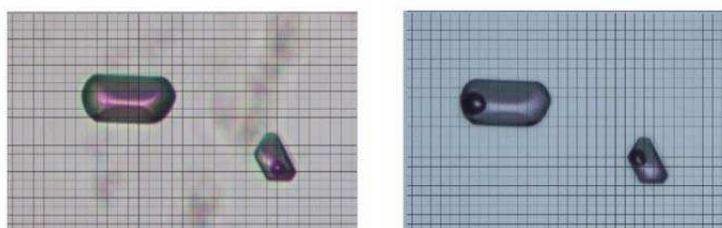


Figure 77 : Zone de mesure du signal Raman autour de l'inclusion fluide d'intérêt (celle de gauche), à 20°C. Photo de gauche : l'inclusion d'intérêt est monophasée, et sous tension. Photo de droite : l'inclusion est biphasée.

L'estimation de l'état de contrainte du quartz est basée sur le travail expérimental de Schmidt and Ziemann (2000). En mesurant le shift Raman d'un quartz soumis à différentes conditions de pression isotrope, ils établissent une relation linéaire entre le shift et la pression isotrope imposée. Pour le pic 464 cm^{-1} du quartz, une augmentation de pression de 1GPa fait varier le shift Raman de $+ 8.7\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 78)

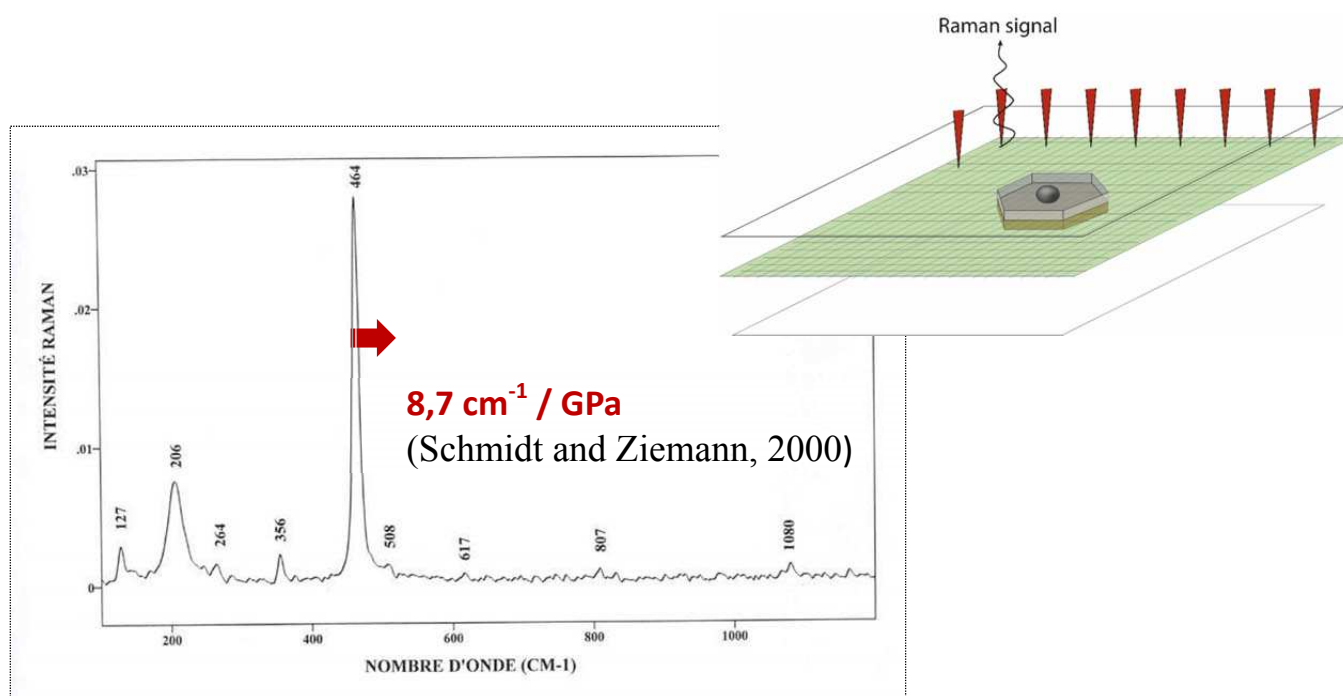


Figure 78 : Extrait du spectre Raman du quartz : mode 464 cm^{-1} et déplacement du shift Raman en fonction de la pression isotrope imposée au quartz.

Le spectromètre Raman utilisé étant confocal, la résolution spatiale verticale est suffisamment faible ($1\text{ }\mu\text{m}$) pour connaître l'état de contrainte sur différents plans XY (à différentes profondeurs). Le signal Raman est mesuré dans le plan de l'inclusion (Fig. 79 en bas) et $6\text{ }\mu\text{m}$ au dessus du toit de l'inclusion (Fig. 79 en haut).

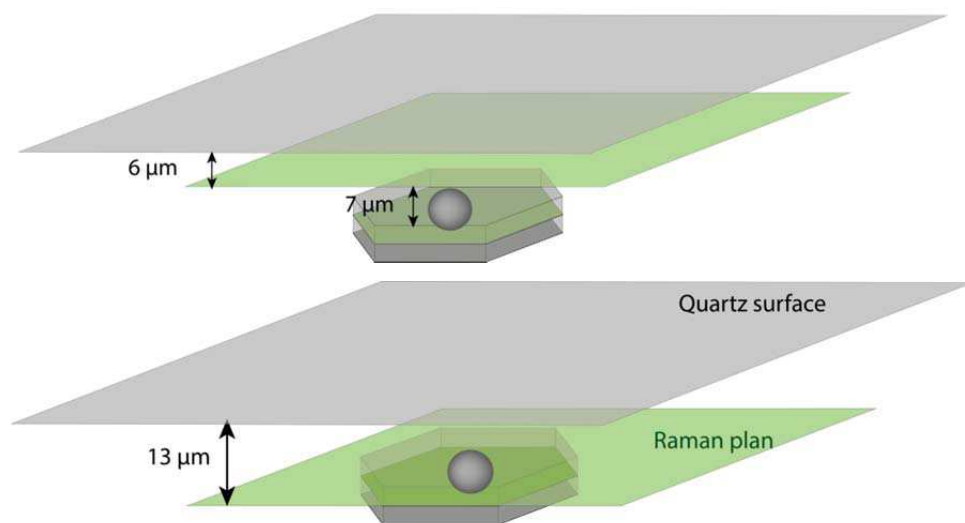


Figure 79: Cartographies Raman dans le plan et au-dessus du plan de l'inclusion

2.2. Résultats et interprétations

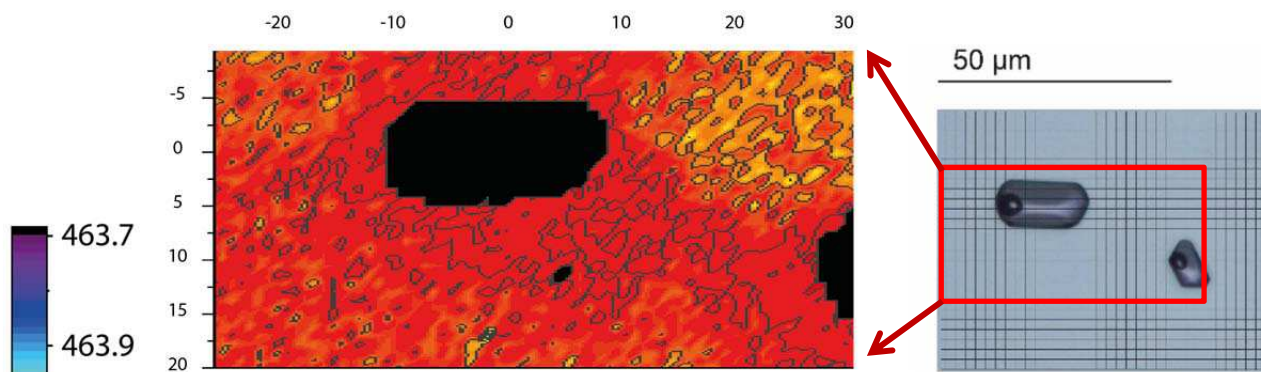
La figure 80 ci-contre montre les cartographies Raman dans le plan de l'inclusion, en (a) lorsqu'elle est biphasée (à son état le plus stable) et en (b) lorsqu'elle est monophasée, donc sous tension. L'inclusion est en noir, et les couleurs représentent la position du mode 464 (échelle à gauche) qui est sensible à l'état de contrainte du quartz. Pour réaliser ces cartographies, chaque spectre Raman est analysé par le logiciel wire (correction de la ligne de base et décomposition spectrale du pic 464). Le logiciel permet de d'obtenir pour chaque spectre la position, l'intensité et la largeur du pic à mi-hauteur. Les cartographies sont améliorées avec le logiciel Origine, ainsi que les histogrammes de distribution. Ce travail a été réalisé par Patrick Simon, du CEMHTI (Orléans).

Dans les deux cas, la distribution spatiale du shift Raman est la même autour de l'inclusion. Ce n'est pas évident lorsque l'on regarde les couleurs (à cause du manque de contraste de la couleur rouge, en a), mais les diagrammes de distribution du shift Raman en (c) le montre. Les différences de shift Raman dans la zone d'étude sont probablement liées à différentes orientation de l'édifice cristallin. Lorsque l'inclusion est mise sous tension, on remarque que chaque shift Raman est décalé vers la gauche (de 0.25 cm^{-1}). Dans le plan de l'inclusion, le quartz se comporte comme s'il était sous contrainte isotrope en tension de 28.7 MPa (Fig. 80d).

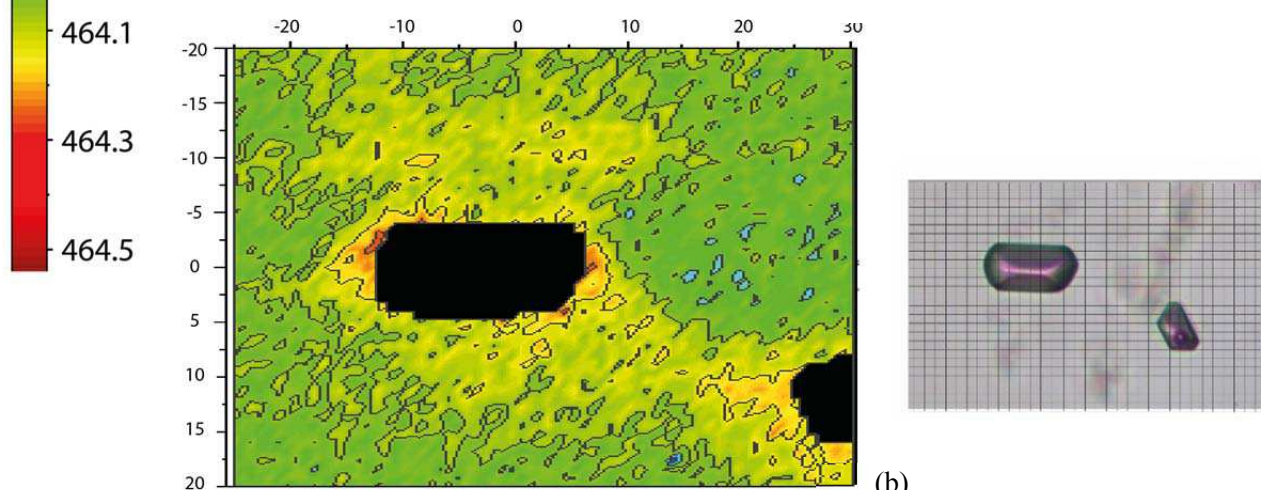
Le décalage du shift Raman lié à l'état de contrainte est très faible, et du même ordre de grandeur que les différences observées dans un plan XY du quartz dans un état de contrainte donné. Cependant, le décalage lié à l'état de contrainte du quartz est mesurable grâce au système de calibration interne sur le silicium du Raman Renishaw (invia). La calibration en trois étapes est faite avant chaque cartographie (protocole expérimental établi par Patrick Simon). La fidélité de la mesure a été vérifiée en effectuant la même cartographie dans les mêmes conditions à deux mois d'intervalle. Aussi, la pièce est climatisée (20°C), et lors de la cartographie, le Raman est commandé à distance et dans le noir, pour éviter les fluctuations de température (qui agissent sur la position du pic). Le laser utilisé est de faible énergie (633 nm) ce qui permet de non seulement d'éviter de chauffer l'échantillon, mais aussi d'éviter la nucléation vapeur dans l'inclusion fluide.

La position du pic ne permet pas de mesurer un état de contrainte absolue. C'est en comparant les cartographies réalisées dans un plan donné lorsque l'inclusion fluide est à l'état stable et sous tension que l'on estime l'état de contrainte. Aussi, l'analyse de chaque cartographie, notamment le diagramme de distribution (Fig. 80c), permet de savoir si au cours de la cartographie, le spectromètre s'est dérégulé par rapport au pic du silicium.

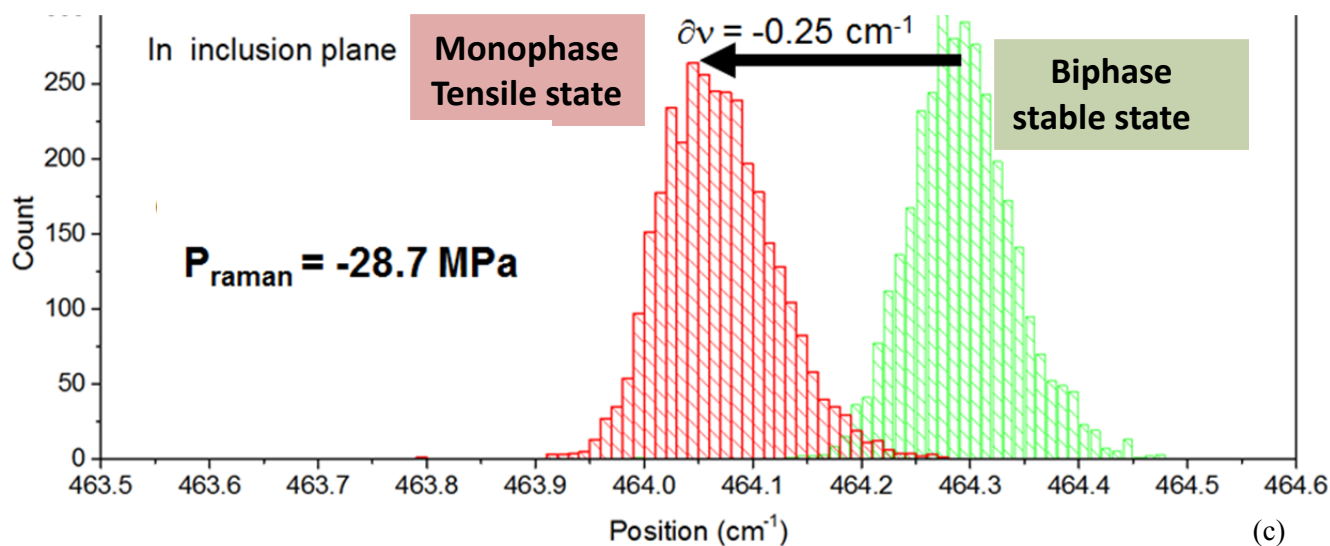
Ci-contre : Figure 80 (a-b) Cartographies Raman dans le plan de l'inclusion biphasée et monophasée. (c) Histogramme de distribution du shift Raman sur l'ensemble de la zone cartographiée. (d) Schéma interprétatif de l'état de contrainte du quartz.



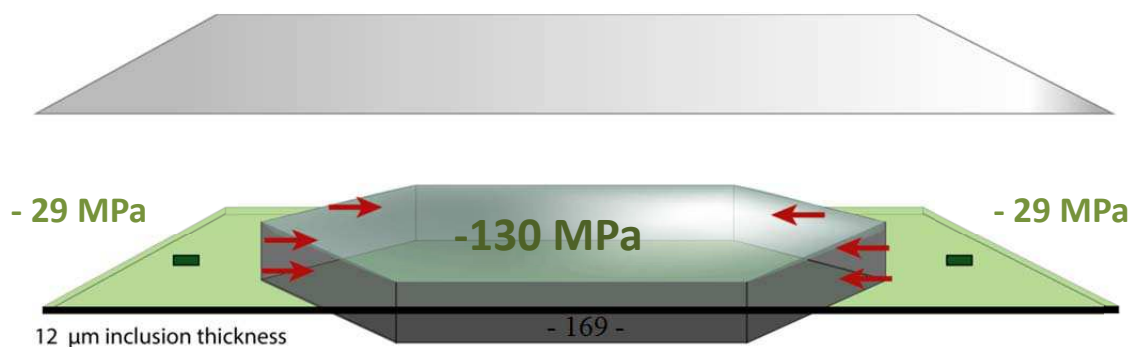
(a)



(b)



(c)



(d)

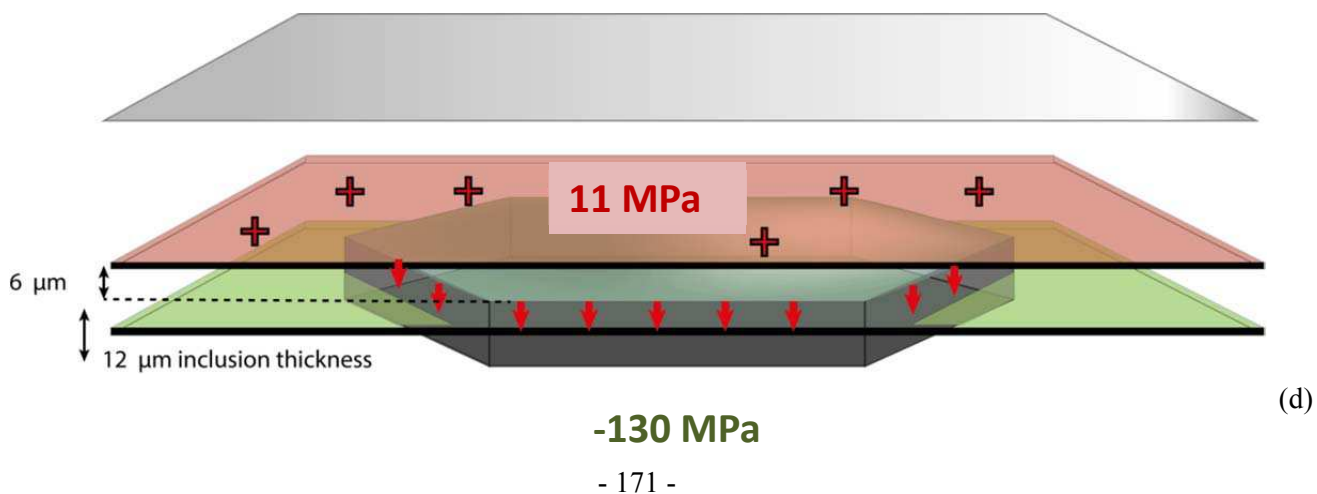
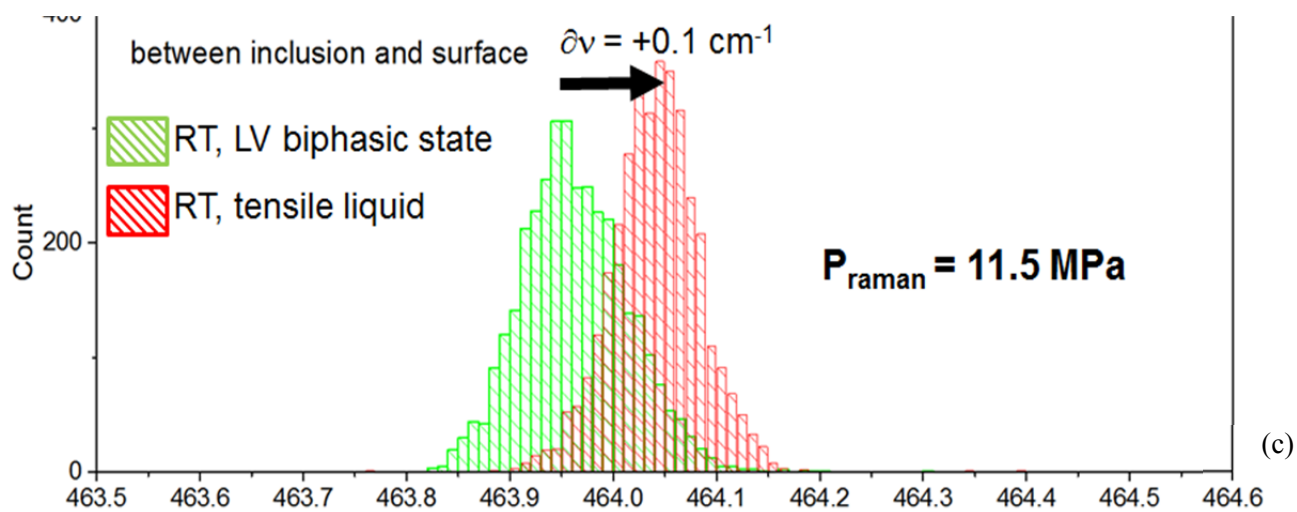
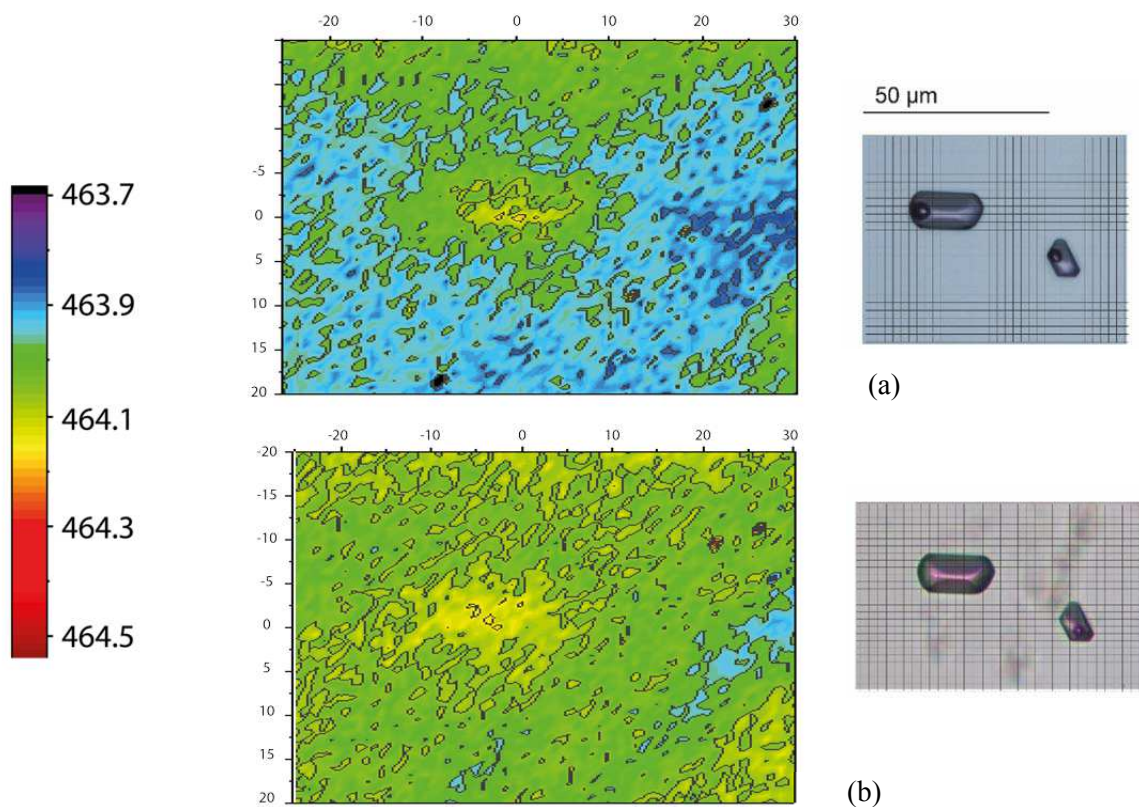
La figure 81 ci-contre montre les cartographies Raman dans le plan situé à 6µm au-dessus du toit de l'inclusion, en (a) lorsqu'elle est biphasée (à son état le plus stable) et en (b) lorsqu'elle est monophasée, donc sous tension. Comme dans le plan de l'inclusion, la distribution spatiale des shifts Raman dans la zone étudiée est globalement la même autour de l'inclusion sous tension et autour de l'inclusion biphasée, ce qui est confirmé par le diagramme de distribution des shift Raman (Fig. 81c).

Quand l'inclusion fluide est mise sous tension, la position du mode 464 de chaque point est cette fois décalé vers la droite (de 0.1 cm^{-1}), le quartz au-dessus de l'inclusion réagit d'un point de vue spectral comme s'il était sous une contrainte compressive isotrope de 11.5 MPa (Fig. 81d). On constate ainsi que la réaction du quartz à la tension de liquide dans l'inclusion est différente dans le plan et au-dessus de l'inclusion.

Ces mesures au-dessus et en dessous du signal Raman du quartz donnent une idée de l'état de contrainte du quartz. La valeur calculée de pression ou de tension correspond en approximation au tenseur des contraintes, c'est-à-dire la moyenne des contraintes principales que subit le quartz autour de l'inclusion fluide. Cette pression « Raman » est l'équivalent d'une pression isotrope. Or, la contrainte est anisotrope dans le quartz, et il n'est pas possible pour l'instant de connaître les composantes principales de la contrainte. En première approximation, lorsque l'inclusion fluide exerce une tension (isotrope) de 130 MPa, le quartz se comporte comme s'il était en compression (11.5MPa) au-dessus du toit de l'inclusion, et comme s'il était en tension (29 MPa) dans le plan de l'inclusion.

Les contraintes s'exercent différemment autour de l'inclusion, probablement en fonction de la géométrie du système.

Ci-contre : Figure 81 – (a-b) Cartographies Raman au-dessus du toit de l'inclusion biphasée et monophasée. (c) Histogramme de distribution du shift Raman sur l'ensemble de la zone cartographiée. (d) Schéma interprétatif de l'état de contrainte du quartz.

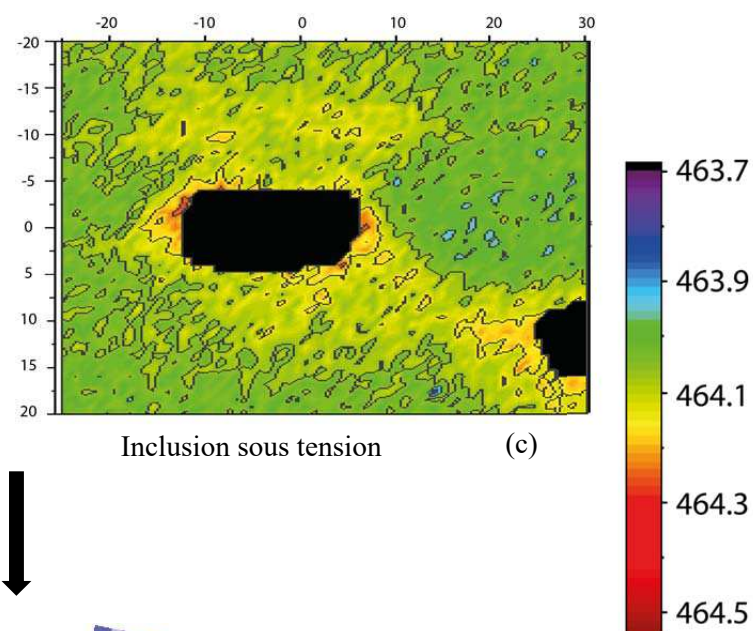
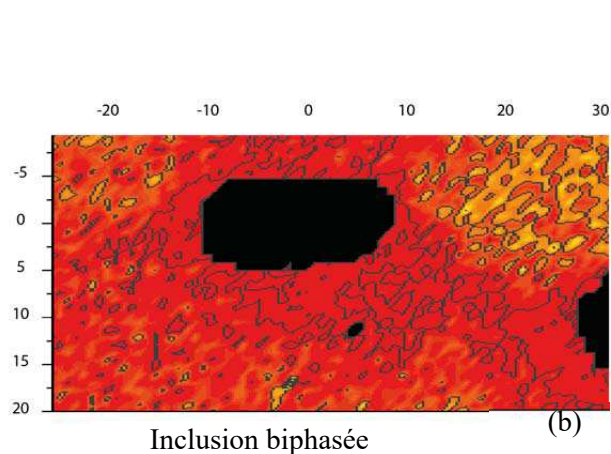
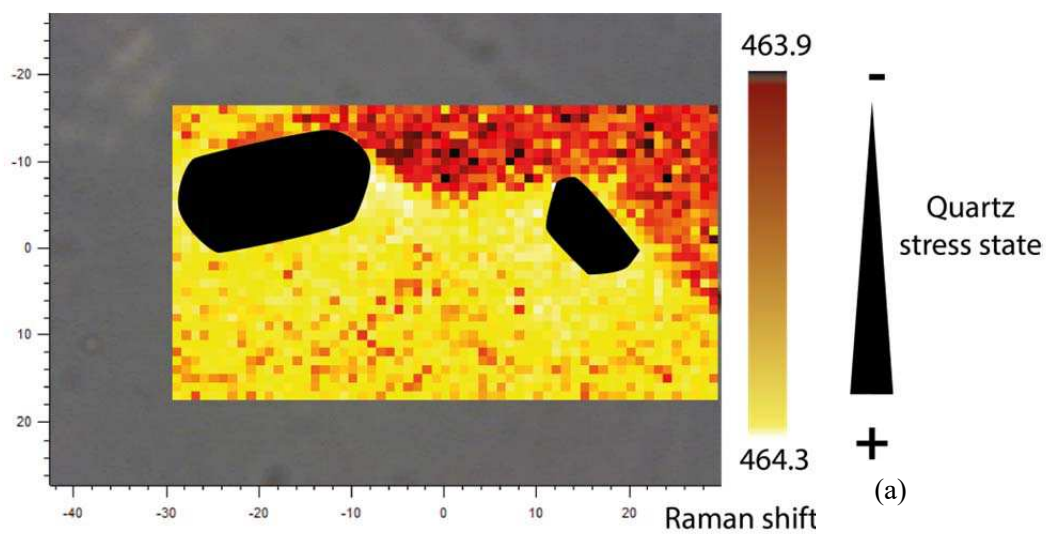


Après ces premières mesures, l'inclusion fluide est maintenue sous tension pendant deux ans. Pour cela, il suffit d'imposer un nouveau cycle de température (Fig. 76) à chaque fois que la vapeur nucléée. Pendant ces deux années, le temps pendant lequel l'inclusion restait sous tension a été très variable, entre quelques jours à plusieurs mois. En deux ans, l'inclusion fluide a été remise en tension 35 fois.

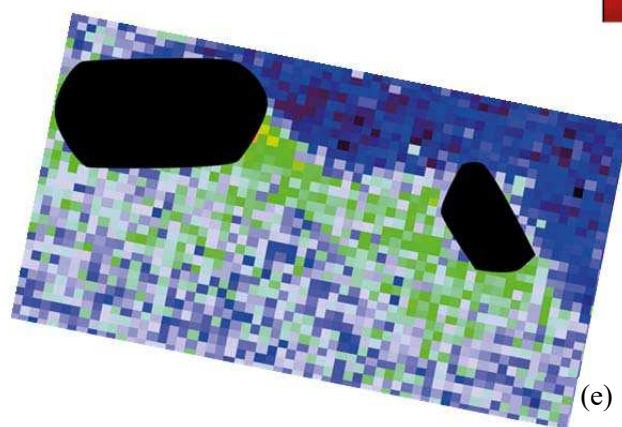
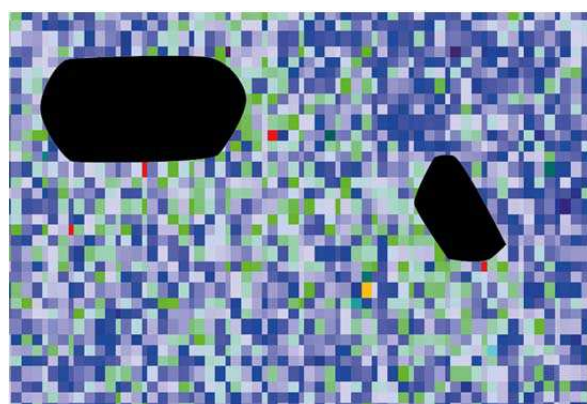
Au bout de ces deux années, les mêmes cartographies Raman ont été réalisées dans le plan de l'inclusion. La figure 82 montre la cartographie du signal Raman dans le plan de l'inclusion lorsque celle-ci est sous tension. La première chose que l'on remarque est l'existence de deux domaines de part et d'autres d'une ligne qui suit le contour des inclusions (Fig. 82a). Quand on passe d'un domaine à l'autre, la position des pics 464 change, vers un shift plus important en allant du haut vers le bas sur la cartographie (Fig. 82a, e). Ce « saut » dans le signal Raman du quartz était déjà présent deux ans plus tôt, mais la différence de shift Raman n'était pas aussi importante (environ 0.15 cm^{-1} contre environ 0.3 cm^{-1}). Aussi, cette différence de signal était la même que l'inclusion soit sous tension ou non (Fig. 82b-c), et d'ailleurs, la distribution spatiale des shifts Raman sur l'ensemble de la cartographie était la même dans les deux cas (voir diagramme de distribution en figure 81c). Après deux années pendant lesquelles l'inclusion est maintenue sous tension, la différence de shift Raman est toujours la même lorsque l'inclusion est biphasée, à l'état stable (Fig. 82d). Par contre, elle s'accroît lorsque l'inclusion est sous tension (Fig. 82e).

Comme proposé précédemment, les différences de shift Raman observées sur l'ensemble de la zone étudiée il y a deux ans sont probablement liées à des différences de structure ou d'orientation cristalline. Les « discontinuités » dans le signal Raman seraient les marqueurs de défauts cristallins qui sont nombreux dans l'échantillon, surtout autour des inclusions fluides. Au bout de deux ans, le « saut » de shift Raman observé entre les deux inclusions s'accroît uniquement quand l'inclusion est sous tension, donc quand le quartz est sous contrainte. Cette accentuation pourrait traduire une différence d'état de contrainte entre les deux zones lorsque l'inclusion est sous tension, correspondant à environ 0.15 cm^{-1} ($0.3 - 0.15$). Chaque zone subirait alors une contrainte différente, la différence étant de 17 MPa (selon Schmidt et Ziemann, 2000). La zone du bas est sous pression, alors que celle du haut serait sous tension (Fig. 82d-e).

Ci-contre : Figure 82 – Cartographies Raman après 2 ans pendant lesquels l'inclusion a été maintenue sous tension. (a) Cartographie dans le plan de l'inclusion sous tension. (b-c) Cartographies dans le plan de l'inclusion dans les deux états 2 ans avant. (d-e) Cartographie dans le plan de l'inclusion biphasée (stable) et monophasée (sous tension) après deux ans.



+ 2 ans



Ces résultats montrent qu'un liquide sous tension exerce bien une contrainte sur le minéral hôte. La répartition de la contrainte est hétérogène et probablement liée à la géométrie du système. Par contre, la technique ne permet pas pour l'instant de connaître les composantes principales de la contrainte, qui est non isotrope dans le quartz. Cependant, on voit que ces contraintes à long terme peuvent provoquer des fractures du minéral hôte. Dans l'expérience précédente, le quartz subit des contraintes différentes de part et d'autre d'une ligne qui contourne les inclusions lorsque l'inclusion de gauche est sous tension. Cette différence de contrainte pourrait révéler une discontinuité du quartz, qui pourrait être une microfracture en train de s'ouvrir, et que l'on ne voit pas au microscope.

Dans un autre échantillon de quartz, des fractures sont apparues en étoile autour d'inclusions maintenues sous tension (Fig. 83 à gauche, flèches rouges).

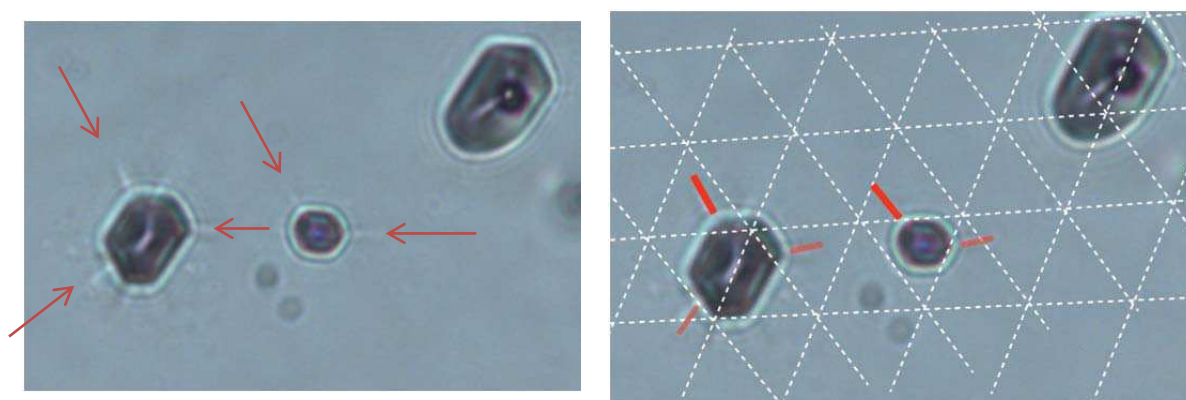


Figure 83 : Fractures dans le quartz autour d'une inclusion fluide maintenue sous tension et réseau cristallin

Les plans du réseau cristallin (hexagonal) de l'échantillon ont été déterminés par EBSD (« Electron Backscatter Diffraction ») avec un microscope électronique à balayage. L'axe c du quartz est perpendiculaire au plan de la surface de la lame de quartz, et le réseau cristallin en deux dimensions défini par les axes a et b du quartz sont dessinés autour de l'inclusion (Fig. 83, à droite, lignes blanches en pointillés). Les fractures, perpendiculaires à la lame de quartz (visible en jouant sur le z du microscope), suivent les plans cristallins (Fig. 83 à droite, segments rouges). Selon ces plans, il y aurait des défauts cristallins qui favoriseraient leur rupture.

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des premiers éléments de réponse sur comment la tension (isotrope) de l'eau est transmise à la matrice solide. L'état de contrainte du quartz autour de l'eau sous tension est distribué de façon hétérogène, sans doute à cause de la géométrie de l'inclusion. Les cycles de tension aboutissent à des fractures qui suivent les plans cristallographiques autour des inclusions (Fig. 83), ou des discontinuités préexistantes (Fig. 82). Ces plans constituant des défauts dont la surface subirait une contrainte de cisaillement favorable à la rupture.

VI. DISCUSSION SUR LES EFFETS DE LA TENSION CAPILLAIRE

1. Tension dans les milieux poreux hétérogènes

La première série d'expériences (section III-1) dans les microtubes montrent qu'un macro-volume de solution peut être amené sous tension s'il est entouré et limité par des micropores. En condition de séchage, le macro-volume communique avec l'air sec via une interface nanométrique ou est générée la tension. La tension atteint des valeurs de l'ordre de la dizaine de MPa, suffisantes pour affecter les équilibres chimiques de façon significative, ici les réactions de dissolution - précipitation. Aussi, le liquide sous tension est capable d'exercer une traction contre les parois, ce qui est illustré par les mouvements des bouchons de sel, et les contraintes mesurées dans le quartz autour des inclusions fluide en section III-2, ainsi que les fractures.

Ce type d'hétérogénéité porale existe dans les roches naturelles, typiquement les roches sédimentaires où les macropores sont connectés entre eux par des micropores (Anovitz et al., 2013). Dans nos expériences, c'est la précipitation de sels qui engendrent cette géométrie porale particulière, à partir d'un tube simple micrométrique. Les sels précipitent dans la solution qui s'évapore, en piégeant un volume de solution. Un film de solution d'épaisseur nanométrique persiste entre le sel et la paroi, et c'est là où la tension est générée en conditions de séchage. Cette situation serait possible dans les milieux où le sel peut s'accumuler, bien sûr de façon plus complexe que dans les tubes en verre. Les conditions de séchage favorisent à la fois la capillarité et la cristallisation des sels, qui coopéreraient pour amener des macro-volumes sous tension.

2. Valeurs de tension et métastabilité

L'état de tension n'est pas permanent, puisque l'eau étirée est métastable vis-à-vis de sa vapeur (ou surchauffée). La solution est amenée sous la courbe liquide vapeur dans le diagramme de phase pression température (Fig. 53), et la vapeur doit nucléer à un moment donné pour revenir à l'état le plus stable (sur la courbe liquide vapeur si le système est fermé). La probabilité de nucléation augmente avec le degré de surchauffe (donc avec la tension), mais aussi de la présence de site de nucléation potentiels, en solution ou sur la surface. Il existe beaucoup d'exemples dans la nature où l'eau reste métastable (e. g. Roedder and Belkin, 1988 ; Debenedetti, 1996), et c'est le cas dans nos systèmes, où la durée de surchauffe peut être suffisante pour modifier le budget géochimique du système. Les tensions que nous avons pu estimer dans nos expériences sont de l'ordre de la dizaine de MPa (entre 22 et 70 MPa), et ont duré entre une semaine et des mois, ces valeurs ne sont donc pas les valeurs maximales que la solution peut atteindre. Dans les tubes à double bouchons ou la bulle nucléée rapidement, il est possible que la tension ait été plus importante, et il n'est pas possible de la mesurer.

Dans les inclusions fluides, qui sont des systèmes fermés, les valeurs maximales de tensions mesurées sont autour de 100 MPa, et dans ce cas la nucléation est homogène. Dans les systèmes capillaires naturels, la présence d'impureté et la rugosité des surfaces favorisent fortement la nucléation hétérogène, le domaine de surchauffe serait alors plus limité que dans les inclusions fluide.

En plus de la tension maximale supportée par un liquide capillaire, une autre question est sur la tension maximale que peut engendrer l'interface nanométrique qui limite le macro-volume. La tension est d'abord contrôlée par le rayon de courbure, lui-même contrôlé par la taille de pore. Par exemple, une courbure de 3.6 nm correspond à une tension de 22 MPa. Une autre condition est que pour se mettre en tension, l'interface doit en même temps transmettre cette tension à tout le volume. Plus le volume est important, plus l'énergie (PdV) à transmettre est importante. Pour cela, un rapport important entre l'aire de l'interface et le volume piégé devrait favoriser la mise en tension. Dans nos expériences, c'est dans les double bouchons qui piègent un plus faible volume (typiquement les systèmes papillon à NaCl) que l'on voit surtout les effets de la tension. Aussi, on remarque souvent que la nucléation de la bulle apparaît plus vite quand il y a deux interfaces nanométriques (quand la solution piégée est limitée par deux cristaux secs). Dans ce cas, la tension serait plus forte, induisant une nucléation plus rapide.

3. Effet de la tension capillaire sur les équilibres chimiques

La tension capillaire modifie les équilibres chimiques, et les expériences montrent qu'elle conduit à une plus grande solubilité des gaz et des solides, ce qui est cohérent avec les modèles thermodynamiques (Mercury et Tardy, 1997a, b; 2001 ; Mercury et al., 2003 ; 2004). La valeur de la tension, le temps de surchauffe et la cinétique de dissolution contrôlent l'évolution du budget géochimique, donc de la porosité. Par exemple, plus la tension est importante, plus la solubilité des sels augmente, mais la probabilité de nucléer la vapeur augmente. Le système a donc moins de chance d'atteindre l'équilibre solide-liquide imposé par la tension.

Dans tous les cas, ces systèmes agissent plus ou moins comme des puits géochimiques (gaz et cristaux), pendant le temps plus ou moins long de l'état de tension. Quand la vapeur nucléée, la tension est relâchée brutalement et le système revient à son état le plus stable, donc à l'équilibre chimique initial. Le liquide devient alors brutalement sursaturé vis-à-vis du sel, à composition constante, conduisant à sa reprécipitation. Une première conséquence de ce phénomène est une redistribution des cristaux dans le volume, et donc un changement de porosité et de perméabilité. Une deuxième conséquence, vue en première partie et dont on reparlera plus en détail dans la discussion générale est que le sel qui précipite dans cette solution sursaturée, lors de la relaxation de la tension, peut exercer une force compressive (pression de cristallisation) contre les parois du pore.

4. Cas de l'équilibre solution-gaz, et retour à l'état de surchauffe

La contraction des bulles de gaz montre que l'interface nanométrique liquide air peut générer des forces capillaires dans un liquide qui coexiste avec une phase gazeuse. La persistance des forces capillaires est démontrée par l'absence d'évaporation, ce qui montre que l'eau est toujours à équilibre avec un air sec, ce qui n'est possible que par capillarisation.

La contraction de la bulle est cohérente avec le nouvel équilibre imposé par les forces capillaires pour deux raisons. D'une part, le modèle thermodynamique prévoit la dissolution des gaz et la condensation de la vapeur d'eau, et d'autre part, l'augmentation de volume de liquide liée à la tension provoque une contraction de la bulle. Ces observations sont cohérentes avec le travail expérimental de Lassin et al., 2016, qui ont mesuré une augmentation de la solubilité des gaz dans une argilite en conditions évaporatoires. Dans ces roches microporeuses, l'effet capillaire agit à l'échelle nanométrique. Dans nos expériences, cet effet nanométrique s'étend à l'échelle macrométrique.

Une première conclusion est donc que la tension capillaire agit sur les interactions liquide gaz à l'échelle macrométrique, suggérant l'importance des systèmes capillaires dans les roches multiphasiques en conditions de séchage. Une autre conclusion importante est que les forces capillaires peuvent réinduire l'état de surchauffe dans le macro-volume après la nucléation de vapeur, en la contractant complètement. Néanmoins, la question reste ouverte sur les mécanismes qui contrôlent l'interaction entre le liquide et la bulle de gaz. Ils impliquent une situation de déséquilibre entre la bulle de gaz, qui doit avoir une pression positive, et l'interface nanométrique où la tension capillaire est générée. Cette « compétition » est illustrée avec la fluctuation du volume des bulles (Fig. 72), qui peut aboutir – ou pas - à la disparition totale de la bulle. C'est quand la bulle a disparu que le liquide peut à nouveau être à l'état de surchauffe, et être sous une tension « stable » (continue dans tout le volume), même si l'état est métastable.

5. Effet mécanique de la tension capillaire

** Microtubes*

L'eau sous tension dans les systèmes capillaires (section III-1) exerce une traction isotrope sur les parois solide, constitués de la paroi du tube en borosilicate et les cristaux de sel. Si les cristaux de sel sont tractés, c'est que les forces de friction sont inférieures aux forces de tension. La raison pour laquelle le borosilicate ne semble pas affecté doit être due à sa forte résistance à cause de sa structure isotrope (verre silicaté).

** Minéral hôte : fractures*

Les inclusions fluide (section III-2) ne sont pas des systèmes capillaires, dans le sens où le système est fermé et où l'origine de la tension n'est pas la capillarité. Ce sont cependant de bons analogues, puisqu'on peut mesurer l'état de contrainte de la matrice solide autour d'un macro-volume de liquide sous tension et surchauffé. Aussi, le cristal hôte (le quartz) est plus proche d'un milieu naturel que les microtubes en verre. Les résultats montrent que l'état de contrainte dans le quartz en réponse à la tension de l'eau est distribué de façon hétérogène, sans doute à cause de la géométrie de l'inclusion. La contrainte ou la répétition de la contrainte en tension finit par ouvrir des fractures qui suivent les plans cristallographiques autour des inclusions (Fig. 83) ou des défauts préexistants du cristal (Fig. 82).

** Comportement rhéologique*

Dans l'inclusion utilisée pour la spectroscopie Raman, la température d'homogénéisation que l'on mesure à chaque cycle de température (Fig. 76) reste la même (137.7°C). Or, cette température est dépendant de la densité du liquide : celle-ci, et donc le volume de la cavité, ne varient pas. Ce n'est pas le cas de toutes les inclusions : certaines diminuent leur volume après chaque mise en tension, que le temps de surchauffe soit de quelques minutes à plusieurs jours. Cette contraction de la cavité, due à la traction de l'eau peut être réversible ou irréversible : la cavité revient ou non à son volume de départ après quelques jours pendant lesquels l'inclusion fluide est laissée à son état stable, relaxée.

Ces observations traduisent les différences de comportement rhéologique possible du quartz hôte, même si la tension de l'eau est la même. Le quartz peut montrer un comportement élastique (contraction réversible), ou plutôt plastique. Dans ce cas, le quartz se réorganise par dislocation de façon irréversible.

Un autre facteur qui n'a pas été testé est la vitesse de mise en tension. En effet, les essais mécaniques en laboratoire montrent que le domaine d'élasticité diminue lorsque la vitesse de déformation augmente. Le matériau devient alors plus cassant.

6. Projection dans le milieu naturel : porosité et conditions environnementales

L'état de tension étant métastable, les effets chimiques et mécaniques liés à la tension ne durent qu'un temps, avant la nucléation de vapeur qui relaxe le système. Cependant, si la roche est soumise à des cycles d'imbibition séchage (ou d'humidité), chaque phase de séchage peut induire de nouveaux systèmes capillaires. Les alternances de mise en tension et de nucléations vapeur, qui peuvent mécaniquement fatiguer la roche, pourraient expliquer en partie pourquoi les cycles d'imbibition séchage (ou d'humidité) favorisent l'altération. Pendant une phase de séchage, la tension peut être ré-induite dans les macro-volumes, probablement jusqu'à un point de non-retour, ce qui étend le rôle de la capillarité aux climats secs.

Dans une roche, l'humidité locale, en plus de la microporosité, contrôle la valeur de la tension capillaire. Cette valeur diminue donc probablement avec la profondeur du front d'évaporation, où le gradient d'humidité est de moins en moins important. En surface, la tension est potentiellement plus forte, mais le temps de surchauffe est plus faible : si les cycles climatiques sont courts et intenses, ils vont favoriser l'effet de fatigue lié aux successions de mise en tension et de nucléation de la vapeur. Plus en profondeur, la tension est moins importante, mais dure plus longtemps. Ces zones constitueraient alors des puits géochimiques, et moins sujettes à la traction mécanique.

La position de la frange capillaire dans la zone insaturée apparaît alors importante dans l'évolution de la roche. Dans les déserts chauds, l'irrigation intensive fait remonter le toit de la nappe, donc la zone capillaire. Cette situation est problématique puisque l'évaporation plus importante assèche la nappe, et conduit à la cristallisation de sels en surface (Cooke, 1981 ; Goudie et Viles, 1997). La forte capillarité à cet endroit pourrait aggraver la situation, en favorisant l'altération.

SYNTHESE ET CONCLUSION GENERALE

1. Facteurs environnementaux et de la porosité

Les processus de pression de cristallisation et de tension capillaire sont tous les deux favorisés dans des conditions de faible humidité, et prennent place dans un réseau poreux hétérogène, bien connecté et contenant des micropores. Dans ces conditions, l'altération qui est observée sur le terrain et expérimentalement est essentiellement attribuée à la pression de cristallisation, les sels étant capables d'exercer une contrainte mécanique contre la matrice porale.

** Pression de cristallisation*

En effet, un faible taux d'humidité favorise la cristallisation des sels dans une solution sursaturée, la sursaturation étant le moteur de la pression de cristallisation. Aussi, si les macropores sont connectés entre eux par des micropores, les sels remplissent les plus gros pores, ce qui favorise l'expression de la contrainte. C'est le cas pour la thénardite, si la roche est soumise à des cycles d'imbibition – séchage, et de la halite si la roche est soumise à des cycles d'humidité relative. Dans le cas du système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, la sursaturation vis-à-vis de la mirabilite est fournie par la thénardite : la mirabilite précipite dans une solution à l'équilibre avec la thénardite. Même si la mirabilite cristallise lors de la phase d'imbibition, c'est lors de la phase d'évaporation que la solution se charge en solutés, moteurs de la pression de cristallisation. Aussi, c'est lors de la phase d'évaporation, surtout lors des cycles d'imbibition – séchage, que les cristaux massifs de thénardite se forment. Non seulement ils fournissent la sursaturation à la mirabilite, mais leur géométrie favorise l'expression de la contrainte : la mirabilite précipite dans les espaces restreints entre la thénardite massive et la paroi.

** Tension capillaire*

Le gradient d'humidité relative est également la force motrice de la capillarité, qui est favorisée dans les milieux poreux hétérogènes, bien connectés et contenant des micropores, la taille de ces micropores contrôlant la valeur de la tension. L'état de tension est métastable, mais dure suffisamment longtemps pour que l'eau étirée puisse exercer une traction et modifier le budget géochimique dans le pore. Cette tension peut être rechargée à chaque phase de séchage lors des cycles climatiques, où elle peut exercer à chaque fois une traction contre les parois. Aussi, les tractions peuvent se répéter pendant une longue phase de séchage, la tension pouvant être réinduite par les forces capillaires.

Les cycles climatiques favorisent l'altération de la roche. Or, ces cycles augmentent l'effet de la pression de cristallisation et de la tension capillaire, qui sont à l'origine de contraintes répétées qui fatiguent la roche. Les deux processus coopéreraient pour altérer la roche en exerçant ces contraintes de façon indépendante, mais on va voir par la suite que les effets peuvent être couplés.

Les sels massifs non seulement favorisent la pression de cristallisation, mais construisent une géométrie porale hétérogène favorable à la tension capillaire dans les macro-volumes. Ces systèmes dans le milieu naturel pourraient « ressembler » à ceux observés dans les microtubes (des cristaux massifs bloquent le pore et piègent la solution). L'espace entre la surface des cristaux et la paroi du pore peut également constituer des systèmes capillaires. La figure 84 montre la surface d'un cristal de thénardite dans un microtube à base rectangulaire, où on voit un creux relié avec l'extérieur du cristal via des microfractures. Entre la thénardite et la paroi, la géométrie porale (micropores entourant un volume plus important) est de type bouteille d'encre et peut constituer un système capillaire. Ceci est confirmé par la disparition de la petite bulle initialement présente dans la cavité en même temps que le recul de l'interface liquide air. (Fig. 84a-b). La disparition de la bulle pourrait être due à la tension capillaire générée dans les microfractures au contact de l'air sec.

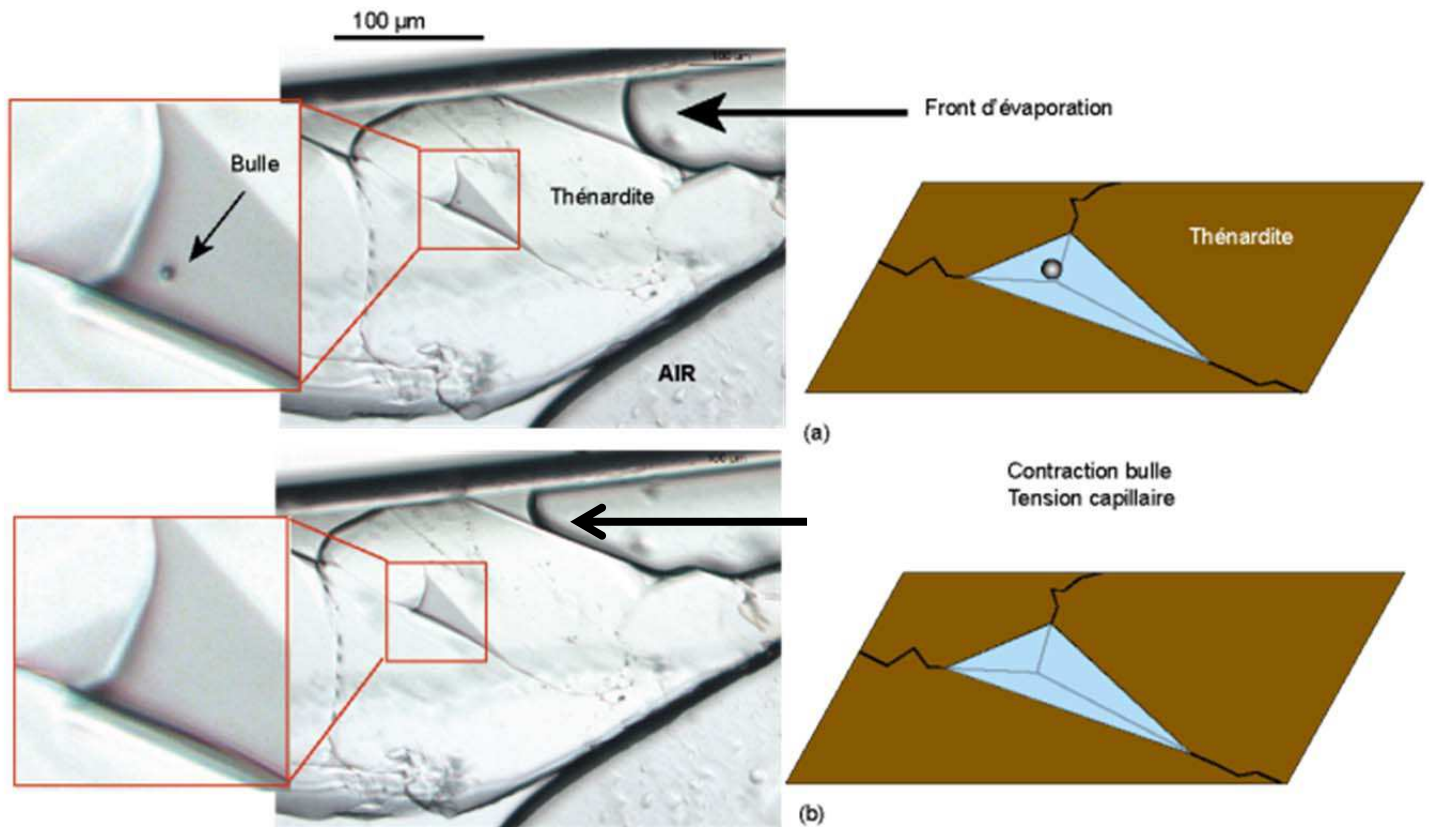


Figure 84 : Mise en place d'un système capillaire entre la surface de la thénardite et la paroi du tube.

2. Couplage entre la capillarité et la pression de cristallisation : sursaturation

2.1. Sursaturation

Le moteur de la pression de cristallisation est la sursaturation, et une des questions majeures est de savoir comment cette sursaturation est créée dans le réseau poreux.

Cette sursaturation peut être induite par une forte évaporation, sous une faible humidité relative, mais il existe d'autres moyens. Dans le cas du NaCl, la sursaturation augmente avec les cycles de déliquescence. La présence de plusieurs phases cristallines dans le système salin, de saturations différentes, peut aussi engendrer de la sursaturation. Dans le cas du système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, le moteur de la sursaturation est le rapport de saturation entre la mirabilite et la thénardite. La mirabilite cristallise dans une solution à l'équilibre avec la thénardite, qui fournit la sursaturation mais également la géométrie nécessaire pour l'application d'une contrainte efficace.

La tension capillaire augmente la solubilité des cristaux préexistant (condition anisobare). Pendant la phase de tension, la concentration des macro-volumes capillaires augmente pour atteindre l'équilibre. La nucléation de vapeur relaxe rapidement la solution qui revient brutalement à son équilibre avec le sel initial. La solution est brutalement sursaturée et le sel en excès reprécipite en surcroissance, en exerçant une pression si l'espace est suffisamment restreint.

**Calculs de pression de cristallisation en condition capillaire*

Dans nos systèmes capillaires à double bouchons, à NaCl et Na_2SO_4 , nous avons estimé des tensions que nous allons utiliser ici pour calculer dans chaque cas la pression potentielle qu'exercerait le cristal lors de sa reprécipitation dès la nucléation vapeur. Dans les systèmes à NaCl, les tensions estimées sont de 22 et 70 MPa, qui correspondent respectivement à une augmentation de la solubilité en termes de concentration de 7.4 et 23%. Lorsque la vapeur nucléée, les sursaturations en terme de rapport des produits de solubilité sont de 1.15 et de 1.51. A 20°C, l'équation (1) de Correns (en page 25) permet de calculer une pression de 12.9 MPa dans le premier cas et de 37.5 MPa dans le deuxième cas. Ces pressions sont exercées contre la paroi si le sel cristallise dans un espace restreint, comme ceux entre le sel et la paroi (Fig. 85).

L'effet de la tension sur la solubilité de la thénardite est plus faible. Si on prend le cas de la figure 72, où on mesure une augmentation de la solubilité de 2%, la pression de cristallisation exercée par la thénardite dans la solution sursaturée (au moment de la nucléation vapeur) serait de 4.2 MPa (Steiger et Asmussen, 2008). L'augmentation de solubilité maximale de la thénardite est de 9%, ce qui correspond à une pression de cristallisation de 12.4 MPa. Sans l'effet de la tension capillaire, la mirabilite qui cristallise dans une solution à l'équilibre avec la thénardite exercerait une pression de 13.9 MPa à 20°C (Steiger et Asmussen, 2008). Si on ajoute l'effet de la capillarité, en imaginant une augmentation de solubilité de la thénardite de 9%, la mirabilite exercerait une pression de 14.8 MPa. Ces calculs sont réalisés en suivant la méthode de Steiger et Asmussen (2008).

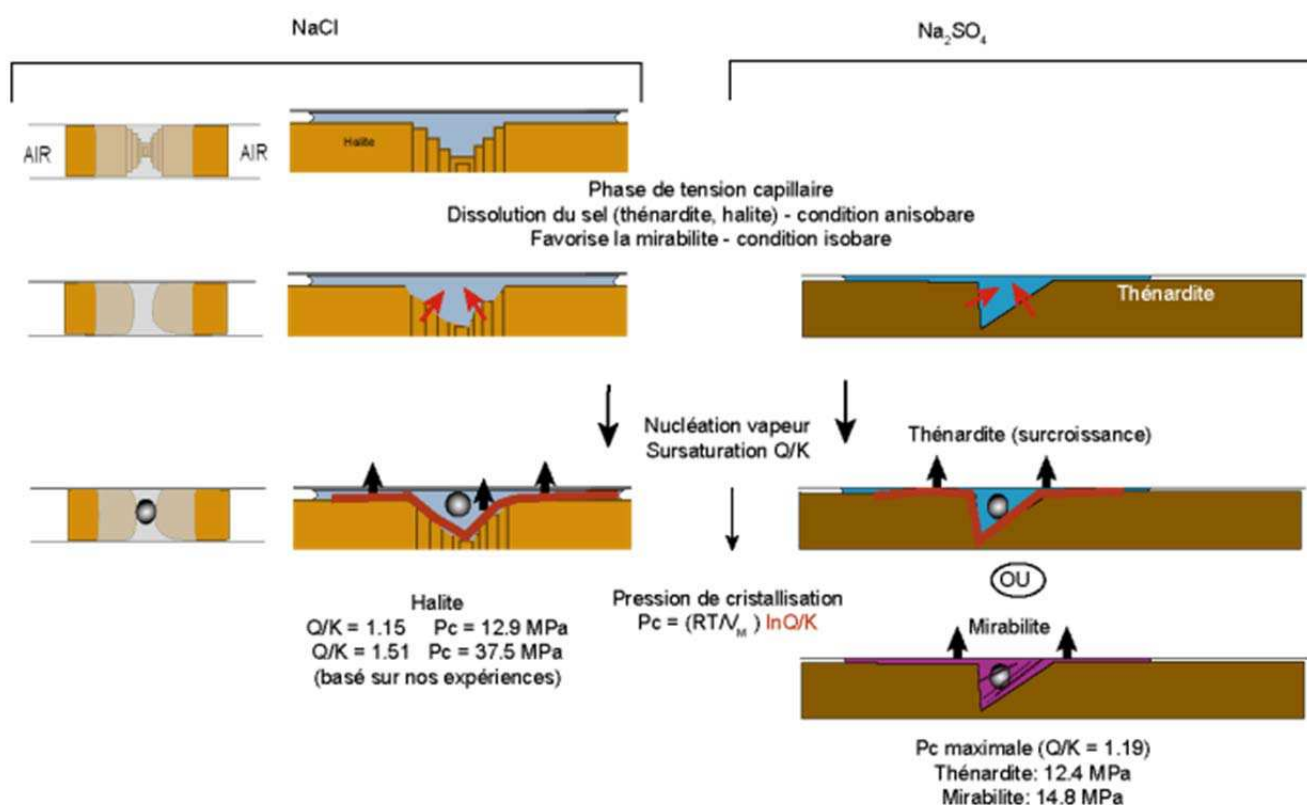


Figure 85 : Calculs de pression de cristallisation dans les systèmes capillaires

Aussi, la tension capillaire favorise la nucléation de la mirabilite (condition isobare). En effet, la mirabilite n'est pas présente et sa cristallisation augmente le volume du système. La mirabilite peut donc cristalliser spontanément dans le volume surchauffée avant la nucléation de vapeur. Cependant, la mirabilite a besoin d'une forte énergie de sursaturation, qui peut être fournie par une perturbation du système. La nucléation de vapeur pourrait aussi déclencher la cristallisation en apportant l'énergie d'activation nécessaire de mirabilite, même si après la relaxation du liquide, elle est moins favorisée.

2.2. Cycles climatiques et géométrie des cristaux de sel.

A chaque cycle de mise en tension – nucléation vapeur, les sels sont redistribués dans le milieu poreux. Pendant la phase de tension, la dissolution des microcristaux est plus rapide, donc favorisée, et le sel recristallise en surcroissance après la nucléation vapeur. Dans ce cas, les cycles d'imbibition séchage favoriseraient les gros cristaux en faveur des plus petits, et donc la pression de cristallisation.

3. Effets mécaniques

Les cristaux et l'eau sous tension exercent des contraintes isotropes, mais l'état de contrainte de la matrice porale est anisotrope, dont la composante principale σ_1 est dirigée perpendiculairement à ces surfaces. Dans les milieux naturels, la matrice porale présente des discontinuités de structure (surtout dans les roches sédimentaires), des microfractures ou des défauts cristallins. La contrainte y est concentrée, et les plans de discontinuité subissent une contrainte de cisaillement, d'autant plus importante que l'angle qu'elles forment avec la surface porale est élevé. Le cisaillement favorise alors la rupture de ces discontinuités.

La résistance des roches est une valeur macroscopique, établie expérimentalement en traction ou en compression sur un échantillon de roche. Cette résistance n'est pas connue localement à l'échelle du pore, et il est alors difficile de prédire le comportement de la matrice solide en réaction à une pression ou une tension donnée, qui dépend de la nature de la paroi et de ses discontinuités.

Pour la pression de cristallisation, on peut prendre la résistance à la traction uniaxiale, puisque le sel tend à « ouvrir » l'espace restreint ou il pousse. La résistance à la traction (macroscopique) est inférieure à la résistance en pression uniaxiale. Elle est par exemple entre 7 et 30 MPa pour les granites, entre 4 et 25 MPa pour les grès, entre 6 et 25 MPa pour les calcaires, ces valeurs étant probablement dépendantes de la présence de fissures et de discontinuités. Ainsi, si on considère l'effet de la tension capillaire, les pressions exercées par la halite et la thénardite calculées (Fig. 85) sont suffisantes pour engendrer des ruptures, en particulier si les sels cristallisent de façon répétée. La mirabilite exerce déjà une pression importante sans l'effet capillaire.

La répétition des contraintes en traction et en pression dans le réseau poreux, en particulier au cours des cycles climatiques, fatigue la roche, qui se déforme et finit par se casser, comme observé dans le quartz autour des inclusions fluide sous tension. Aussi, l'application de ces contraintes, en particulier la pression de cristallisation, est rapide, ce qui favorise la fracturation. En effet, le domaine d'élasticité diminue lorsque la vitesse de déformation augmente, et le matériau devient plus cassant.

4. Synthèse, projection dans le milieu naturel et cycles climatiques

Les dégradations chemo-mécaniques que peuvent subir les roches soumises à des périodes de sécheresse ont été observées directement. Ce travail confirme que l'humidité et la température en sont les forces motrices majeures (Hall, 1997). Dans les régions sèches ou soumises à des cycles d'humidité ou d'imbibition – séchage, ces paramètres, en contrôlant l'évaporation et la capillarité, sont le moteur de la pression de cristallisation et de la tension capillaire. L'itinéraire et la coopération de ces deux processus sont déterminés par la géométrie du réseau poreux et d'autres facteurs environnementaux, comme la température ou les sels présents. L'hétérogénéité porale est absolument nécessaire, elle peut être préexistante (Wang et al., 2003 ; Anovitz et al., 2013) ou construite lors des épisodes de cristallisation secondaire.

Les expériences menées en microcapillaires et inclusions fluides ont permis de démontrer la capacité de la tension capillaire à exercer une action mécanique sur la matrice solide, potentiellement capable de fatiguer la roche et de la fracturer. Aussi, les expériences menées dans les microcapillaires (première partie) confirment le rôle essentiel de la sursaturation dans la pression de cristallisation démontré par de nombreux auteurs. Enfin, nous avons exploré les relations et interdépendances entre ces deux processus déclenchés par une faible humidité de l'air : la tension capillaire et la pression de cristallisation coopèrent pour altérer la roche en exerçant des contraintes mécaniques (de pression et de tension) de façon indépendante ou couplée. Dans nos expériences de la partie 2, on montre que la géométrie engendrée par les cristaux de sel peut favoriser la mise en place des systèmes capillaires. En modifiant l'état thermodynamique, la capillarité modifie l'équilibre chimique entre le sel et la solution aqueuse qui se traduit par une dissolution du solide. Ainsi, la capillarité permet d'installer, de « préparer » localement de la sursaturation vis-à-vis du sel qui va s'exprimer brutalement lors de la nucléation de la vapeur. Cette dernière relaxe la tension et fournit une sursaturation élevée et brutale, moteur de la pression de cristallisation.

Dans tous les cas, la pression de cristallisation est exercée lors d'une transition de phase, après une phase plus ou moins longue d'accumulation de sel. Une première transition de phase est la nucléation du cristal qui va exercer la pression : c'est le cas de la mirabilite qui nucléée et cristallise dans une solution très sursaturée, à l'équilibre avec la thénardite. Une deuxième transition de phase est la nucléation de la vapeur dans une solution surchauffée qui devient alors sursaturée vis-à-vis du sel. Dans les deux cas, l'évènement apparaît comme brutal et transitoire.

Sur le terrain, l'importance relative de chaque processus (tension capillaire et pression de cristallisation) dépend des conditions environnementales, à savoir l'humidité relative, la température et la présence de sels.

*Sans présence de sel, la tension capillaire est mise en œuvre, sans effet de pression de cristallisation, à condition que les roches aient une porosité hétérogène et qu'elle contienne des micropores. Sur le terrain et expérimentalement, la tension seule n'est que rarement mise en cause (Ansell, 2010 ; Loubster, 2013). La tension seule aurait un effet, mais à long terme, ce qui rend difficile une reproduction de ce processus de manière expérimentale.

*En présence de sels, non seulement la pression de cristallisation est favorisée, mais le changement de géométrie qu'ils imposent augmente l'effet de la tension capillaire. Selon le type de sel, les conditions climatiques sont plus ou moins favorables à l'altération : par exemple, les cycles d'humidité relative favorisent la pression de cristallisation en présence de NaCl, la halite devenant de plus en plus massive et la solution de plus en plus sursaturée. Les cycles d'humidité et le NaCl sont fréquents en zone côtière, sous des climats tempérés, en zone aride (Namibie) ou sur les plateaux désertiques (Chili et Pérou). La halite a donc un pouvoir érosif potentiel important dans ces zones, où l'alvéolisation témoigne de l'action du sel. En Antarctique, les cycles d'imbibition – séchage et la présence de sulfates favorisent non seulement la cristallisation de la mirabilite, mais aussi la croissance de cristaux massifs de thénardite, qui exercent des contraintes. Cet exemple montre aussi à quel point la température peut jouer un rôle : ici, les températures basses favorisent la cristallisation de mirabilite et sa sursaturation. Un autre exemple, dans les déserts chauds où les nuits sont froides, la présence de sulfates favoriserait l'altération.

A chaque fois, Les cristaux massifs non seulement exercent une pression contre les parois, mais permettent la construction de systèmes capillaires. L'altération observée est probablement le résultat de la combinaison des deux processus (sans oublier les autres types d'altération) qui s'alimentent mutuellement. Par exemple, dans le cas du stockage de CO₂ dans les aquifères salés profonds, l'injection de CO₂ assèche la zone de proche puit, favorisant la tension capillaire, et la présence de sel aggrave le phénomène.

En guise de conclusion, le schéma page suivante résume les effets de la pression de cristallisation et de la tension capillaire dans les milieux poreux. Il donne une vision simplifiée et globale de leurs effets et interactions, en contexte de séchage et de cycles climatiques, en présence de NaCl ou de Na₂SO₄.

PHASE DE SÉCHAGE

SURSATURATION

PRESSION DE CRISTALLISATION
HALITE, THÉNARDITE

REDISTRIBUTION DES SELS
CHANGEMENT DE POROSITÉ/PERMÉABILITÉ



NUCLÉATION VAPEUR: RETOUR À L'ÉQUILIBRE

ÉTAT À L'ÉQUILIBRE (RELAXÉ)

IMBIBITION (SOLUTION +/- SALÉE)

HUMIDITÉ: DELIQUESCENTE (NaCl)

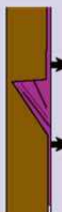
ou

DISSOLUTION THÉNARDITE

ou

PAS DE MIRABILITE

CRISTALLISATION DE MIRABILITE
PRESSION DE CRISTALLISATION
13.9 à 14.8 MPa (20°C)

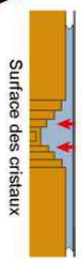


FROID

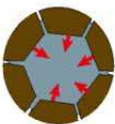
ÉTAT DE TENSION - SURCHAUFFE

Budget géochimique en fin de surchauffe
Valeur de la tension
Temps de surchauffe
Cinétique de dissolution

DISSOLUTION DES SELS
(ET GAZ)



Macropore entouré de micropores



TRACTION DE LA PAROI

Surface des cristaux

REMISE EN SURCHAUFFE

ÉTAT À L'ÉQUILIBRE (RELAXÉ)

CRISTALLISATION DES SELS

PHASE DE SÉCHAGE

DÉSHYDRATATION
MIRABILITE



SI CYCLES IMBIBITION - SÉCHAGE: CRISTAUX MASSIFS DE THÉNARDITE



SI CYCLES RH: CRISTAUX MASSIFS DE HALITE



PRESSION DE CRISTALLISATION

5. Perspectives

L'effet de la tension capillaire a été observé dans des analogues simplifiés de la porosité (microtubes en verre), en présence de sels. La prochaine étape est de reproduire ces systèmes à l'échelle du réseau poreux, ou il sera intéressant d'observer la distribution des sels, et comment celle-ci peut engendrer la capillarité. Aussi, dans un réseau poreux, la position des ménisques est un paramètre important à étudier, puisque qu'elle contrôle l'humidité relative locale et le site de cristallisation des sels. Elle va donc influencer les effets de la tension capillaire et de la pression de cristallisation, et probablement leur importance relative. Dans le milieu naturel, la position des ménisques est matérialisée par la zone capillaire, dont l'épaisseur et la profondeur varie selon les régions. Si elle est proche de l'extérieur de la roche ou du sol, et que l'air est sec, la tension capillaire sera potentiellement plus intense, et les épisodes de tension plus courts. Dans les zones arides soumises à de l'irrigation intensive, la remontée du toit de la nappe favorise cette situation : la forte capillarité non seulement aspire et assèche la nappe, mais génère potentiellement des contraintes importantes de façon répétée.

Loubster (2013) a montré que des cycles d'imbibition séchage (sans sels) sur des roches naturelles pouvaient modifier leur capacité d'absorption et donc leur porosité. Malgré une reproduction difficile (surtout longue) en laboratoire, il serait intéressant de pouvoir observer directement les effets de la tension capillaire seule dans un réseau poreux hétérogène, en utilisant par exemple un milieu transparent, synthétique ou naturel.

A l'échelle du microtube, l'effet de sursaturation lié à la tension capillaire, et comment elle peut engendrer une pression de cristallisation, n'a pas été observé. En effet, la cavitation de vapeur (qui relaxe la tension et provoque la sursaturation) n'a pas été observée en direct à cause de son caractère aléatoire. Il serait intéressant d'observer l'évolution du système après avoir déclenché cette nucléation, dans les systèmes capillaires à double bouchons ou entre la surface des cristaux et la paroi (Fig. 84).

Il serait aussi intéressant de mesurer directement la tension, et la spectroscopie Brillouin le permet (Alvarenga et al., 1993). Cependant les premières tentatives ne sont pas concluantes, le laser Raman provoquant la nucléation de la vapeur.

Pour étudier les propriétés de la solution sous tension, la température semble être un outil intéressant, surtout sur les systèmes à NaCl, dont la solubilité ne varie presque pas avec la température. Des cycles de température à froid montrent des comportements (transitions de phase) intéressants et reproductibles dans les systèmes à papillon, qui méritent d'être approfondis.

Enfin, les expériences réalisées dans ce travail ne concernent que la halite et les sels de Na_2SO_4 , ces sels étant fréquents dans le milieu naturel, très étudiés et connus pour être responsable de l'altération des roches. Il serait bien sûr intéressant d'étudier d'autres sels, notamment dans ceux du système $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, eux aussi fréquents dans le milieu naturel et connus pour être responsables, mais à plus long terme, de l'altération des roches (Matsuoka, 1995). Tous ces sels sont présents dans le milieu naturel, une autre étape serait d'étudier comment ils interagissent et éventuellement coopèrent dans l'établissement des contraintes liées à la pression de cristallisation et la tension capillaire, d'un point de vue géométrique et de sursaturation.

Ces systèmes capillaires construits avec différents sels, où l'on observe des contraintes, pourraient servir d'indicateur de terrain. Dans les situations naturelles ou artificielles d'assèchement, il serait intéressant de rechercher et d'observer des géométries similaires, qui seraient couplées avec des réseaux fissurés autour de la porosité.

RÉFÉRENCES

- Alvarenga A.D., Grimsditch M., and Bodnar R.J. (1993) Elastic properties of water under negative pressures. *J. Chem. Phys.* **98** (11), 8392-8396.
- André M.-F. and Hall K. (2005) Honeycomb development on Alexander Island, glacial history of George VI Sound and palaeoclimatic implications (Two Step Cliffs/Mars Oasis, W Antarctica). *Geomorphology* **65**, 117-138.
- André L., Peysson Y. and Azaroual M. (2014) Well injectivity during CO₂ storage operations in deep saline aquifers – Part 2: Numerical simulation of drying, salt deposit mechanisms and role of capillary forces. *Int. J. Greenh. Gas Control* **22**, 301-312.
- Angeli M., Hébert R., Menéndez B., David C. and Bigas J.-P. (2010) Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of a sedimentary stone with sodium sulfate. *Eng. Geol.* **115**, 193-199.
- Anovitz L. M., Cole D. R., Rother G., Allard L. F., Jackson and A. J., Littrell K.C. (2013) Diagenetic changes in macro- to nano-scale porosity in the St. Peter Sandstone: An (ultra) small angle neutron scattering and backscattered electron imaging analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **102**, 280-305.
- Ansell A. (2010) Investigation of shrinkage in shotcrete on tunnel drains. *Tunn. Undergr. Sp. Tech.* **25**, 607-613.
- Armand G, Noiret A., Zghondi J. and Seyedi D.M. (2013) Short- and long-term behaviors of drifts in the Callovo-Oxfordian claystone at the Meuse/Haute-Marne Underground research Laboratory. *J. Rock Mech. Geotechn. Eng.* **5**, 221-230.
- Armand G., Leveau F., Nussbaum C., de La Vaissiere R., Noiret A., Jaeggi D., Landrein P., and Righini C. (2014) Excavation Induced Fractures at the Meuse Haute-Marne URL Drifts: Geometry and Properties. *Rock Mech. and Rock Eng.* **47**, 21-41.
- Beck, K., and Al-Mukhtar, M. (2010) Evaluation of the compatibility of building limestones from salt crystallization experiments. *Geol. Society, London, Spec. Publ.* **333**(1), 111-118.
- Becker, G. F. and Day A. L. (1916) Note on the linear force of growing crystals. *Journal of geology* **4**: 313-333.
- Benavente D., García del Cura M. A, Bernabéu A. and Ordóñez S. (2001) Quantification of salt weathering in porous stones using an experimental continuous partial immersion method. *Eng. Geol.* **59**, 313-325.

- Benavente D., García del Cura M. A., García-Guinea J., Sánchez-Moral S. and Ordóñez S. (2004) Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated stone. *J. Cryst. Growth* **260**, 532-544.
- Berkeley, E. O. (1904). On some physical constants of saturated solutions. *Phil. Trans. R. Soc. A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, **203**, 189-215.
- Berthelot M. (1850) Sur quelques phénomènes de dilatation forcée des liquides. *Ann. Chim. Phys.* **30**, 232-237.
- Birot P. (1954) Désagrégation des roches cristallines sous l'action des sels. *C. R. Acad. Sci. Paris* **28**, 1145-1146.
- Blackwelder E (1933) The insolation hypothesis of rock weathering. *Am. J. Sci* **21**, 140-144.
- Bouزيد M., Mercury M., Lassin A., Matray J.-M. and Azaroual M. (2011a) In-pore tensile stress by drying-induced capillary bridges inside porous materials. *J. Colloid Interface Sci.* **335**, 494-502.
- Bouزيد M., Mercury L., Lassin A. and Matray J.-M. (2011b) Salt precipitation and trapped liquid cavitation in micrometric capillary tubes. *J. Colloid Interface Sci.* **360**, 768-776.
- Bradley, W. C., Hutton, J. T. and Twidale, C.R. (1978) Role of the salts in the development of granitic tafoni, *South Australia J. Geol.* **86**, 647-654.
- Cardell, C; Rivas, T; Mosquera, MJ; Birginie, JM; Moropoulou, A; Brieto, B; Silva, B and Van Grieken, R. (2003) Pattern of damage in igneous and sedimentary rocks under conditions simulating sea-salt weathering. *Earth Surf. Process. Landforms* **28**, 1-14
- Caupin F. and Herbert E. (2006) Cavitation in water: a review. *C.R. Phys.* **6**, 1000-1017.
- Chauvet F. (2009) Effet des films liquide en évaporation. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- Chavdarian G. V. and Sumner D. Y. (2011) Origin and evolution of polygonal cracks in hydrous sulphate sands, White Sands National Monument, New Mexico. *Sedimentology* **58**, 407-423.
- Chen I.-T., Sessoms D.A., Sherman Z., Choi E., Vincent O. and Stroock A.D. (2016) Stability Limit of Water by Metastable Vapor-Liquid Equilibrium with Nanoporous Silicon Membranes. *J. Phys. Chem. B* **120**, 5209-5222.
- Chretien, A., and Kohlmuller, R. (1966) *Nouveau traite de chimie minérale, Tome II, Lithium, Sodium*. Ed. P. Pascal.
- Cochard H., Hölttä T., Herbette S., Delzon S., and Mencuccini M. (2009) New Insights into the Mechanisms of Water-Stress-Induced Cavitation in Conifers. *Plant Physiol.* **151**, 949-954.

- Cooke, R. U. and Smalley, I.J. (1968) Salt weathering in deserts. *Nature* **220**, 1226-1227.
- Cooke R. U. (1981) Salt weathering in deserts. *Proc. Geol. Ass.* **92** (1), 1-16.
- Correns, C. W. and Steinborn, W. (1939) Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft.. *Zeitschrift für kristallographie* **101**, 117-133.
- Correns C. W. (1949) Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday Society* **5**, 267-271.
- Coussy, O. (2006) Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *J. Mech. Ph. Solids* **54** (8), 1517-1547.
- Dana J. D. (1849) *Manual of geology*, 1st ed. Ivison, Blakeman, Taylor and Company, New York.
- Darwin C. (1839) *Journal of researches (during the voyage of the Beagle)*. Ed. Murray, London.
- Davitt K., Rolley E., Caupin F., Arvengas A. and Balibar S. (2010) Equation of state of water under negative pressure. *J. Chem. Phys.* **133**, art. 174507, 8 pp.
- De Coppet, M. (1872) Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines. *Ann Chim. Phys.* **25**(4), 502-553.
- de la Vaissière R., Armand G. and Talandier J. (2015) Gas and water flow in an excavation-induced fracture network around an underground drift: a case study for a radioactive waste repository in clay rock. *J. Hydrol.* **521**, 141-156.
- de Thury H. (1828) On the method proposed by Mr. Brard for the immediate detection of stones unable to resist frost action. *Ann. Chim. Phys.* **38**, 160-192.
- Debenedetti P. G. (1996) *Metastable Liquids. Concepts and Principles*. Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Delzon S., Douthe C., Sala A., and Cochard H. (2010) Mechanism of water-stress induced cavitation in conifers: bordered pit structure and function support the hypothesis of seal capillary-seeding. *Plant Cell Environ.* **33**, 2101–2111.
- Derjaguin B.V., Churaev N. V. and Muller V. M. (1987) Surface Forces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **92**(9), 1058-1058.
- Derluyn, H., Dewanckele, J., Boone, M. N., Cnudde, V., Derome, D. and Carmeliet, J. (2014). Crystallization of hydrated and anhydrous salts in porous limestone resolved by synchrotron X-ray microtomography. *Nucl. Instrum; Methods Phys. Res. B* **324**, 102-112.

- Desarnaud, J., Grauby, O., Bromblet, P., Vallet, J. M., & Baronnet, A. (2013a) Growth and dissolution of crystal under load: new experimental results on KCL. *Cryst. Growth Des.* **13**(3), 1067-1074.
- Desarnaud J., Bertrand F. and Shahidzadeh N. (2013b) Impact of the kinetics of salt crystallization on stone damage during rewetting/drying and humidity cycling. *J. Appl. Mech.* **80**, 020911, 1-7.
- Desarnaud J., Derluyn H., Carmeliet J., Bonn D. and Shahidzadeh N. (2014) Metastability limit for the nucleation of NaCl crystals in confinement. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 890–895.
- Desarnaud J., Derluyn H., Molari L., de Miranda S., Cnudde V. and Shahidzadeh N. (2015) Drying of salt contaminated porous media: Effect of primary and secondary nucleation. *J. Appl. Phys.* **118**(11), 114901.
- Desarnaud J., Bonn D. and Shahidzadeh N. (2016) The pressure induced by salt crystallization in confinement. *Sci. Rep.* **6**, 30856.
- Destouni G. and Verrot L. (2014) Screening long-term variability and change of soil moisture in a changing climate. *J. Hydrol.* **516**, 131-139.
- Doehne, E. (1994). In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores: Observations at high magnification using the environmental scanning electron microscope. *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Venice*, 143-150.
- Doehne, E., Selwitz, C. and Carson, D. (2002) The damage mechanism of sodium sulfate in porous stone. In *Proceed. of the SALTeXPert Meeting* (pp. 27-146).
- Duperret, A., Taibi, S., Mortimore, R. N., and Daigneault, M. (2005) Effect of groundwater and sea weathering cycles on the strength of chalk rock from unstable coastal cliffs of NW France. *Eng. Geol.* **78**(3), 321-343.
- El Mekki, M., Ramboz, C., Perdereau, L., Shmulovich, K., & Mercury, L. (2010) Lifetime of superheated water in a micrometric synthetic fluid inclusion. *Metastable Systems under Pressure*. Ed. Springer, Dordrecht, pp. 279-292.
- Emmanuel, S., and Berkowitz, B. (2007) Effects of pore-size controlled solubility on reactive transport in heterogeneous rock. *Geophys. Res. Lett.* **34**(6).
- Emmanuel, S. and Ague, J. J. (2009) Modeling the impact of nano-pores on mineralization in sedimentary rocks. *Water Resour. Res.* **45**(4).

- Emmanuel, S., Ague, J. J., and Walderhaug, O. (2010) Interfacial energy effects and the evolution of pore size distributions during quartz precipitation in sandstone. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**(12), 3539-3552.
- Evans I. S. (1970) Salt crystallization and rock weathering: a review. *Revue de géomorphologie dynamique* **19**, 153-177.
- Everett D. H. (1961) The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1541-1551.
- Flatt, R. J. (2002). Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *J. Cryst. Growth* **242** (3-4), 435-454
- Frayse N., Tomé H., and Petit L. (1999) Humidity effects on the stability of a sandpile. *Eur. Phys. J. B* **11**(4), 615–619.
- Gay-Lussac, L. J. (1819). *Sur la dissolubilité des sels dans l'eau*.
- Genkinger, S., and Putnis, A. (2007) Crystallisation of sodium sulfate: supersaturation and metastable phases. *Environ. Geol.* **52**(2), 329-337.
- Goudie, A. (1974) Further experimental investigation of rock weathering by salt and by other mechanical process. *Zeitschrift für Geomorphologie Supplementband* **21**, 1-12.
- Goudie A. and Viles H. (1997) *Salt weathering hazards*. Ed. John Wiley & sons, Ltd, England.
- Green J.L., Durben D.J., Wolf G.H. and Angell C.A. (1990) Water and solutions at negative pressure: Raman spectroscopic study to -80 Megapascals. *Science* **249**, 649-652.
- Hall, K. (1997) Rock temperatures and implications for cold region weathering. I: New data from Viking Valley, Alexander Island, Antarctica. *Permafr. Periglac. Process.* **8** (1), 69-90.
- Hall, K., Thorn, C. E., Matsuoka, N., and Prick, A. (2002) Weathering in cold regions: some thoughts and perspectives. *Prog. in Phys. Geogr.* **26**(4), 577-603.
- Herodotus (1972) *The histories* (translated by A. De Sélincourt). Ed. Pinguin Books, Harmondsworth.
- Imre A., Martinas K. and Rebelo L. P. N. (1998) Thermodynamics of negative pressure in liquids. *J. Non-equilib. Thermodyn.* **23** (4), 351-375.
- Kiselev S. B. and Ely J. F. (2001) Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids. *Physica A* **299**, 357-370.

- Kracek, F. C. (1929) The Polymorphism of Sodium Sulphate. I: Thermal Analysis. *J. Phys. Chem.* **33**(9), 1281-1303.
- Kracek, F. C., & Gibson, R. E. (1930) The Polymorphism of Sodium Sulphate. III. *J. Phys. Chem.* **34**(1), 188-206.
- Kwaad F. J. M. (1970) Experiments on the disintegration of granite by salt action. *University Amsterdam Fysisch Geografisch en Bodemkundig Laboratorium Publicatie* **16**, 67-80.
- Lassin A., Azaroual M and Mercury L. (2005) Geochemistry of unsaturated soil systems: aqueous speciation and solubility of minerals and gases in capillary solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5187-5201.
- Lassin A., Marty N. C. M., Gailhanou H., Henry B., Trémosa J., Lerouge C., Madé B., altmann S. and Gaucher E. C. (2016) Equilibrium partial pressure of CO₂ in Callovian-Oxfordian argillite as a function of relative humidity: experiments and modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **186**, 91-104.
- Lavalle, J. (1853) Recherches sur la formation lente des cristaux à la température ordinaire. *C.R. Acad. Sci.* **36**, 493-495
- Lawrence, J. A., Mortimore, R. N., Stone, K. J., and Busby, J. P. (2013) Sea saltwater weakening of chalk and the impact on cliff instability. *Geomorphology* **191**, 14-22.
- Lewin, S. Z. (1982) The mechanism of masonry decay through crystallization. *Conservation of historic stone buildings and monuments. National Acad. Press, Washington, DC*, pp. 120-144
- Loewel H. (1857) Observations sur la sursaturation des dissolutions salines. *Sixième Mémoire. Ann. Chim. Phys.* **49**, 32-58.
- Loubser, M. J. (2013) Weathering of basalt and sandstone by wetting and drying: A process isolation study. *Geografiska Annales A, Physical Geography* **95**(4), 295-304.
- Lubelli B., van Hees R. P. J., Huinink H. P. and Groot C. J. W. P. (2006) Irreversible dilatation of NaCl contaminated lime-cement mortar due to crystallization cycles. *Cem. Concr. Res.* **36**, 678-687.
- Mahadevan J., Sharma M.M. and Yortos Y.C. (2007) Water removal from porous media by gas injection: experiments and simulation. *Transp. Porous Med.* **66**, 287-309.
- Matsuoka N. (1995) Rock weathering processes and landform development in the Sør Rondane Mountains, Antarctica. *Geomorphology* **12**, 323-339.

- Mc Greevy J. P. (1985) A preliminary scanning electron microscope study of honeycomb weathering of sandstone in a coastal environment. *Earth Surf. Process. Landforms* **17**, 509-518
- Meinzer F. C. and McCulloh K. A. (2013) Xylem recovery from drought-induced embolism: where is the hydraulic point of no return? *Tree Physiol.* **33** (4), 331-334.
- Mercury L. and Tardy Y. (1997a) Negative pressure and thermodynamic properties of capillary water. A concise review paper. *C.R. Acad. Sci. Paris* **324** (11), 863-873.
- Mercury L. and Tardy Y. (1997b) Physicochemical features of water in capillaries and fog water droplets. *C. R. Acad. Sci. Paris* **325**, 12, 947-954.
- Mercury L. and Tardy Y. (2001) Negative pressure of stretched liquid water. Geochemistry of soil capillaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3391-3408.
- Mercury L., Azaroual M., Zeyen H. and Tardy Y. (2003) Thermodynamic properties in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1769-1785.
- Mercury L., Pinti D. L., and Zeyen H. (2004) The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. *Earth & Planetary Sci. Lett.* **223**, 147–161.
- Mercury L, Shmulovich K.I., Bergonzi I., Canizares A., Simon P. (2016) Growing negative pressure in fluid inclusions: Raman monitoring of solvent-pulling effect. *J. Phys. Chem. C* **120**(14), 7697–7704.
- Miller H. (1841) *The Old Red Sandstone*. Nimmo, *Edinburgh*.
- Muller J. and McCauley J. L. (1992) Implication of fractal geometry for fluid flow properties of sedimentary rocks. *Transp. Porous Media* **8**, 133–147.
- Mustoe, C. E. (1982). The origin of the honeycomb weathering. *Bull. Geol. Soc. Am.* **93**, 108-115
- Noiriel, C., Steefel, C. I., Yang, L. and Ajo-Franklin, J. (2012) Upscaling calcium carbonate precipitation rates from pore to continuum scale. *Chem. Geol.* **318**, 60-74.
- Ollier, C. D. (1963) Insolation weathering; examples from central Australia. *Am. J. Sci.* **261**(4), 376-381.
- Ordóñez, S., La Iglesia, Á., Louis, M., and García-del-Cura, M. Á. (2016). Mineralogical evolution of salt over nine years, after removal of efflorescence and saline crusts from Elche's Old Bridge (Spain). *Constr. Build. Mater.* **112**, 343-354.

- Ott H., Andrew M., Snippe J. and Blunt M. J. (2014) Microscale solute transport and precipitation in complex rock during drying. *Geophys. Res. Lett.* **41**, 8369-8376.
- Ott H., Roels, S. M. and de Kloe K. (2015) Salt precipitation due to supercritical gas injection: I. Capillary-driven flow in unimodal sandstone. *Int. J. Greenh. Gas Control* **43**, 247-255.
- Pallares G., González M.A., Abascal J.L.F., Valeriani C., and Caupin F. (2016) Equation of state for water and its line of density maxima down to -120 MPa. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5896-5900.
- Pedretti D., Lassin A., and Beckie R.D. (2015) Analysis of the potential impact of capillarity on long-term geochemical processes in sulphidic waste-rock dumps. *Applied Geochem.* **62**, 75-83.
- Pettenati M., Mercury L., and Azaroual M. (2008) Capillary geochemistry in non-saturated zone of soils. Water content and geochemical signatures. *Applied Geochem.* **23**, 3799-3818.
- Peysson Y., André L. and Azaroual M. (2014) Well injectivity during CO₂ storage operations in deep saline aquifers – Part 1: Experimental investigation of drying effects, salt precipitation and capillary forces. *Int. J. Greenh. Gas Control* **22**, 291-300.
- Prebble, M. M. (1967) Carvernous weathering in the Taylor Dry Valley, Victoria Land, Antarctica. *Nature* **216**, 1194-1195.
- Putnis, A., & Mauthe, G. (2001) The effect of pore size on cementation in porous rocks. *Geofluids* **1**(1), 37-41.
- Putnis A. (2009) Mineral replacement reactions. *Rev. Mineral. Geochem.* **70**, 87-124.
- Putnis A. (2015) Transient porosity resulting from fluid-mineral interaction and its consequences. *Rev. Mineral. Geochem.* **80**, 1-23.
- Pye, K., and Sperling, C. H. B. (1983) Experimental investigation of silt formation by static breakage processes: the effect of temperature, moisture and salt on quartz dune sand and granitic regolith. *Sedimentology* **30**(1), 49-62.
- Qiu C., Krüger Y., Wilke M., Marti D., Rička J., and Frenz M. (2016) Exploration of the phase diagram of liquid water in the low temperature metastable region using synthetic fluid inclusion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 28227-28241.
- Richards, T. W. and Wells, R. C. (1902) The transition temperature of sodic sulphate referred anew to the international standard. *Proceed. Am.Acad. Arts Sci.* **3**(15), 431-440.

- Rijniers, L. A., Pel, L., Huinink, H. P., and Kopinga, K. (2005) Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials—a nuclear magnetic resonance study. *Magn. Reson. Imaging* **23**(2), 273-276.
- Rodriguez-Navarro, C., Doehne, E., and Sebastian, E. (1999) Origins of honeycomb weathering: The role of salts and wind. *Geol. Soc. Am. Bull.* **111**(8), 1250-1255.
- Rodriguez-Navarro C. and Doehne E. (1999) Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf. Process. Landforms* **24**, 191-209.
- Roedder E. (1967) Metastable superheated ice in liquid-water inclusions under high negative pressure. *Science* **155**, 1413-1417.
- Roedder E. and Belkin H. E. (1988) Significance of monophasic fluid inclusions in minerals. *C. R. Acad. Sci Paris* **306**, 2, 283-287.
- Røyne A. and Jamtveit B. (2015) Pore-scale controls on reaction-driven fracturing. *Rev. Mineral. Geochem.* **80**, 25-44.
- Rull, F. (2012) The Raman effect and the vibrational dynamics of molecules and crystalline solids. *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*, 1-60.
- Salleo S., Lo Gullo M., De Paoli D. & Zippo M. (1996) Xylem recovery from cavitation-induced embolism in young plants of *Laurus nobilis*: a possible mechanism. *New Phytol.* **132**, 47-56.
- Scherer G. W. (1999) Crystallization in pores. *Cem. Concr. Res.* **29**, 1347-1358.
- Scherer, G. W. (2004) Stress from crystallization of salt. *Cem. Concr. Res* **34**(9), 1613-1624.
- Schmidt, C., and Ziemann, M. A. (2000) In-situ Raman spectroscopy of quartz: A pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures. *Am. Mineral.* **85**(11-12), 1725-1734.
- Schroeder, W. C., Gabriel, A., and Partridge, E. P. (1935) Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures of 150 to 350°C. I. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Chloride. *J. Am. Chem. Society*, **57**(9), 1539-1546.
- Shahidzadeh-Bonn, N., Desarnaud, J., Bertrand, F., Chateau, X., and Bonn, D. (2010) Damage in porous media due to salt crystallization. *Phys. Review E* **81**(6), 066110.
- Shahidzadeh, N., and Desarnaud, J. (2012) Damage in porous media: role of the kinetics of salt (re) crystallization. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **60**, 24205.

- Shmulovich K. I., Mercury L., Thiéry R., Ramboz C., El Mekki M. (2009) Experimental superheating of water and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 2457-2470.
- Šimůnek, J. and van Genuchten M. T. (2008) Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS. *Vadose Zone J.* **7**, 782-797.
- Smith, B. J., and McGreevy, J. P. (1988) Contour scaling of a sandstone by salt weathering under simulated hot desert conditions. *Earth Surf. Proc. Landforms* **13**(8), 697-705.
- Stack, A. G. (2015). Precipitation in pores: A geochemical frontier. *Rev Mineral Geochem.* **80**, 165-190.
- Stanley H.E., Kumar P., Xu L., Yan Z., Mazza M.G., Buldyrev S.V., Chen S.-H., Mallamace F. (2007) The puzzling unsolved mysteries of liquid water: some recent progress. *Physica A* **386**, 729-743.
- Steiger M. (2005a) Crystal growth in porous materials-I: The crystallization pressure of large crystals. *J. Cryst. Growth* **282**, 455-469.
- Steiger M. (2005b) Crystal growth in porous materials-II: Influence of crystal size on the crystallization pressure. *J. Cryst. Growth* **282**, 470-481.
- Steiger M. and Asmussen S. (2008) Crystallization of sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na₂SO₄-H₂O and the generation of stress. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4291-4306.
- Strini, A., Guglielmin, M., and Hall, K. (2008) Tafoni development in a cryotic environment: an example from Northern Victoria Land, Antarctica. *Earth Surf. Process. Landforms* **33**(10), 1502-1519.
- Sunagawa I. (1999) Growth and morphology of crystals. *Forma* **14**, 147-166.
- Taber, S. (1916) The growth of crystals under external pressure. *Am. J. Sci.* **41A**, 532-557.
- Takahashi M., Izawa E., Etou J. et Ohtani T. (2002) Kinetic characteristic of bubble nucleation in superheated water using fluid inclusions. *J. Phys. Soc. Japan* **71** (9), 2174-2177.
- Tambach J. T., Koenen M., Wasch L.J. and van Bergen F. (2015) Geochemical evaluation of CO₂ injection and containment in a depleted gas field. *Int. J. Greenh. Gas Control* **61**, 61-80.
- Tanger J. C. IV and Helgeson H. C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am J. Sci.* **288**, 19-98.

- Tardy Y. and Nahon D. (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation. *Am. J. Sci.* **285**, 865-903.
- Tardy Y. and Novikoff A. (1988) Activité de l'eau et déplacement des équilibres gibbsite-kaolinite dans les profils latéritiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* **306**, 2, 39-44.
- Tardy Y. (1997) *Petrology of laterites and tropical soils*. Ed. Balkema, Rotterdam.
- Tas N.R., Mela P., Kramer T., Berenschot J.W. and van den Berg A. (2003) Capillarity induced negative pressure of water plug in nanochannels. *Nano lett.* **3**, 1537-1540.
- Thomson, J. (1860-1862) On crystallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to change of forms crystal. *Proc. R. Soc. London* **11**, 472-481.
- Touhami I., Chirino E., Andreu J. M., Sánchez J. R., Moutahir H. and Bellot J. (2015) Assessment of climate change impacts on soil water balance and aquifer recharge in a semiarid region in south east Spain. *J. Hydrol.* **527**, 619-629.
- Trolard F. and Tardy Y. (1987) The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 945-957.
- Trolard F. and Tardy Y. (1989) A model of Fe³⁺-kaolinite, Al³⁺-goethite, Al³⁺-hematite equilibria in laterites. *Clay minerals* **24**, 1-21.
- Tsui, N., Flatt, R. J., Scherer, G.W. (2003) Crystallization damage by sodium sulfate. *J. Cult. Herit.* **4**, 109-115.
- Van, T. T., Beck, K., and Al-Mukhtar, M. (2007) Accelerated weathering tests on two highly porous limestones. *Environ. Geology* **52**(2), 283-292.
- Vinsot A., Linard Y., Lundy M., Necib S., Wechner S. (2013) Insights on desaturation processes based on the chemistry of seepage water from boreholes in the Callovo-Oxfordian argillaceous rock. *Procedia Earth Planet. Sci.* **7**, 871-874.
- Wagner W. and Pruss A. (2002) The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31** (2), 387-535.
- Walther J. (1912) *Das Gesetz der Wüstenbildung in Gegenwart und Vorzeit*. Ed. Quelle and Mayer, Berlin. 342 pp.

- Wanders N. and Wada Y. (2015) Human and climate impacts on the 21st century hydrological drought. *J. Hydrol.* **526**, 208-220.
- Wang Y., Bryan C., Xu H. and Gao H. (2003) Nanogeochemistry: Geochemical reactions and mass transfers in nanopores. *Geology* **31**, 387-390.
- Weinberger R. (1999) Initiation and growth of cracks during desiccation of stratified muddy sediments. *J. Struct. Geol.* **21**, 379-386.
- Wellman H.W. and Wilson A.T. (1965) Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments. *Nature* **203**, 1097-1098.
- Wuite, J. P. (1914) Das System Natriumsulfat-Wasser. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **86**(1), 349-382.
- Yu, S., and Oguchi, C. T. (2013) Is sheer thenardite attack impotent compared with cyclic conversion of thenardite–mirabilite mechanism in laboratory simulation tests? *Eng. Geology* **152**(1), 148-154.
- Yu, S., & Oguchi, C. T. (2015) Is sodium sulphate invariably effective in destroying any type of rock? *Geol. Society, London, Spec. Publ.* **333**(1), 43-58.
- Zehnder, K., & Arnold, A. (1989) Crystal growth in salt efflorescence. *J. Cryst. Growth* **97**(2), 513-521.
- Zhang L. and Zhou T. (2015) Drought over East Asia: A review. *J. Clim.* **28**, 3375-3399.
- Zheng Q., Durben D.J., Wolf G.H. and Angell C.A. (1991) Liquids at large negative pressures: water at the homogeneous nucleation limit. *Science* **254**, 829-832.
- Zimmerman M. H. (1983) *Xylem Structure and the Ascent of Sap*. Ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany and New York, USA
- Zwalińska, K., & Dąbski, M. (2012) Cavernous weathering forms in SW Iceland: a case study on weathering of basalts in a cold temperate maritime climate. *Miscellanea Geographica-Regional Studies on Development* **16**(1), 11-16.

ANNEXES

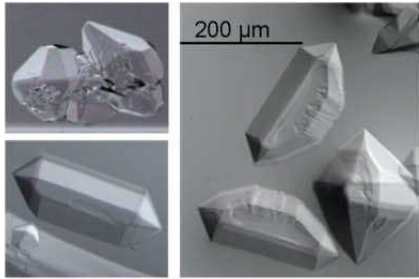
THENARDITE ET MIRABILITE

DESCRIPTION

THENARDITE Na_2SO_4

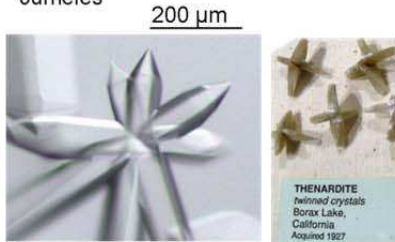
(A) Système orthorhombique

* Cristaux souvent bipyramidaux



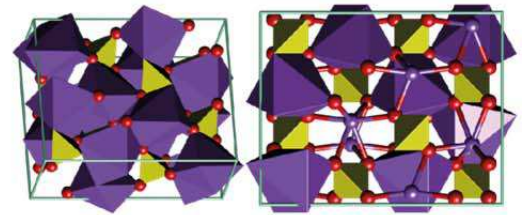
mindat.com

* Jumelés



mindat.com

* Tabulaires prismatiques (rare)



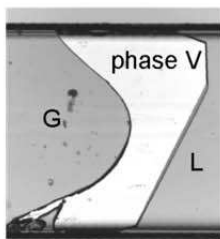
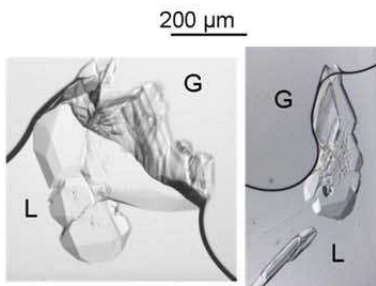
(B) Environnements * dépôts massifs (évacuaires, lacs salés associés à la mirabilite, fumerolles)

* efflorescence primaire ou secondaire (pulvérulente (déshydratation de la mirabilite))

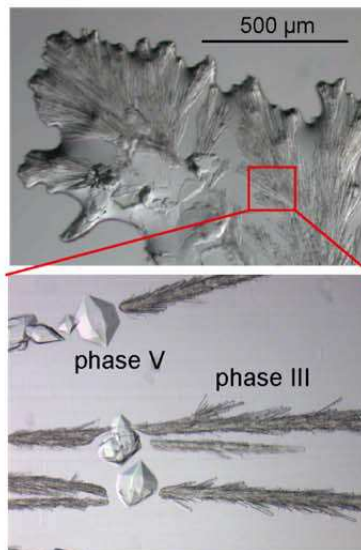


(C) Cristallisation primaire ou secondaire

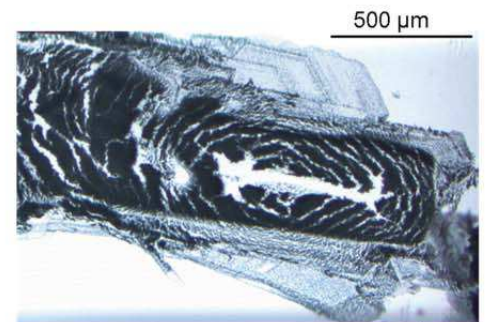
* Cristallisation primaire: phase V



* Phase III à V



* Déshydratation de la mirabilite



Pseudomirabilite

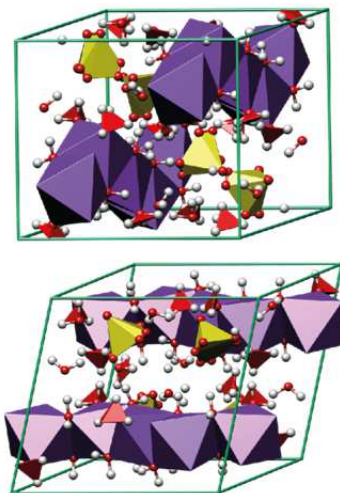
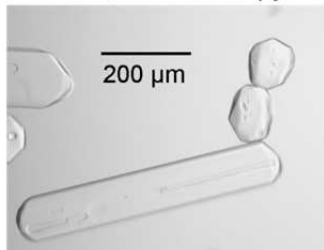
mindat.com

MIRABILITE $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

(A) Système monoclinique



Cristaux prismatiques, tabulaires, aciculaires, rarement bipyramidaux



mindat.com

(B) Environnements



En masse dans les lac alcalins (Soda lake, Californie)



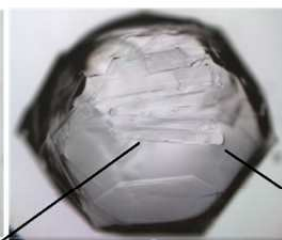
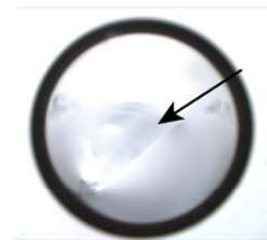
Efflorescence basse température (cave, évaporites)



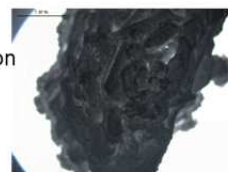
mindat.com

(D) Nucléation dans la solution

Mirabilite



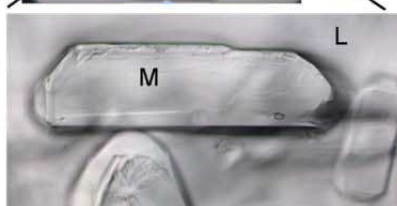
Déshydratation



"Pseudomirabilite"

1 mm

200 µm



(C) Déshydratation rapide (>20°C) en µcristaux de thénardite



mindat.com

2 mm



"Pseudomirabilite" (forme primaire préservée)



500 µm

Déshydratation de l'efflorescence "whiskers" et croûtes



Claudie HULIN

Couplage géochimie-géomécanique dans les milieux non saturés Tension capillaire – Pression de cristallisation

Dans la zone insaturée, l'altération des roches poreuses en condition de séchage est attribuée principalement aux sels qui cristallisent dans la solution porale lors de son évaporation. Ils exercent une pression (pression de cristallisation) contre les parois du pore dont le moteur est la sursaturation de la solution. Dans le même contexte, l'eau porale qui est retenue par capillarité dans les pores nanométriques est amenée sous pression négative. L'eau sous tension capillaire exerce une traction mécanique contre les parois du pore, mais aussi modifie les équilibres chimiques. Ces deux mécanismes, pression de cristallisation et traction capillaire, qui sont de nature physique, ont pour origine le déséquilibre chimique entre l'eau porale et l'air sec.

Des expériences de cristallisation de sels (Na_2SO_4 , NaCl) permettent 1/ de mettre en évidence des conditions favorables à l'expression de la pression de cristallisation, qui apparaît comme un phénomène brutal et transitoire provoqué par la relaxation d'un état de déséquilibre (sursaturation), et 2/ de montrer que la tension capillaire, générée par une interface nanométrique, peut être transmise à un macrovolume dans un système géométrique particulier construit par les sels. L'état de tension y est métastable (l'eau est surchauffée) mais dure suffisamment longtemps pour observer les effets mécaniques (traction) et chimiques (dissolution) attendus. La relaxation brutale de l'état de surchauffe permet une rapide sursaturation, qui est le moteur de la pression de cristallisation.

Ainsi, les cycles climatiques sont à l'origine d'événements brutaux et transitoires qui marquent la relaxation d'un état de déséquilibre (surchauffe et sursaturation), contrôlés par la tension capillaire et la cristallisation des sels qui coopèrent pour altérer la roche en conditions de séchage.

Mots clé : milieux poreux insaturés, conditions évaporatoires, tension capillaire, surchauffe, sursaturation, pression de cristallisation, transitions de phase, altération.

Chemical - mechanical coupling in unsaturated porous media Capillary tension – Crystallization pressure

The alteration of porous media in drying conditions is generally attributed to the pressure exerted by growing salts from the poral evaporating solution against the pore wall (crystallization pressure). In drying conditions, the water retained by capillarity in nanometric pores is under absolute negative pressure. Water under capillary tension exerts a mechanical traction against the pore walls but also modifies the chemical equilibria and so rock-fluid interactions. Crystallization pressure and capillary tension, which are physical processes, are both induced by the disequilibrium between poral water and dry air.

Salt crystallization experiments in microtubes (Na_2SO_4 , NaCl) show some favorable conditions for crystallization pressure - in terms of supersaturation and geometry - which is transient and brutal. A second series of experiments shows that capillary tension, generated by a nanometric liquid air interface, can be transmitted to a macrovolume of aqueous solution in a particular geometric system built with salts. The tensile state is metastable (superheated), but long enough to modify significantly the chemical budget of the system and to see mechanical effects. The brutal relaxation of the superheating state by vapor nucleation induces a rapid salt supersaturation which is the driving force of the crystallization pressure.

The salt growth (during evaporation) and capillarity cooperate in drying conditions to alter porous media. During climate cycles (especially humidity) they control and induce transient and brutal events which mark the end of metastable states (superheating and salt supersaturation).

Keywords: porous media, drying conditions, capillary tension, superheating, salt supersaturation, crystallization pressure, phase transitions, alteration.

**Institut des Sciences de la Terre d'Orléans
1A rue de la Férollerie 45071 Orléans cedex 2**