# Composition des océans des lunes de Jupiter et Saturne - Approches thermodynamique et expérimentale

Olivier Bollengier

▶ **To cite this version:**

Olivier Bollengier. Composition des océans des lunes de Jupiter et Saturne - Approches thermodynamique et expérimentale. Planétologie. Université de Nantes, 2013. Français. NNT : . tel-00981491

**HAL Id: tel-00981491**

**https://theses.hal.science/tel-00981491**

Submitted on 22 Apr 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

———

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR, GÉOSCIENCES, ARCHITECTURE (SPIGA)**

Année 2013

# Composition des océans des lunes de Jupiter et Saturne – Approches thermodynamique et expérimentale

———

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers
Spécialité : Planétologie

*Présentée*
*et soutenue publiquement par*

**Olivier BOLLENGIER**

*Le 19 décembre 2013, devant le jury ci-dessous*

| | |
|---|---|
| Président | Nicolas MANGOLD, Directeur de recherche, LPG-Nantes, Nantes |
| Rapporteurs | Isabelle DANIEL, Professeur, Université de Lyon |
| | Bernard SCHMITT, Directeur de recherche, IPAG, Grenoble |
| Examinateurs | Daniel CORDIER, Chargé de recherche, Observatoire de Besançon |
| | Denis TESTEMALE, Chargé de recherche, Institut Néel, Grenoble |

*Directeur de thèse : Olivier GRASSET, Professeur, Université de Nantes*

*Co-encadrants de thèse : Gabriel TOBIE, Chargé de recherche, LPG-Nantes, Nantes*
*Yann MORIZET, Maître de conférence, Université de Nantes*

A... a joke. Okay! How about this:

There is this farmer, and he has these chikens, but they won't lay any eggs. So, he calls a physicist to help! The physicist then does some calculations, and he says: "Um, I have a solution, but, it only works for spherical chickens in a vacuum!"

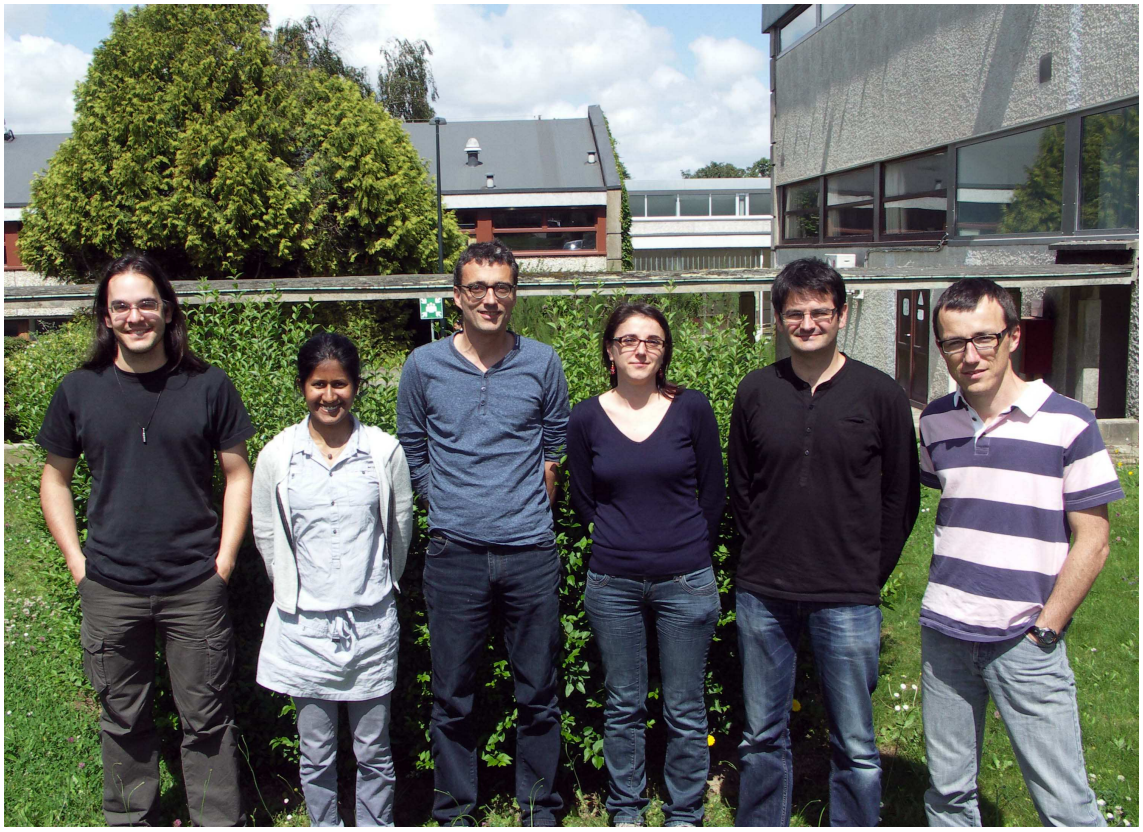
*Leonard Hofstadter, The Big Bang Theory*

# Remerciements

Je souhaite ouvrir ces quelques pages en adressant mes plus sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse. Ce fut un honneur particulier d'avoir eu Nicolas Mangold pour président et d'avoir soumis mon travail aux critiques de Isabelle Daniel et de Bernard Schmitt. J'ai tout autant apprécié la présence et les critiques de Daniel Cordier et de Denis Testemale. Je réitère mes remerciements les plus sincères à Isabelle et à Bernard pour leur compréhension face aux péripéties calendaires et postales qui caractérisèrent le rendu de mon manuscrit. Merci à tous d'avoir accepté de juger mes travaux et, pour les membres extérieurs, d'avoir fait le déplacement jusqu'à Nantes ce 19 décembre. Un merci sincère pour tous vos commentaires. J'espère que les mois prochains seront l'occasion de conclure au mieux l'étude du système $H_2O - MgSO_4$ en remerciement de votre intérêt. Également, bien que sa présence fut informelle, je souhaite adresser un très grand merci à Jean-Claude Chervin pour nous avoir fait le plaisir et l'honneur de sa présence à la soutenance. Plaisir doublé d'une signification toute particulière, puisque c'est Jean-Claude qui a fourni au LPG-Nantes les rubis grâce auxquels ont été réalisées toutes les mesures de pression au cours de cette thèse. Un très, très grand merci, donc !

Mes plus chaleureux remerciements vont à mon directeur de thèse Olivier Grasset, grand druide des corps glacés et des astres lointains, pour ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines. Un immense merci pour m'avoir fait tomber dans les satellites de glace lorsque j'étais petit, et pour avoir accepté en thèse l'étudiant plus que perfectible que j'étais. S'initier à la thermodynamique, à la haute pression et aux diagrammes de phase à ton contact fut une expérience unique - les mots me manquent. Merci infiniment pour ta sagesse, ta patience et ta compréhension tout au long de la thèse, et plus particulièrement encore lors de l'écriture du papier et pendant l'épreuve que fut la rédaction du manuscrit. Merci pour l'organisation de la soutenance. Ta confiance et la grande liberté dont tu m'as laissé jouir ces dernières années ont largement contribué à faire de cette thèse une expérience enrichissante et formatrice, et à permettre son aboutissement. Merci de m'avoir offert l'occasion de faire mes armes sur ce sujet passionnant. Quoi qu'il advienne dans les années à venir, j'aurai une émotion particulière lorsque nous parviendront les prochaines images du système de Jupiter.

Je ne peux qu'adresser les mêmes remerciements à Gabriel Tobie. Un très grand merci pour ta gentillesse, ton enthousiasme et tes idées toujours nouvelles (et les passionnantes discussions associées) auxquelles cette thèse doit également beaucoup.



Un très grand merci pour ton encadrement (en particulier lorsque JUICE éloignait Olivier) et pour tout ce qu'a permis EXOWATER ces dernières années : instrumentation, conférences et soutien après la thèse (ce ne sont ici que quelques mots, mais je mesure la très grande chance qui fut la mienne). Je serais toujours (humblement) stupéfait de l'étendue de ta curiosité et de tes connaissances, et de la clarté et de la pertinence de tes avis sur toutes les questions liées aux satellites de glace. Je peux m'enorgueillir avec toi d'avoir eu pour encadrant un des plus grands spécialistes de ces lunes. Ce fut un immense plaisir, et j'attends avec impatience nos futurs échanges sur l'intérieur de ces corps.

Merci beaucoup également à Yann Morizet, ramaniste chevronné et grand avocat du $CO_2$. $CO_2$ qui, paradoxalement, ne m'a pas permis d'avoir autant d'échanges avec toi que je l'avais souhaité au début de la thèse... Yann, ce sont cependant bien tes lumières sur les systèmes ioniques qui ont éclairé la seconde partie de la thèse et, si les choses se poursuivent comme elles sont parties pour le faire, la suite de mon aventure. De l'autre côté de l'échelle du temps, je n'oublie pas que c'est avec toi que j'ai fait mes premiers pas au LPGN (il y a presque sept ans). Au cours de ces années, ta bonne humeur et ton esprit tranchant furent uniques, et tes conseils et tes avis éclairés sur tout un tas de questions scientifiques (ou non) me furent précieux. Je me suis résigné au fait que tes faveurs seront toujours aux silicates plutôt qu'aux glaces ! Te sachant plus adroit avec un spectromètre qu'avec une capsule, je suis convaincu que de très belles choses attendent les silicates nantais !

Je n'oublie pas, bien sûr, Erwan Le Menn. Erwan, que j'ai enquiquiné presque

chaque jour depuis le master (et souvent beaucoup de fois chaque jour !) avec le chaud et le froid, le vide et les hautes pressions, les vannes et les écrous, l'infrarouge et le Raman, l'eau, les gaz... bref, tous les instruments, capteurs, matériaux, métrologies et techniques qui ont occupé toutes mes journées dans les salles d'expérimentation ces sept dernières années. Un merci sans limite pour ta bonne humeur et ta patience inébranlable, pour ces explications nombreuses et répétées auxquelles je dois à ce jour la très grande partie de mon savoir-faire en laboratoire. J'ai bien du mal à trouver les mots pour exprimer ma reconnaissance. Ce fut un immense plaisir de partager avec toi les expériences que furent le forum des hautes pressions (je pense qu'ils se souviennent encore de l'équipe nantaise de baby-foot), la conférence sur l'habitabilité des lunes de glace, et les nuits au synchrotron en compagnie de glaçons récalcitrants. Un immense merci pour ton concours sans lequel cette thèse n'aurait simplement pas été possible. Au très grand plaisir de poursuivre collaborations et discussions de montages salvateurs et novateurs dans les années à venir.

Même si emplois du temps et avancées de la thèse ne m'ont pas permis d'exploiter votre encadrement autant que je l'aurais souhaité, travailler avec vous quatre fut un honneur et un plaisir au regard desquels je m'estime avoir été extrêmement chanceux.

Merci à l'ensemble du personnel du LPG-Nantes pour son accueil et son excellente humeur au cours de ces sept dernières années. Sept ans ! J'avoue avoir quelques émotions au souvenir de ma première venue et à l'idée que cette excellente période va bientôt prendre fin. Merci à l'ensemble du personnel enseignant, technique et scientifique du laboratoire qui m'a permis de bâtir mon esprit critique et scientifique et m'a laissé poser les premières pierres de ma vie professionnelle. Merci pour votre passion, pour votre indulgence, pour l'assistance et les réponses que chacun d'entre vous m'a apportées ces dernières années. Merci pour tout ce savoir transmis.

Merci beaucoup pour tous vos témoignages d'amitié le jour de la soutenance (et mille mercis à Hervé, Laurent et Erwan pour ce cadeau absolument unique !).

Un merci chaleureux aux organisateurs de tous les ateliers et forums, de toutes les conférences et écoles d'été qui furent (et sont !) des marqueurs et moteurs si importants de la communauté scientifique (et de la vie des jeunes chercheurs). Une pensée particulière pour le meeting EPSC-DPS 2011 à Nantes et de son exposition associée "Voyages Planétaires" qui furent pour moi une première conférence toute particulière et une occasion absolument unique de transmettre notre passion au public (et mes plus chaleureuses félicitations à ceux dont les noms font maintenant partie des étoiles !). Merci aux organisateurs des conférences AbGradCon 2012 (et mes plus sincères amitiés à Amy, Shannon, Guillaume, Aaron, Heshan, Sanjoy et à tout le réseau SAGAN) et EJC 2013 (en dépit d'emplois du temps chargés...) pour vos efforts qui font vivre la communauté des jeunes chercheurs en exobiologie. Merci aux organisateurs de l'école de spectroscopie Raman à Nancy en 2012 qui fut extrêmement instructive et enrichissante. Merci aux organisateurs du 8e forum de technologie des hautes pressions pour cette rencontre dynamisante.

Un grand merci à Cécile Taffin pour sa personnalité chaleureuse et son encadrement dynamique pendant le M2. Je n'oublierai pas de sitôt ces quelques mois à scruter des grains de glace de bon matin à -20˚C dans la chambre froide et les discussions sur les spectres qui s'ensuivirent pour décortiquer le pôle sud d'Encelade. Les échanges et l'esprit d'équipe qui animèrent ce stage comptent aujourd'hui parmi mes meilleurs souvenirs au LPG-Nantes. Et à la fin de ces semaines bien remplies, c'est encore toi qui nous motivait pour ces excellentes sessions "cuisines du monde" entre les cours de badminton et de karaté (shutō !). Merci beaucoup pour tous ces excellents moments !

Je souhaite également adresser un remerciement particulier à Éric Boeuf pour sa patience, sa disponibilité et sa capacité à faire fonctionner (bien malgré nous) l'ensemble de ces unités logiques sans lesquelles tous ces travaux seraient impossibles. Également, un très grand merci à Carole La pour sa tenue irréprochable de la salle de chimie, pour son bon esprit et son volontarisme qui facilitèrent considérablement la seconde partie de cette thèse. Merci à Isabelle, Stéphanie et Marie-Claire pour vos concours précieux sans lesquels nous aurions déposé les armes il y a déjà longtemps.

Je souhaite également adresser de tout particuliers remerciements aux nantais expatriés à Pasadena ! Un très, très grand merci à Mathieu Choukroun pour sa gentillesse, sa rigueur infaillible et sa grande qualité scientifique, pour son inébranlable patience en dépit d'un emploi du temps sans pitié, et pour ses réponses toujours positives et ô combien précieuses à toutes mes questions scientifiques et à tous mes tracas administratifs. La richesse de tes idées, ta rigueur et ta perspicacité furent des guides au cours de cette thèse. Un très grand merci à la famille Choukroun pour son accueil très chaleureux en 2012. Merci beaucoup également à la famille Sotin pour son accueil infaillible lors de toutes nos visites à Pasadena. Un grand merci à Christophe pour sa gentillesse et son accessibilité. Merci encore à Christophe et Mathieu d'avoir surmonté tous les tracas administratifs ayant permis nos visites au JPL et ces aperçus de la recherche passionnante qui y est menée !

Une mention spéciale à tous les co-bureaux qui ont supporté ma présence depuis le M2 ! Merci à Alexandra, notre fieffée paléontologue, pour son esprit et sa présence très agréable lors de mon arrivée à plein temps au LPGN ! J'espère que ta quête des serpents à pattes se poursuit pour le mieux ! Merci Adriana pour ta patience et ta persévérance exemplaires dans la poursuite des clathrates de $CO_2$ ! Je souhaite de tout cœur que les choses pour toi se poursuivent pour le mieux dans les années à venir. Un grand merci à Lucile, compagne de ces joueuses hautes pressions, pour ces occasions d'appréhender le système $H_2O - CH_4$. Merci beaucoup pour ces opportunités uniques et très excitantes que furent les expériences à l'ESRF. Je croise sincèrement les doigts pour toi pour la suite... que tous reconnaissent enfin la vraie place des satellites de glace ! Merci Ondrej pour ton calme, ta discrétion et ton imperturbable bon esprit ! T'avoir eu pour co-bureau fut un véritable plaisir ! Plus récemment, merci à Clémence et Nadia pour leur patience et leur calme dosé depuis leur arrivée au bureau 57 - et tout particulièrement pendant la rédaction du manuscrit... Vos présences joviales furent sincèrement très précieuses au cours de ces mois délicats. Je concède platement mon infériorité logistique et numérique lors des quelques batailles aériennes qui prirent place entre nos murs - mais soyez sûres que mon département R&D ne sera pas en reste dans les années à venir ! Plus sérieusement, ma discrétion et mes journées bien remplies ces derniers mois n'ont certainement que trop peu laissé paraître ma considération pour vos thèses. Clémence, tes intérêts conjoints pour l'analytique et le numérique sont remarquables, et je te souhaite les meilleures aventures avec les dunes de glace. Nadia, depuis le début de ta thèse, je suis admiratif de la patience et de l'obstination dont tu as fait preuve à l'égard d'un sujet que je sais très complexe (pour n'en avoir abordé moi-même qu'une modeste partie). Je ne doute pas un instant que tu sauras mener ce projet à bien, et j'attends avec impatience l'émergence d'un modèle Tobie-Lefèvre-Marounina-Choukroun-Grasset-Bollengier ! Et je me dois de le dire à nouveau, ta lumière lors des heures les plus sombres fut telle celle d'Eärendil (que je saurai désormais toujours retrouver grâce à ce très bel astrolabe !). De tout cœur, mes meilleurs encouragements à toutes les deux pour la suite !

Si la thèse fut possible, c'est aussi en grande partie grâce à tous ces petits moments au laboratoire (et ailleurs) en compagnie de personnes admirables. Un immense merci à tous les jeunes chercheurs du LPG-Nantes (et d'ailleurs !) grâce à qui ces années furent si agréables. Merci Shan pour ta présence très agréable durant le M1 (icy moons forever ! !) et pour ton excellent accueil à Zurich (et les visites de l'ETH, de Lucerne, et d'une station maudite dont je tairai le nom) lorsque nous sommes venus te voir avec Thomas. Bonne chance pour la dernière ligne droite, et tous mes meilleurs vœux de succès pour cette très belle initiative qu'est Astrolabe ! Un grand merci à Guillaume Bellino ! Ce fut un très grand plaisir de travailler avec toi, tant pour ta bonne humeur que pour ton acharnement devant une cellule à enclumes ! On les a eu, ces clathrates ! C'est sans surprise que j'ai appris le bon déroulement de ta thèse, et je suis convaincu que la suite sera excellente ! Un grand merci également à un jeune druide que j'ai fort en affection, Boris ! Boris, j'ai énormément apprécié ces quelques mois que nous avons pu partager, tant pour nos aventures scientifiques que culinaires ou fantastiques ! Je ne doute pas un instant que

ta perspicacité, ta culture et ta curiosité seront à l'origine de très belles choses pour la suite ! Un merci tout particulier pour ce mug Guinness qui a largement contribué à l'achèvement de la thèse ! Merci à Priscille et toi d'avoir fait le déplacement jusqu'à Nantes pour ma soutenance. Merci beaucoup à Marion d'avoir pensé à moi avec ce chaton en chocolat lorsqu'à mon tour j'affrontais la grande épreuve. Enfin, la grande épreuve... comme tu le disais à l'époque déjà, le plus difficile nous attend sans doute encore... je te souhaite sincèrement de finir par trouver une place largement méritée pour mener à bien tes recherches. Merci à Boris, notre multiclassé Géologue-Gemmologue-Planétologue, pour ces récits d'aventures, de choses qui tournent, de choses qui brillent, pour cet humour discutable dans lequel je me suis tout à fait retrouvé, et surtout pour ces quatre petits cailloux de l'espace ! Sergent Golle ! C'est avec une immense fierté doublée d'une profonde émotion que je vais quitter mes fonctions à la tête du PGE. Immense fierté en raison du travail accompli et de l'état de nos services à l'heure prochaine de mon départ ; profonde émotion, car je me souviens comme au lendemain de ces permanences SOS Planètes, de ces Dangers Graves Imminents, de ces prises de position sans concession, de ces coups de gueule, de ces capuches, de cette danse privilégiée, de ces barbecues, de SPIGA (la pizzéria, bien sûr...), des geckos, des récits épiques dignes des plus grandes heures du BTP... Tu fais partie des présences qui ont beaucoup compté au boulot (et en-dehors) ces dernières années. Mille mercis. Une pensée particulière également pour mon vieux compagnon flamand et géologue d'exception, Geoffrey, et pour nos parcours différents mais pourtant étrangement liés... j'espère que ceux-ci se croiseront à nouveau dans un futur plus ou moins proche. En attendant, merci pour ton caractère et ton esprit depuis la L1, bravo pour ce chemin que tu as construit, et un immense merci pour ta contribution musicale (matérielle et artistique) le 19 décembre ! Merci à Aurore, dame de grande qualité et digne descendante d'une illustre lignée, pour ce ton toujours joyeux, ces accueils toujours chaleureux, ces démonstrations d'escrime... Mille fois merci pour les capes imperméables, dons elfiques qui nous furent si précieux à Boris et moi-même... et, bien sûr, un très grand merci à toi et Sylvestre pour cette expérience tout à fait unique au Fort l'Écluse ! Continue à buller et à nous fasciner avec tes verres ! Merci à Marine pour une bonne humeur permanente, pour une oreille très souvent attentive lors de l'organisation d'expéditions "boulangerie", pour cette excellente journée au Pouligen ! Un grand merci Joana pour ta bonne humeur, ton dynamisme et ton volontarisme de chaque instant, pour cet accent chantant, pour avoir adopté les phasmes dès leur plus jeune âge, pour des avis toujours pertinents. Un grand merci à toi et Diana pour ces excellentes préparations portugaises dont vous nous avez régalé le 19 décembre (et les jours qui ont suivi...). Qui sait, peut-être avec les données magnétiques de JUICE en viendras-tu à te prendre d'affection pour les satellites de glace ! Merci également à Baptiste pour ces échanges toujours instructifs et passionnants sur les matériaux glacés et les expériences de laboratoire ! Ce fut un plaisir particulier de se revoir à Paris et à San Francisco (même si, je crois, des perspectives prochaines occupaient quelque peu nos esprits...), et c'est une fierté d'avoir un expérimentateur de ta trempe et scientifique de ta culture parmi les communautés d'exobiologie et des satellites de glace. Je suis convaincu que ton contact et tes compétences t'ouvriront de brillantes portes, et, comme tu l'as suggéré, je serais très heureux que nos chemins nous offrent la possibilité de collabo-

rations prochaines. Révolutionnons les mondes de glace ! ! Je conclurai cette partie par un grand merci à Philippe, Maître Cance, pour sa présence permanente, curieuse, toujours calme et posée. Maître mathématicien, grand instigateur des parties de go, pilier majeur des séances de touch rugby, concepteur d'ailerons et ingénieur de mise à feu d'élite, collecteur hors-pair les jours de soutenance, unique compagnon de troisième année, et, je ne l'oublie pas, grand contributeur pour mon grand jour. Derrière ta nature discrète, j'ai beaucoup apprécié tes investissements sincères et déterminants sur de nombreux aspects de la vie du laboratoire ces dernières années. À toi qui est peut-être le prochain à passer sur la planche, je souhaite tout mon courage (et ne doute pas que tu nous impressionneras par une présentation claire de ton sujet ardu, comme tu l'as déjà fait par le passé).

Merci à tous les autres jeunes chercheurs (Alice, Diana, Maïwenn, Marion, Méric, Ianis) et chercheurs un peu moins jeunes (Erell, Paul et Mathieu, Susan, Colleen, Teodolina, Benjamin, Gaëlle, Deborah, Jonathan, Delphine, Armelle, Laetitia, Rose-Marie, Julien, Katia...) - et à tous ceux que j'ai pu oublier - avec qui le temps passé au LPG-Nantes fut bien trop court grâce à tous ces moments conviviaux, ces séances de touch, ces gâteaux, ces soirées...

Le bureau 59 aura occupé une place toute particulière pendant ces quelques années (bon, d'accord... sans le bureau 59, ce manuscrit n'aurait peut-être jamais vu le jour). Mélanie. Un immense merci à toi, ô mère Ségard, pour ta présence et ton esprit si précieux ces dernières années (et particulièrement lors des moments les moins faciles). Je garderai des souvenirs impérissables de ces semaines à trois chiffres, de ces préparations de pots de thèse, de ces vinmagissons (surtout lorsque les vingt mages n'y étaient pas), de ces sushis, de ces sorties Batala, de ces rires, de ces larmes, de ces ras-le-bol et de ces enfin, bref, de tous ces moments grâce auxquels la vie au laboratoire (et en-dehors) fut surmontable ! On en est revenu, du Mordor ! Et... erm... merci pour la piscine..! Thomas ! Un de mes plus grands regrets est d'avoir attendu la thèse pour partager avec toi ces moments uniques d'humour cornetien, d'alimentation saine et de guitares accordées. Une certaine retenue m'interdit d'en écrire davantage ici, mais sache que je garderai d'excellents souvenirs de ces années passées et que j'espère plus que tout que nous aurons l'occasion d'en faire de nouveaux. Je pourrais même sans doute me résigner à chercher à nouveau des pistes de ski (si Shan est de la partie) ou à jouer au flic texan (à quand la prochaine LPSC ? !). Axel. Dernier arrivé entre Grumeau et Grumelle, tu n'en es pas moins devenu un membre unique de ce bureau unique ! Un immense merci pour ta très précieuse amitié ces dernières années, pour ces breuvages délicieux, ces expéditions au Far West et au Japon, pour ton enthousiasme justement nippon pour ces objets et événements qui m'a fait me sentir moins seul ! Entre de nombreuses autres choses, merci pour tes soins réguliers aux Angry Birds et pour ta compagnie à San Francisco avant la dernière ligne droite (j'attends de retrouver une assiette sur laquelle il n'y aura pas de place pour la moutarde !). Un immense merci à tous les trois pour votre amitié indéfectible et pour vos concours lors des heures les plus critiques. Merci !

Une mention toute particulière aux GGs et affiliés-GGs non susmentionnés pour votre bonne humeur et tous ces moments partagés ! En particulier, merci aux docteurs Dehouck et Thollot d'avoir fait vivre les esprits du professeur von Braun (avec

l'aide inestimable de Pauline !) et des gentlemen Abitbol et Cantona au LPG-Nantes. Vos connaissances et votre passion pour toutes les choses qui partent vers l'espace (ou qui en viennent) furent toujours bluffantes et stimulantes ! J'ai également une pensée (particulière) pour notre caillouteux au ballon rond, le Zlatan de la géochimie nantaise, Thibault ! En dépit de nos goûts sportifs et musicaux peu corrélés, j'ai énormément apprécié ton contact pour ta bonne humeur, ta gentillesse et ta générosité. Bon, j'ai toujours douté de la portée réellement géochimique de ta thèse (tes données sont bien trop corrélées pour que l'on puisse parler de nuages, c'est assez vexant), mais tu as plus que compensé cela par ton amour des choses chaudes et rougeoyantes (volcans et barbecues). Une place particulière à Mélanie et Pauline, GGs d'honneur, pour nos liens amicaux tout au long de la thèse et pour toutes ces soirées bienvenues. Merci Pauline pour ton humeur toujours exceptionnelle, pour tes cocktails osés (hein Thomas ? !) et tes popcorns délicieux ! Merci Mélanie pour ton concours fort précieux lors de notre traversée commune de l'épreuve du feu (enfin, on se comprend, de la thermodynamique) et pour toutes ces discussions d'avenir certes peu enjouées mais néanmoins réconfortantes... Le premier à s'atteler au projet *Frissons* rassemble le groupe..!

Mention spéciale à l'équipe phasmes ! Un grand merci à Olivier Jaffrezic pour son enthousiasme et sa connaissance incroyable du monde animal ! Merci de nous avoir initier à l'étude de ces insectes aussi discrets qu'intrigants ! Merci à Olivia, Stéphane et Caroline d'avoir partagé ce voyage, à Joana d'avoir inlassablement veillé sur eux, et à Clémence et Nadia d'avoir pris soin d'eux durant mes absences.

Tous les amis qui furent là ces dernières années (et qui n'ont pas pris ombrage de la trop grande importance que j'ai accordée à mon travail) méritent autant de louanges. Merci au groupe nantais (Gwendal, Charles, Guillaume, Antoine, Vivien, Kévin, Mailys, Laurent, Fleur-Line, Damien, Thomas) pour ces soirées qui ont fait du bien, ces jeux toujours nouveaux, ces aventures palpitantes (Éléonore est prête, je crois !), ces musiques justes (Les Tatous Aiment-Ils Les Satellites ?), bref, pour votre compagnie qui fut toujours si agréable ! Merci à Damien, Laurent et Kévin pour leur intérêt et leur enthousiasme qui furent très précieux ! Merci au groupe vendéen-breton (aïe !) (Thomas, Nathalie, Marc, Antoine, Nicolas, Séverine, Pascal, Florian, Chloë, Laurent, Édith) pour votre accueil toujours si chaleureux, pour cette ambiance toujours exceptionnelle, pour votre amitié. Un grand merci également aux MDV (et particulièrement à Aurélien, Loïc, Guillaume, Damien et Nicolas - et tous ceux que j'oublie...) pour l'excellente ambiance, pour cette activité unique (et ô combien bénéfique !), et pour votre patience et votre compréhension infaillibles face à mon emploi du temps ingrat. Merci au groupe du Shiatsu-Ninjutsu (Laurent, Jérémi, Lison et Adrien) pour ces quelques parenthèses qui, bien qu'éphémères, furent de très agréables (et fort bienvenues !) bouffées d'air ! Un grand merci également à Yoan, Sophie et Mufasa... les mots sont redondants, mais les pensées n'en sont pas moins sincères : merci infiniment pour votre amitié précieuse, pour ces toujours très bonnes soirées, pour votre compréhension face à nos entrevues trop peu nombreuses. Une mention spéciale à ma Mélanie expatriée au Québec, pour ton esprit, tes anecdotes, pour ta façon de prendre les choses, et bien sûr pour ton accueil et pour ces expéditions communes (des synclinaux du sud de Rennes à la Gaspésie !) depuis toutes ces années. Merci également à Laëtitia pour ton accueil toujours chaleureux, ton esprit toujours positif et tes thés toujours délicieux !

À mi-chemin entre amis et famille, un très, très grand merci à la famille Verhoeven pour son accueil et son amitié absolument uniques, pour tous ces repas et breuvages totalement délicieux, pour sa gentillesse sans limite. Je garderai un souvenir unique de vous, et j'espère de tout cœur continuer à profiter de votre compagnie autant qu'il sera possible. Un grand merci également à la famille Loussot pour son si bon esprit et son amitié. Votre amitié et votre considération ont beaucoup compté tout au long de mes études. Votre message d'amitié parvenu de si loin aux heures les plus critiques m'a beaucoup touché.

Pour terminer, le plus grand merci revient sans doute à ma famille. Merci à vous tous pour votre affection, votre compréhension et votre indulgence ces dernières années. Un merci tout particulier à l'antenne toulousaine pour ses liens uniques depuis toujours, pour ce support tout au long de mon parcours, pour ces pensées peu avant et peu après le moment M qui ont beaucoup compté. Et pour conclure bien sûr, je n'ai pas de mots pour remercier Claude et Micky pour leurs sentiments, leur considération, leur compréhension et leur attention qu'ils m'ont porté depuis toujours et plus particulièrement au cours de cette épreuve... Merci à mes parents pour cette première lunette astronomique, il y a presque vingt ans, qui m'a mis sur le chemin d'une aventure que j'aurais été bien en peine d'imaginer, lors de ces soirées d'août, il y a si longtemps... Merci.

# Table des matières

**Introduction** **21**

**1 Les océans des lunes de Jupiter et Saturne** **27**
1.1 Des océans dans le système solaire externe . . . . . 27
1.1.1 L'eau et les mondes de glace du système solaire . . . . . 27
1.1.2 Des satellites de glace et de leurs océans . . . . . 31
1.1.3 De l'importance des océans et de leur composition . . . . . 35
1.2 Indices sur la composition des océans . . . . . 38
1.2.1 La composition des matériaux chondritiques . . . . . 38
1.2.2 L'observation des composés volatils des comètes . . . . . 40
1.2.3 L'analyse des surfaces des lunes par télédétection . . . . . 42
1.2.4 Les témoignages *in situ* d'Encelade et Titan . . . . . 45
1.2.5 De l'importance du $CO_2$ et du $MgSO_4$ . . . . . 48
1.3 État de l'art et objectifs de la thèse . . . . . 49
1.3.1 Exploration du système $H_2O - CO_2$ . . . . . 49
1.3.2 Exploration du système $H_2O - MgSO_4$ . . . . . 52
1.3.3 Modélisation thermodynamique à haute pression . . . . . 55

**2 Approche expérimentale** **59**
2.1 Techniques analytiques . . . . . 59
2.1.1 Principes de la spectroscopie vibrationnelle . . . . . 59
2.1.2 Spectrométrie infrarouge . . . . . 61
2.1.3 Spectrométrie Raman . . . . . 66
2.2 Expériences à haute pression . . . . . 70
2.2.1 Les cellules à enclumes . . . . . 70
2.2.2 Exploration des diagrammes de phase . . . . . 82
2.2.3 Métrologie . . . . . 86
2.3 Préparation et analyse des échantillons . . . . . 91
2.3.1 Composants pour la synthèse des échantillons . . . . . 91
2.3.2 Équipements spécifiques . . . . . 92
2.3.3 Synthèse des hydrates de gaz . . . . . 95
2.3.4 Préparation des solutions aqueuses de $MgSO_4$ . . . . . 101

**3 Approche thermodynamique** **109**
3.1 Éléments de thermodynamique . . . . . 110
3.1.1 Symboles . . . . . 110
3.1.2 Principe général de l'approche thermodynamique . . . . . 111

3.1.3 Système thermodynamique . . . 112
3.1.4 Enthalpie libre . . . 114
3.1.5 Potentiel chimique . . . 116
3.2 Modèle de référence . . . 117
3.2.1 Architecture . . . 117
3.2.2 Paramètres . . . 120
3.2.3 Développements . . . 122
3.3 Implémentation des clathrates . . . 126
3.3.1 Fugacités du $CO_2$ et du $CH_4$ . . . 126
3.3.2 Solubilité des gaz : le modèle de Henry . . . 128
3.3.3 Clathrates : le modèle de van der Waals et Platteeuw . . . 134

**4 Le système $H_2O - CO_2$ 141**
4.1 Cadre de l'étude . . . 141
4.1.1 Objectifs . . . 141
4.1.2 Apports de la littérature . . . 142
4.1.3 Les hydrates de $CO_2$ à Nantes au début de la thèse . . . 149
4.2 Étude du système $H_2O - CO_2$ pendant la thèse . . . 154
4.2.1 Contributions apportées durant la thèse . . . 154
4.2.2 Spectres Raman des hydrates de $CO_2$ . . . 158
4.2.3 Suivi visuel et stabilité des hydrates . . . 163
4.3 Article . . . 170
4.4 Éléments complémentaires . . . 189
4.4.1 Analyses Raman . . . 189
4.4.2 L'étude de Manakov *et al.* (2009) . . . 192

**5 Le système $H_2O - MgSO_4$ 201**
5.1 Cadre de l'étude . . . 201
5.1.1 Aperçu du système $H_2O - MgSO_4$ . . . 201
5.1.2 Objectifs . . . 204
5.1.3 Apports de la littérature . . . 205
5.2 Apports à l'étude du système $H_2O - MgSO_4$ . . . 218
5.2.1 Mise en place d'une approche semi-quantitative . . . 218
5.2.2 Calibration en pression, température et composition . . . 221
5.2.3 Première expérience . . . 229

**6 Implications et perspectives 233**
6.1 Les hydrosphères des satellites de glace . . . 233
6.1.1 La formation des hydrosphères . . . 233
6.1.2 Facteurs à l'origine d'océans dans les hydrosphères . . . 236
6.1.3 Indices géophysiques d'océans actuels . . . 243
6.1.4 Structures de Ganymède, Callisto, Europe et Titan . . . 248
6.2 Implications du $MgSO_4$, du $CO_2$ et du $CH_4$ . . . 252
6.2.1 Évolution d'un océan riche en sels . . . 252
6.2.2 Ségrégation du carbone volatil dans les hydrosphères . . . 264
6.3 Perspectives numériques et expérimentales . . . 267

6.3.1 Développement du modèle thermodynamique . . . . . 267
6.3.2 Relation activité-composition du système $H_2O - CO_2$ . . . . . 271
6.3.3 Autres systèmes chimiques d'intérêt . . . . . 273

**Conclusions générales** **277**

**Annexe A** **285**

**Annexe B** **299**

**Annexe C** **313**

**Bibliographie** **323**

# Introduction

Ganymède et Callisto, les deux plus grands satellites de Jupiter, et Titan, le principal satellite de Saturne, sont des mondes à part entière rivalisant en taille avec la planète Mercure. Avec Europe, sœur galiléenne quelque peu plus modeste, ces lunes se posent comme les principaux satellites de glace du système solaire. Depuis leur découverte, ces corps ont été à l'origine d'avancées scientifiques remarquables. L'observation des *Medicea Sidera* en janvier 1610 par Galileo Galilei, à l'aide d'une des premières lunettes astronomiques de l'histoire, fut un événement majeur à l'origine du déclin du géocentrisme. Entre 1940 et 1950, ces quatre satellites furent parmi les premiers objets solides du système solaire observés en astronomie infrarouge par Kuiper. Après plusieurs décennies de progrès techniques, la détection formelle de glace d'eau à la surface des lunes de glace galiléennes par Fink, Dekkers et Larson en 1972 constitue une des premières caractérisations directes de l'abondance de l'eau dans le système solaire externe. Ces lunes ont été des cibles privilégiées de l'exploration spatiale dès l'essor des programmes vers les planètes géantes, et la révélation de leur diversité par les missions Voyager, en 1979, apporta une vue nouvelle des corps telluriques du système solaire externe jusqu'alors principalement envisagés monotones et géologiquement éteints.

La même année, le premier modèle d'Europe prenant en compte dissipation convective et chauffage de marée par Cassen, Reynolds et Peale met en évidence une caractéristique particulière de ces grands satellites de glace : l'existence d'épais océans aqueux sous leur surface. La sonde Galileo, en orbite autour de Jupiter de 1995 à 2003, et la mission Cassini-Huygens, en opération dans le système de Saturne depuis 2004, ont apporté de nombreux arguments éclaircissant cette question. Si les épaisses croûtes gelées des satellites n'ont encore permis aucune observation directe de ces océans, le calcul de la répartition des masses dans ces satellites et leurs réponses au champ magnétique et aux sollicitations gravitationnelles de leur planète constituent un faisceau d'indices géophysiques concordants confirmant l'existence de ces réservoirs aqueux. Aujourd'hui, après plusieurs décennies d'exploration spatiale, d'expériences de laboratoire et de perfectionnement des modèles numériques, l'existence d'océans piégés sous les surfaces de ces lunes ne laisse plus de place au doute. Les modèles structuraux présentent ces océans comme les parties liquides d'épaisses hydrosphères glacées constituant, à l'issue de la différentiation, les couches les plus externes de ces lunes. Quatre siècles après la révolution galiléenne, les océans de ces satellites se révèlent être aujourd'hui les environnements les plus favorables à une vie extra-terrestre dans le système solaire.

Les qualités de solvant de l'eau et la richesse chimique du système solaire externe posent nécessairement la question de la composition de ces océans extra-terrestres. Le cas unique de l'atmosphère de Titan, suspectée par Solà au début du XX$^{e}$ siècle et confirmée par spectroscopie par Kuiper en 1944, et plus récemment la détermination de la composition chimique des panaches d'Encelade grâce au spectromètre de masse de Cassini, sont deux observables majeures témoignant de la chimie complexe des lunes de glace. Si jusqu'à aujourd'hui beaucoup d'études dédiées à ces mondes riches en eau ont été menées en considérant le seul système unaire $H_2O$, de nombreux travaux expérimentaux ont également été menés afin d'élucider l'effet de contaminants sur le comportement de ces réservoirs aqueux. L'exemple historique de l'ammoniac pouvant abaisser la température de fusion des glaces d'eau d'une centaine de degrés à haute concentration a mis en évidence le rôle crucial que pouvait jouer les antigels dans la préservation des océans lors du refroidissement des satellites. L'étude des hydrates de gaz, tels que les clathrates de méthane plébiscités par le cas de Titan, ont démontré la stabilité particulière de ces phases aux conditions attendues dans les hydrosphères des grands satellites et, en conséquence, leur rôle déterminant dans l'activité géologique de ces mondes. Sans remettre en cause le rôle de constituant majoritaire de l'eau, ces études ont brillamment illustré qu'éclaircir le problème de la composition de ces océans est indispensable pour comprendre l'évolution, la dynamique interne et la structure présente de ces corps particuliers.

Sans possibilité présente d'une analyse *in situ* de ces océans, seuls des indices indirects nous permettent de contraindre leur chimie. Les indices de composition des matériaux primitifs du système solaire et la caractérisation de la chimie de surface des corps du système solaire externe constituent deux sources d'information permettant d'envisager les principaux contaminants des hydrosphères des satellites de glace. L'observation des comètes et l'analyse des chondrites, vestiges de la formation du système solaire, posent respectivement le $CO_2$ et le $MgSO_4$ comme le principal volatil et le principal sel pouvant être attendus dans les océans du système solaire externe. Ces observations sont supportées par la détection des deux composants à la surface des satellites et par la présence de $CO_2$ dans les panaches d'Encelade et à la surface de Titan. Ce constat peut être opposé à l'exploration encore partielle des systèmes $H_2O - CO_2$, $H_2O - MgSO_4$ et $H_2O - CO_2 - MgSO_4$. Si données expérimentales et modèles thermodynamiques existent aujourd'hui dans ces systèmes aux conditions de pression ($0 - 0.2$ GPa) et de température ($250 - 350$ K) attendues dans l'hydrosphère d'Europe, le domaine des hautes pressions ($0 - 1.5$ GPa) ouvrant la voie à la description de Ganymède, Callisto et Titan n'est encore à ce jour que partiellement exploré.

Plusieurs points méritent une attention particulière en raison de leurs implications pour la structure et la dynamique des satellites. Dans le système $H_2O - CO_2$, la solubilité du $CO_2$ dans la phase aqueuse aux températures des hydrosphères des satellites ($250 - 350$ K) n'a fait l'objet d'aucune étude expérimentale au-delà de 0.2 GPa. La solubilité du $CO_2$ gouverne dans quelle mesure ce volatil peut être mobilisé par les fluides aqueux des hydrosphères et par les océans. En retour, la quantité de $CO_2$ présente dans ces vecteurs ou réservoirs détermine dans quelle mesure la stabilité des glaces d'eau peut être affectée. Au-delà de 0.5 GPa, la stabilité du clathrate

sI de $CO_2$ n'a pas encore été déterminée. Les conditions de stabilité de cette phase, en lien avec la solubilité du $CO_2$, doivent être comprises pour éclairer la ségrégation et le transfert du gaz dans les hydrosphères. Une particularité intéressante du système $H_2O - CO_2$ est d'adopter, entre 0 et 0.5 GPa, la même structure clathrate que le système $H_2O - CH_4$. Dans ces conditions, la phase clathrate peut se former à partir d'un rapport quelconque des deux gaz. Parmi les hydrates de gaz pertinents pour la chimie des océans extra-terrestres, le clathrate sI de $CH_4$ est l'un des rares présentant une densité inférieure à sa solution aqueuse d'équilibre (dans le système $H_2O - CH_4$). Cette caractéristique a été invoquée pour expliquer la formation d'une croûte riche en clathrates à la surface de Titan, croûte constituant un réservoir de méthane permettant d'expliquer un nécessaire renouvellement atmosphérique. Au contraire, le clathrate sI de $CO_2$ est plus dense que sa phase aqueuse d'équilibre (dans le système $H_2O - CO_2$). La formation de clathrate de $CO_2$ entraînerait donc plutôt une accumulation du volatil à la base de l'océan ou de l'hydrosphère. Des proportions variables de ces deux gaz posent donc la question de la densité du clathrate mixte. Si des modèles sont disponibles pour calculer la densité de cette phase en fonction des quantités de $CO_2$ et $CH_4$, leur applicabilité à haute pression nécessite toutefois d'être contrainte par des données de stabilité. Si ces données existent pour le clathrate de $CH_4$ entre 0 et 1.5 GPa, le manque de données sur les hydrates de $CO_2$ au-delà de 0.5 GPa freine toute contrainte des modèles.

Le système $H_2O - MgSO_4$ porte le problème plus global de la densité des océans. Les modèles présents de structure de Ganymède, Callisto et Titan supposent des océans piégés entre une couche de glace superficielle et un manteau de glaces de haute pression. Cette vision résulte du contraste de densité entre l'océan et la couche superficielle (formée de la glace d'eau Ih présentant une densité inférieure à l'eau liquide) ou le manteau glacé (formé de glaces d'eau de haute pression plus denses que la phase liquide). Les pressions développées dans les hydrosphères massives de Ganymède, Callisto et Titan impliquent la formation des glaces de haute pression et donc l'isolement de l'océan du manteau silicaté des lunes. À l'inverse, l'hydrosphère d'Europe, plus modeste, ne permet pas d'atteindre de telles pressions. Ainsi, cette lune est vue comme un cas à part illustrant le modèle d'un océan situé à la base d'une hydrosphère, directement au contact d'un manteau silicaté. Toute activité géologique d'Europe au contact hydrosphère − silicates favoriserait les apports d'espèces chimiques et d'énergie dans l'océan du satellite, un contexte potentiellement plus attractif à d'éventuelles formes de vie. Cette différence fondamentale a attiré beaucoup d'attention sur Europe. Récemment cependant, des expériences dans le système $H_2O - MgSO_4$ ont mis en évidence qu'à suffisamment haute concentration en sel, la solution aqueuse pouvait devenir plus dense que les phases de glace de haute pression. Ce seul effet permettrait d'envisager l'existence d'océans à la base des hydrosphères de Ganymède et Titan, de façon analogue à l'océan d'Europe. Toutefois, si les données de densité disponibles sont robustes, elles n'ont pas été acquises aux équilibres liquide − glace régissant toute interface entre un océan et une couche de glace superficielle ou profonde. La solubilité encore inconnue du $MgSO_4$ en solution aqueuse le long de ces équilibres, définissant la densité maximale de l'océan à toute interface océan − glace, ne permet donc pas de répondre à la question majeure de

l'existence d'océans profonds dans les plus grands satellites de glace.

Afin d'apporter de nouveaux éléments de réponse à ces différentes questions, la présente thèse a pour objectif d'apporter de nouvelles contraintes dans les systèmes binaires $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$. Une partie majeure de la thèse fut dédiée à l'exploration à haute pression ($0 - 1.5$ GPa) et basse température ($250 - 350$ K) de ces systèmes par expérimentation en cellules à enclumes de saphir et enclumes de diamant. Un second volet fut dédié au développement d'un modèle apte à retranscrire ces données expérimentales. Dans les années précédent la thèse, un modèle thermodynamique décrivant le potentiel chimique de $H_2O$ en phase liquide et dans les différentes phases de glace rencontrées aux pressions d'intérêt a été développé par Choukroun et Grasset. Ce modèle pionnier ne décrit aujourd'hui que le système unaire $H_2O$ et le système binaire $H_2O - NH_3$. L'étude des systèmes $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$ offre l'opportunité d'une implémentation plus générale des systèmes eau $-$ gaz et eau $-$ sel, et, à terme, des systèmes mixtes.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente quelques éléments généraux de notre compréhension des satellites de glace du système solaire. Cette vue générale met en relief la place plus particulière occupée par Ganymède, Callisto, Titan et Europe, principaux candidats à l'existence d'océans aqueux dans le système solaire externe. La question de la chimie de ces océans est abordée d'une part par l'analyse des compositions chondritiques et cométaires permettant d'appréhender la composition générale des corps telluriques du système solaire externe, et d'autre part grâce aux indices portés par les surfaces de ces lunes et l'activité unique d'Encelade. Les places prépondérantes du $CO_2$ et du $MgSO_4$ sont mises en évidence, et les questions relatives à ces systèmes sont introduites, permettant ainsi de définir les objectifs généraux de la thèse.

Le deuxième chapitre expose les méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de la thèse. Cette description couvre les principes des techniques spectroscopiques employées aux cours des expériences et décrit les instruments utilisés pour les expériences à haute pression. Cette partie couvre également les problèmes de métrologie et les principes généraux des expériences de haute pression menées en condition quasi-isochore. Une partie importante du chapitre traduit également l'attention portée à la synthèse des échantillons (clathrates de gaz et solutions aqueuses de sulfate de magnésium) et à la quantification de leur composition.

Le troisième chapitre présente les principes et premiers développements du modèle thermodynamique. Une attention particulière a été portée à la description du modèle de Choukroun et Grasset, afin d'offrir une vue relativement complète de ses équations et de son architecture pour tout futur développement. Ce chapitre présente ensuite l'implémentation du $CO_2$ effective à l'heure actuelle, développement comprenant le calcul de la solubilité du gaz en solution aqueuse (loi de Henry) et la modélisation de la phase clathrate sI (modèle de van der Waals et Plaatteuw).

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus dans le système $H_2O - CO_2$, travaux représentant la plus grande partie des expériences menées durant la thèse. Après une revue détaillée des données de la littérature, le chapitre présente notamment les nouvelles données contraignant les stabilités du clathrate sI

et de l'hydrate de haute pression de $CO_2$, et la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$ hors des domaines de stabilité des hydrates. Ce dernier point est notamment utilisé pour apporter une première contrainte sur l'évolution de la solubilité du $CO_2$ au-delà de quelques centaines de MPa. Grâce à l'ensemble de ces données, il est proposé une vue détaillée de la région riche en eau du diagramme de phase du système $H_2O - CO_2$ entre 0 et 1.5 GPa, aux températures des équilibres liquide − solide impliquant hydrates de $CO_2$ et phases de glace d'eau. Cette étude offre ainsi la première vision globale de ce système couvrant les gammes de pressions et températures des hydrosphères des grands satellites.

Le cinquième chapitre détaille les premières étapes accomplies dans l'optique de la caractérisation détaillée du système $H_2O - MgSO_4$. Une revue critique des données bibliographiques illustre le manque général de contrainte sur le liquidus des glaces, particulièrement au-delà de 0.4 GPa. Une présentation détaillée des données de densité disponibles permet de mettre en évidence la nécessité critique de contraindre la composition eutectique du système à 0.6 GPa, clé de la dynamique des hydrosphères des grands satellites. La suite du chapitre présente la méthode quantitative développée devant permettre de contraindre ces deux éléments lors de prochaines expériences.

Le sixième et dernier chapitre présente les implications générales des présents travaux et les perspectives identifiées à la fin de la thèse. La première partie du chapitre est notamment dédiée à un exposé des indices géophysiques permettant de contraindre aujourd'hui l'existence des océans internes et la structure des hydrosphères. Ces modèles permettent de mettre en perspective les principales implications du système $H_2O - MgSO_4$ et la possibilité d'océans profonds sur Ganymède et Titan, en considérant le cadre général du refroidissement des satellites. Les contraintes actuellement disponibles sur la salinité de l'océan d'Europe permettent d'envisager quel peut être le stade d'évolution présent de ces deux grands satellites. La question de la densité des clathrates mixtes de $CO_2$ et $CH_4$, ouverte grâce aux données obtenues sur les hydrates de $CO_2$, est brièvement abordée. Les perspectives de l'implémentation prochaine des systèmes eau − sel dans le modèle thermodynamique, d'une contrainte plus poussée de la solubilité du $CO_2$ en solution aqueuse et de l'importance d'autres systèmes chimiques concluent enfin cette étude.

# Chapitre 1

# Les océans des grands satellites de glace de Jupiter et Saturne

Ce premier chapitre présente le contexte scientifique de la thèse et les motivations à l'origine des présents travaux. La section 1.1 replace les grands satellites de glace des planètes géantes, et plus particulièrement ceux de Jupiter et Saturne, dans le cadre plus général de notre connaissance du système solaire. La question de la présence d'océans sous les surfaces de ces satellites, paramètre majeur régissant l'évolution et l'habitabilité de ces corps planétaires, est ainsi abordée. La section 1.2 propose une vue des indices permettant d'aborder la question de la composition de ces océans, justifiant les principaux contaminants pouvant y être attendus. Enfin, une revue de la connaissance actuelle de ces systèmes eau − contaminant est présentée en section 1.3 et suivie d'un exposé des objectifs de la thèse.

Plusieurs ouvrages abordent en détail la question de la formation, de l'évolution, et de la structure présente des grands satellites de glace du système solaire. Ce chapitre est notamment inspiré du livre *Satellites of the Outer Planets - Worlds in their own right* (Rothery, 1999) et des recueils d'articles *Treatise on Geophysics - Volume 10 - Planets and Moons* (Spohn, 2007), *Satellites of the Outer Solar System - Exchange Processes Involving the Interiors* (Grasset *et al.*, 2010), *Europa* (Pappalardo *et al.*, 2009), et *Titan from Cassini-Huygens* (Brown *et al.*, 2009).

## 1.1 Des océans dans le système solaire externe

### 1.1.1 L'eau et les mondes de glace du système solaire

Dans le domaine des sciences planétaires, les éléments volatils désignent les molécules présentant une température de condensation peu élevée, de façon pratique égale ou inférieure à celle de l'eau (approximativement $T < 200$ K dans la nébuleuse solaire (Wood, 2000)). Gaz nobles mis à part, le terme désigne essentiellement les molécules légères formées des éléments hydrogène (H), carbone (C), oxygène (O) et azote (N), telles que l'eau ($H_2O$), l'ammoniac ($NH_3$), le méthane ($CH_4$), le monoxyde

et le dioxyde de carbone (CO et $CO_2$). Sur les planètes du système solaire interne, ces composés volatils sont suffisamment rares pour être considérés comme des éléments traces. Ainsi, l'eau sur Terre, dont une majeure partie pourrait être contenue dans le manteau (Murakami *et al.*, 2002), ne constituerait dans ce cas optimiste que 0.1 % de la masse de notre planète. Dans le système solaire externe, au-delà de l'orbite de Mars, la situation est très différente. À ces distances éloignées du Soleil, la nébuleuse était suffisamment froide au moment de la formation des planètes géantes et de leurs satellites pour permettre la condensation - et donc l'accrétion - des éléments volatils. Le système externe constituant l'essentiel du système solaire, les éléments volatils sous forme solide, ou glaces, représenteraient des deux tiers aux trois quarts de la matière condensée (métaux, silicates et glaces) ayant participé à la formation des corps de notre système solaire (Lodders, 2003). Parmi ces éléments volatils, l'eau est de loin le composé le plus abondant, représentant à elle seule 40 à 50 % de cette matière condensée (Lodders, 2003). L'eau est donc un des composés dominants du système externe, et la quasi-totalité des corps solides formés dans cette région en comprennent une fraction importante, comme en témoignent les analyses spectroscopiques de leur surface et comme le suggère leur densité peu élevée intermédiaire entre celles de l'eau et des silicates (figure 1.1, page 28).

La planétologie porte une attention particulière aux corps planétaires qui par leur masse suffisante ont atteint une forme sphérique sous l'action de leur propre gravité, limite inférieure de la classe informelle des *planemos*, ou objets de masse

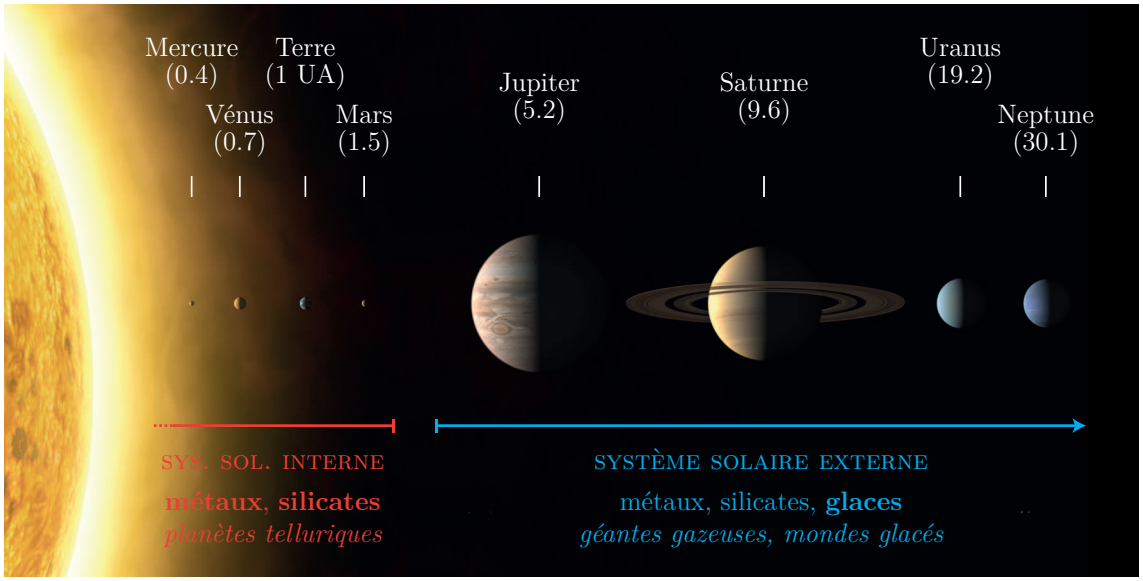



**Figure 1.1** – Les planètes du système solaire (image originale : International Astronomical Union (modifiée)). Les dimensions des planètes et du Soleil sont représentées à l'échelle, et les distances moyennes au Soleil sont données en unités astronomiques (d'après Spohn, 2007). Lors de la formation du système solaire, les conditions de pression et de température à proximité de l'étoile n'ont permis la condensation que des éléments les plus réfractaires (métaux, silicates) dont sont formées Mercure, Vénus, la Terre et Mars, les quatre planètes telluriques formant le système interne. Au-delà de quelques unités astronomiques, la température plus faible de la nébuleuse a permis la condensation de l'eau et des composés plus volatils. Ces constituants forment une partie majeure des corps telluriques glacés du système externe dont font partie les satellites de Jupiter et Saturne.

planétaire (Basri et Brown, 2006). Ce critère d'équilibre hydrostatique permet de séparer les plus petits objets, pas ou peu évolués, de ceux différenciés à divers degrés et ayant pu être - ou étant toujours - sujets à des processus géologiques globaux (e.g. Hussmann *et al.*, 2007). À l'exception des quatre planètes du système interne et de notre lune, tous les corps telluriques de masse planétaire du système solaire se situent dans sa partie externe (Cérès se situant dans la ceinture d'astéroïdes), et tous ceux observés à ce jour, à l'exception du satellite Io, sont des mondes de glace riches en eau. Le nombre de ces objets - satellites, planètes naines et objets trans-neptuniens - éclipse celui des planètes telluriques : en plus des cinq planètes naines Cérès, Pluton, Hauméa, Makémaké et Éris reconnues par l'Union Astronomique Internationale et des seize plus gros satellites des planètes géantes, près d'une centaine d'objets trans-neptuniens identifiés aujourd'hui présentent un diamètre proche de ou supérieur à 400 km, dimension inférieure suspectée suffisante pour permettre à ces corps d'atteindre un équilibre hydrostatique (http://www.gps.caltech.edu/∼mbrown/dps.html, consulté le 10 novembre 2013). Bien qu'aucun de ces corps ne rivalise en taille avec la Terre, les plus grands satellites de glace de Jupiter (Ganymède, Callisto et Europe) et le plus grand satellite de Saturne (Titan) présentent des dimensions comparables à notre Lune et à la planète Mercure (figure 1.2, page 30).

Leur dimension et leur relative proximité expliquent en partie que ces quatre satellites soient les planemos glacés les mieux connus à ce jour. La découverte de Ganymède, Callisto, Europe et Io par Galileo Galilei en 1610 et celle de Titan par Christiaan Huygens en 1655 comptent parmi les premiers succès découlants de l'invention de la lunette astronomique. Près de trois siècles et demi plus tard, entre les années 1973 et 1981, ces lunes furent parmi les premiers objets observés lors des débuts de l'exploration du système solaire externe par les sondes Pioneer et Voyager (NASA). Ces satellites sont aujourd'hui les seuls corps glacés du système solaire à avoir été observés en détail par des missions spatiales prolongées, à savoir Galileo (NASA) en orbite dans le système de Jupiter de 1995 à 2003, et Cassini-Huygens (NASA/ESA) dans le système de Saturne depuis 2004 (devant les succès scientifiques de la mission, celle-ci fut étendue à deux reprises et sa fin est désormais programmée pour 2017). Le relais de l'exploration toujours plus poussée et ambitieuse des ces planètes et de leurs lunes sera assuré par la mission JUpiter ICy moons Explorer, ou JUICE (ESA), devant entrer en orbite autour de Jupiter en 2030 ou 2031 (Grasset *et al.*, 2013). Les systèmes de Jupiter et Saturne mis à part, l'exploration des mondes de glace du système solaire est encore naissante. Uranus et Neptune et leurs lunes n'ont été observées qu'à une seule occasion lors du passage de la sonde Voyager 2 à proximité des deux planètes en 1986 et 1989, respectivement ; aucune nouvelle mission vers ces confins du système solaire n'est encore planifiée à ce jour. À l'exception de Pluton et Charon, découverts en 1930 et 1978, l'observation des objets trans-neptuniens n'a commencé qu'en 1992 avec la découverte de 1992 QB1. Aucune planète naine n'a encore été observée en détail ; les sondes Dawn et New Horizons (NASA) seront les premières à observer de près de tels objets, respectivement Cérès en février 2015 et Pluton en juillet de la même année. Beaucoup reste donc encore à découvrir sur la famille nombreuse et variée des mondes de glace du système solaire.

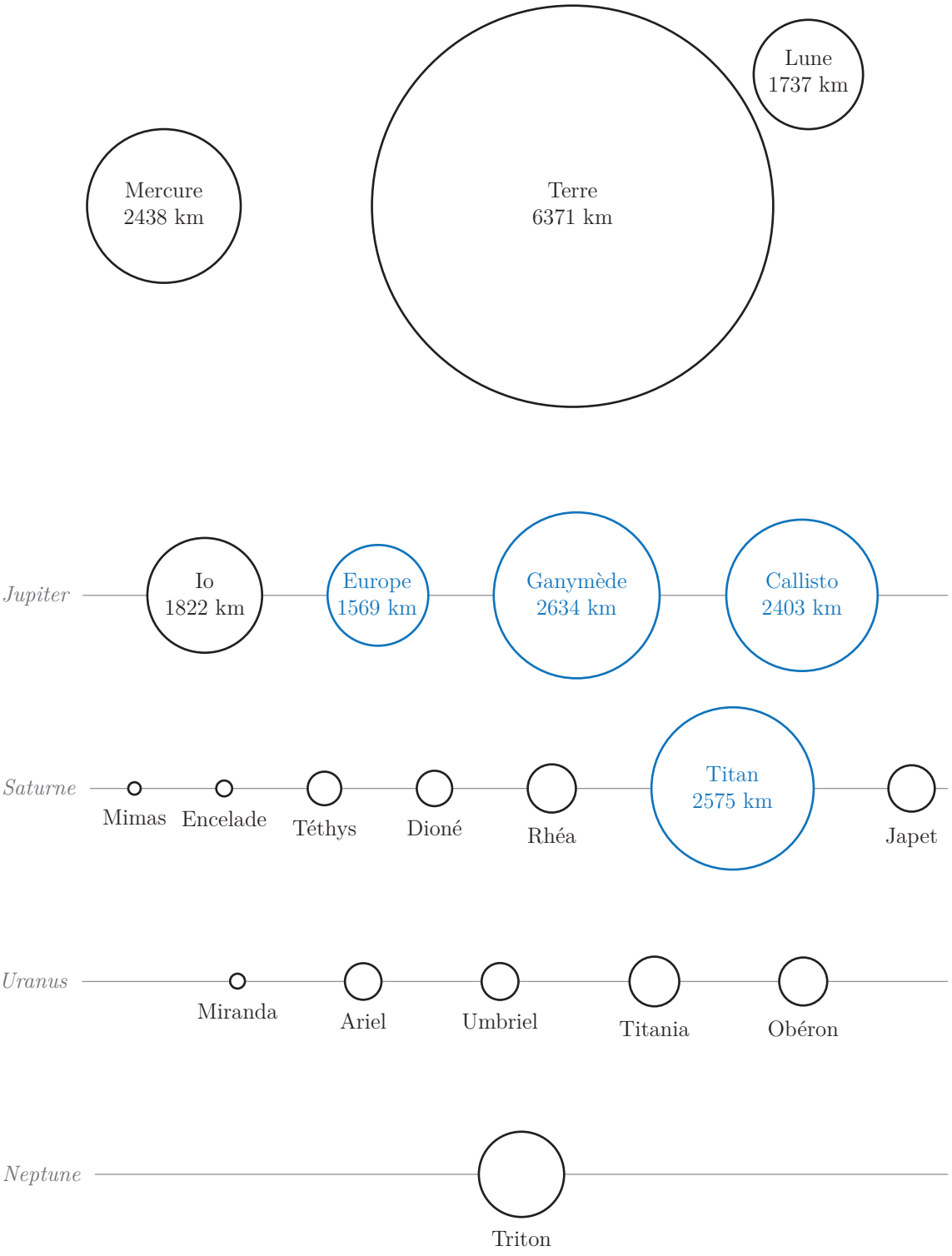



**Figure 1.2** – Comparaison des dimensions des principaux satellites de glace et des planètes telluriques du système solaire (d'après Rothery (1999), Sohl (2007) et Hussmann *et al.* (2007)). L'ensemble des planètes et des satellites est représenté à la même échelle, avec une indication du rayon des principaux corps. Io mis à part, les planètes géantes comptent un total de seize satellites d'une taille suffisante pour avoir atteint l'équilibre hydrostatique. Si aucun d'entre eux ne rivalise en taille avec la Terre, la plus grande des quatre planètes internes, les principaux satellites de Jupiter et Saturne auxquels cette thèse est dédiée (Ganymède, Callisto, Europe et Titan, en bleu) sont de dimensions comparables à la planète Mercure.

La concentration d'une partie des efforts de la communauté des sciences planétaires sur Ganymède, Callisto, Europe et Titan résulte également de l'intérêt scientifique de ces lunes. En plus d'être intimement liées à la formation des planètes géantes et donc de nous apporter des contraintes précieuses sur la formation et l'évolution du système solaire, ces lunes constituent les premières candidates pour lesquelles l'existence de domaines océaniques aqueux internes fut envisagée. D'un point de vue géologique, la présence de tels océans façonne la structure et la dynamique de ces corps : ces lunes sont donc des sujets privilégiés pour comprendre la formation et l'évolution des planemos riches en eau dans et en-dehors de notre système solaire. D'un point de vue astrobiologique, la prise de conscience de l'existence de ces océans lointains fut contemporaine à la découverte d'organismes chimiotrophes au fond des océans terrestres (Corliss *et al.*, 1979). Ces découvertes conjointes ont bouleversé la notion d'habitabilité et placent aujourd'hui ces lunes à la tête des corps extraterrestres du système solaire pouvant abriter la vie. Pour ces différentes raisons, les satellites de glace et leurs océans constituent un enjeu scientifique majeur.

### 1.1.2 Des satellites de glace et de leurs océans

Les premiers indices concluants supportant l'existence d'océans aqueux sous les surfaces des satellites de glace sont contemporains du passage des sondes Voyager dans le système de Jupiter. Avant le programme Voyager, les sondes Pioneer 10 et 11 furent les premières (et les seules) à atteindre Jupiter, en 1973 et 1974. Ces sondes aux dimensions modestes, en premier lieu destinées à démontrer la faisabilité de missions spatiales vers le système externe, n'apportèrent que quelques images modestes de Callisto, Europe, Ganymède et, plus tard dans le système de Saturne, de Titan (Rothery, 1999). À cette époque, l'importance de l'eau dans la composition globale des grands satellites de glace était déjà reconnue. Quelques années auparavant, Lewis (1971) avait proposé les premiers profils thermiques génériques de ces corps. Ces modèles, ne considérant que le chauffage radiogénique comme source thermique et la conduction comme mécanisme dissipatif dans les parties solides des satellites, amenaient à la conclusion qu'une partie importante de l'eau à l'intérieur des grandes lunes de glace devait exister sous forme liquide. Cependant, la prise en compte ultérieure de la convection, processus dissipatif beaucoup plus efficace, amena a reconsidérer complètement ces conclusions (Reynolds et Cassen, 1979). Bien que le degré de différentiation et l'état présent des satellites étaient encore largement inconnus, ceux-ci devaient être envisagés comme des mondes à l'activité géologique réduite, entièrement gelés peu après leur formation (Rothery, 1999).

En mars et juillet 1979, les sondes Voyager 1 et Voyager 2 (NASA) effectuent leur traversée respective du système jovien et éclairent ce débat. L'observation de l'intense activité volcanique de Io (neuf éruptions furent observées lors du passage des deux sondes) apporta un argument de poids à l'étude de Peale, Cassen et Reynolds suggérant, seulement quelques jours avant les premières images de la lune, l'énergie majeure que la dissipation de marée pouvait apporter aux satellites des planètes géantes (Peale *et al.*, 1979 ; Rothery, 1999). Le 9 juillet 1979, Voyager 2 renvoie les premières images à haute résolution d'Europe (figure 1.3, page 32). Ces

premières images mettent en évidence la jeunesse de sa surface, une absence de relief, et la présence de structures tectoniques illustrant l'activité importante, et récente, de la lune. Ces observations illustrèrent que les satellites de glace pouvaient être géologiquement actifs jusqu'à l'époque présente, et suggérèrent par la même occasion que l'existence d'océans dans ces lunes n'était pas nécessairement restreinte aux premiers âges du système solaire mais pouvait encore être d'actualité. Quelques

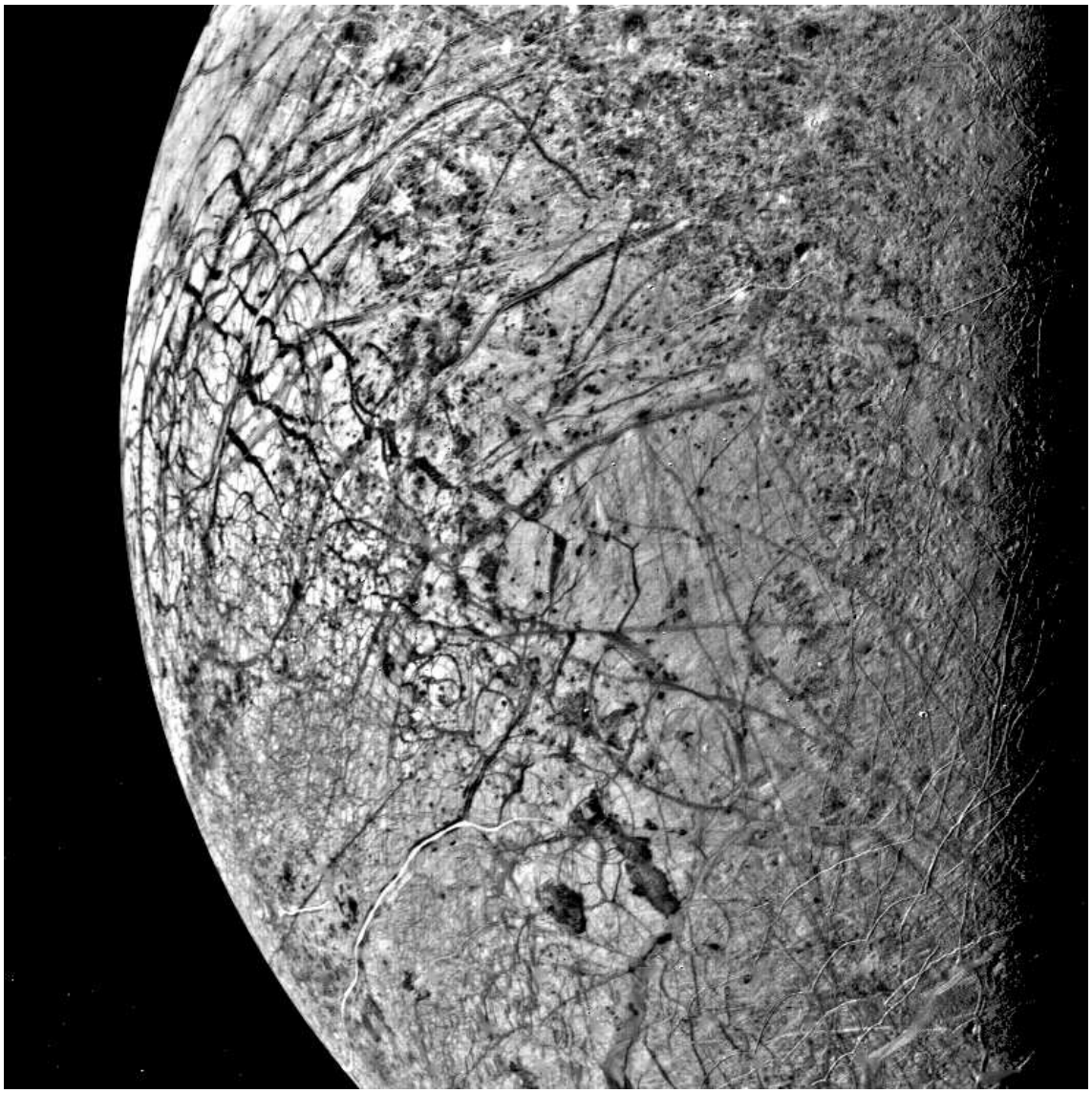


**Figure 1.3** – *"Europa's Fractured Surface"*, une des premières images à haute résolution de la surface d'Europe, acquise par la sonde Voyager 2 (NASA/JPL). Le 9 juillet 1979, Voyager 2 passe à moins de 250000 km d'Europe, permettant l'observation de la lune à une résolution de quelques kilomètres, 50 fois supérieure aux observations de Voyager 1 quelques mois plus tôt. La jeunesse de la surface du satellite, révélée par l'absence de cratères, et l'activité de sa croûte de glace, mise en évidence par les nombreuses structures géologiques visibles, ont rapidement amené à considérer Europe comme l'hôte récente - ou encore présente - d'un océan interne. En septembre de la même année, Cassen *et al.* (1979) présenteront la première étude détaillée suggérant la persistance d'un océan sous la surface d'Europe jusqu'à nos jours (*"Is there liquid water on Europa?"*), donnant ainsi naissance à l'océanographie des mondes de glace.

mois plus tard paraît l'article de Cassen, Reynolds et Peale suggérant, par analogie avec Io, que l'énergie libérée par dissipation de marée pouvait être suffisante pour maintenir un océan contemporain sous la surface gelée d'Europe (Cassen *et al.*, 1979). Ces instants marquèrent le début d'un intérêt majeur de la communauté scientifique pour le cas particulier d'Europe et, d'une façon plus générale, pour les grands satellites de glace.

Les océans des satellites de glace, tels qu'ils sont compris aujourd'hui, sont des objets géologiques difficiles d'accès. En plus de leur éloignement dans le système solaire, ces océans sont des éléments de la structure interne des satellites. Les modèles de structure les plus optimistes pour Europe, lune présentant l'océan vu aujourd'hui comme le plus accessible, prédisent un réservoir aqueux recouvert d'une croûte d'une épaisseur de plusieurs kilomètres (Nimmo et Manga, 2009). Cette valeur est à comparer aux modèles de Ganymède et Callisto suggérant à l'inverse des croûtes épaisses de plus d'une centaine de kilomètres (e.g. Spohn et Schubert, 2003). L'atterrissage du module Huygens à la surface de Titan, le 14 janvier 2005, reste à ce jour un exploit technique et un fait historique unique dans l'exploration des satellites de glace. Les projets les plus ambitieux proposant une traversée de la croûte d'Europe et l'exploration *in situ* de son océan sont encore à l'état d'ébauches (e.g. Powell *et al.*, 2005). La mission JUICE, prévue pour un lancement en 2022, conduira en 2031 ou 2032 les premiers sondages par radar de la croûte d'Europe, et apportera des analyses inégalées de la surface et du sous-sol des satellites de glace galiléens (Grasset *et al.*, 2013). Ces données seront capitales pour les futures missions d'exploration de la surface et du sous-sol de ces corps.

Bien qu'aucune caractérisation directe de ces océans n'ait donc encore été possible, un faisceau convergeant d'indices géologiques et géophysiques rend certaine leur présence dans plusieurs satellites de glace du système solaire. Depuis le programme Voyager, les missions spatiales successives ont permis de détailler les morphologies de surface des lunes et ont fourni des éléments de réponse à la question de leur composition. Ces observations de surface ont été complétées par des données géophysiques permettant de contraindre la répartition des masses dans les satellites (moment d'inertie), d'observer leur réponse physique aux sollicitations gravitationnelles de leur planète (couplage des couches internes) et de mesurer leurs interactions avec les puissants champs magnétiques de ces dernières (induction magnétique). En parallèle, les expériences de laboratoire ont permis de comprendre le comportement des matériaux constituant les satellites sur de larges gammes de pression et température. Ces expériences, dédiées à l'origine au seul constituant $H_2O$, couvrent maintenant le problème de compositions plus complexes jugées représentatives de l'intérieur des lunes (effets de volatils et sels dissous). La modélisation numérique complète ce triptyque en reliant lois physiques (e.g. transferts thermiques conductifs et convectifs), données spatiales et données de laboratoire afin d'offrir des modèles de structure interne et des scénarios évolutifs compatibles avec les observables. En retour, ces modèles permettent de préciser les gammes de pression, température et composition devant être explorées expérimentalement et participent à définir les objectifs (observables discriminantes) des futures missions spatiales. Depuis les années 1970, l'interaction entre ces trois branches a permis d'établir une vue de plus en plus

précise de la structure interne des lunes pour lesquelles des données sont disponibles.

La figure 1.4, page 34, présente un modèle de structure interne de Titan (Tobie *et al.*, 2013). Sous l'effet de processus de différentiation, le satellite a rassemblé la majeure partie de ses volatils (essentiellement $H_2O$) dans son enveloppe la plus externe. La confrontation du bilan thermique du satellite et du diagramme de phase de l'eau implique qu'une partie de cette hydrosphère existe à l'état liquide. Cet océan est prisonnier entre une couche de glace superficielle, conséquence des basses températures à la surface du satellite, et un manteau profond de glaces stables aux hautes pressions rencontrées dans la partie inférieure de l'hydrosphère. À la base de l'hydrosphère, ces glaces de haute pression reposent sur un intérieur silicaté partiellement

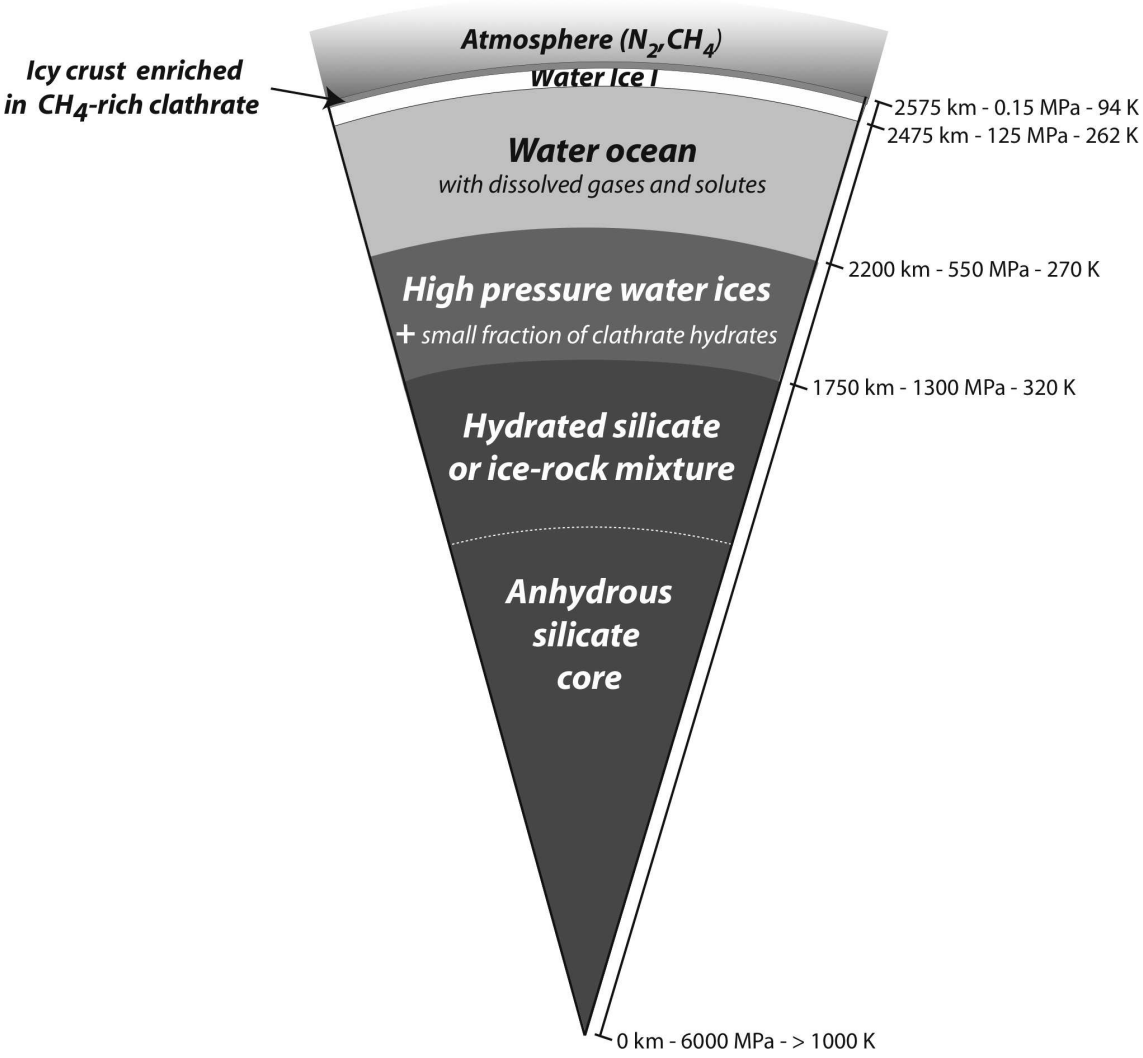



**Figure 1.4** – Possible structure interne actuelle de Titan (figure 1.6 de Tobie *et al.*, 2013). Au premier ordre, la structure de Titan est comparable à celles de Ganymède et Callisto, avec un océan prisonnier entre une couche de glace superficielle et un manteau de glaces de haute pression. Les intérieurs de silicates et métaux des trois satellites, cependant, présentent des degrés de différentiation variables, et seul Titan connaît une atmosphère massive. Europe présente un intérieur silicaté de dimension comparable à ces trois satellites, mais son hydrosphère est bien moins massive : en conséquence, son océan reposerait directement à l'interface hydrosphère – silicates.

différencié. À l'exception de l'atmosphère massive, caractéristique unique de Titan parmi les satellites du système solaire, ce modèle donne en première approximation une idée générale de la structure des autres grands satellites de glace. Ganymède et Callisto semblent toutes deux présenter des hydrosphères comparables à celle de Titan (océan reposant sur un manteau de glaces de haute pression), bien que ces deux lunes se caractérisent par des degrés de différentiation très différents (Ganymède présentant un intérieur de silicates et métaux plus différencié que celui de Titan, à l'inverse de Callisto). L'intérieur de silicates et métaux d'Europe est probablement comparable à celui de Ganymède, mais son hydrosphère beaucoup moins massive n'atteint pas à sa base les pressions suffisantes pour permettre la formation de glaces de haute pression. Dans ces conditions, l'océan d'Europe reposerait directement sur un manteau silicaté. En raison de ce scénario plus favorable aux échanges d'énergie et d'espèces chimiques entre l'océan et le manteau rocheux, Europe est perçue comme beaucoup plus attractive d'un point de vue astrobiologique.

Une revue plus détaillée des indices témoignant de la présence d'océans au sein des hydrosphères des grands satellites de glace est présentée dans le chapitre 6 en introduction des implications et perspectives des présents travaux. À ce jour, les indices disponibles témoignent de l'existence d'océans sous les surfaces de Ganymède, Callisto, Europe et Titan. Si leur dimension et leur statut de lunes des deux planètes les plus massives de notre système solaire font de ces satellites des candidats privilégiés pour le sujet des océans internes, d'autres lunes se présentent comme des hôtes potentiels dignes d'intérêt. Dans le système de Saturne, Encelade en constitue un exemple particulièrement brillant contrastant avec ses modestes dimensions. Si aucune donnée géophysique ne permet aujourd'hui de témoigner de l'existence d'un océan sous sa surface, l'activité de son pôle sud semble plus que jamais plaider en cette faveur (voir section 1.2.4). L'étendue globale ou régionale de cet océan et sa nature temporaire ou persistante sont cependant encore débattues. Des modèles suggèrent également que des océans pourraient exister sous les surfaces de Cérès (e.g. Castillo-Rogez et McCord, 2010), Triton (Gaeman *et al.*, 2012) et Pluton (Robuchon et Nimmo, 2011), et potentiellement sous la surface de la majorité des planemos glacés (Hussmann *et al.*, 2006). Les planètes naines Éris et Pluton, en raison des tailles conséquentes de leurs satellites, offrent la perspective générale d'océans sous les surfaces des objets trans-neptuniens. En raison de leurs dimensions, ces corps présenteraient des hydrosphères comparables à celle d'Europe (océan au contact d'un intérieur silicaté). Cependant, les observables pour contraindre la persistance présente de leurs réservoirs aqueux sont aujourd'hui presque inexistantes, et les conclusions des modèles dépendent de paramètres plus ou moins bien contraints (e.g. leur excentricité, leur composition, la viscosité des couches glacées...). À ce jour, seuls les satellites de glace galiléens et Titan offrent la perspective certaine d'océans globaux ayant existé dès la formation des satellites et jusqu'à l'époque présente.

### 1.1.3 De l'importance des océans et de leur composition

Les données issues des missions spatiales, les expériences de laboratoire et les modèles numériques concordent aujourd'hui à faire de Ganymède, Callisto, Europe

et Titan les hôtes probables d'océans aqueux internes. Après plusieurs décennies d'étude de ces corps, les principaux mécanismes physiques contrôlant leur évolution (différentiation, production et dissipation thermiques) sont relativement bien compris (chapitre 6). Une question fondamentale devant aujourd'hui être plus précisément éclaircie est celle de la composition de ces corps, et de l'influence de cette composition sur leur structure. Si $H_2O$ semble être le composant largement majoritaire des hydrosphères de ces grands satellites, l'existence de ces réservoirs liquides aqueux et les qualités de solvant de l'eau sous forme liquide impliquent que la chimie de ces hydrosphères doit être complexe. La concentration d'impuretés dans le réservoir aqueux modifie ses propriétés physico-chimiques (e.g. densité, point de fusion) et, à saturation, peut être responsable de la formation de phases spécifiques (e.g. sels, hydrates de gaz) jouant un rôle déterminant dans l'évolution des satellites.

La structure actuelle envisagée pour Titan (figure 1.4, page 34) illustre les implications de cette question. Bien que de dimension et de densité comparables à Ganymède et Callisto, Titan est le seul satellite à présenter une atmosphère massive de diazote et méthane. La photo-dissociation rapide du méthane dans l'atmosphère de Titan exclut que sa présence soit un reliquat d'une atmosphère primitive : des mécanismes permettent donc le renouvellement de ce méthane. L'enrichissement de la croûte du satellite en méthane pourrait expliquer le renouvellement épisodique ou permanent de cette atmosphère (e.g. Tobie *et al.*, 2006 ; Choukroun et Sotin, 2012). De telles hypothèses dépendent, au moins dans la jeunesse du satellite, du comportement du méthane en solution aqueuse (solubilité du méthane et conditions de formation et propriétés des hydrates de méthane sur toute l'épaisseur de l'hydrosphère) et donc, par conséquent, de la présence d'autres espèces dissoutes (contaminants affectant la solubilité du méthane et la stabilité de ses hydrates, autres volatils participant à la formation d'hydrates complexes). Les chemins évolutifs différents suivis par Ganymède et Callisto, lunes aux caractéristiques physiques semblables (chapitre 6), sont expliqués aujourd'hui en partie par des accrétions et des situations orbitales différentes. Dans le cadre de ces deux histoires distinctes, les comportements des systèmes chimiques impliqués aux conditions de pression et température rencontrées au sein de ces satellites doivent être capables d'expliquer les états présents de ces lunes (figure 1.5, page 37).

La question de la composition des hydrosphères est aussi capitale d'un point de vue astrobiologique. Les océans de ces satellites constituant aujourd'hui les habitats extra-terrestres les plus attractifs du système solaire, leur composition définit les sources d'énergie chimique et les nutriments disponibles pour de potentielles formes de vie. Ce problème est étroitement lié à la situation de l'océan dans la structure globale des satellites. Lammer *et al.* (2009) définissent comme habitat de classe III les environnements présentant un océan aqueux interne directement au contact d'un intérieur silicaté (e.g. l'océan d'Europe tel qu'envisagé aujourd'hui). Les océans internes isolés des intérieurs silicatés, par exemple par un manteau de glaces de haute pression, constituent des habitats de classe IV (e.g. l'océan de Titan tel qu'il est représenté en figure 1.4). Pour comparaison, la Terre constitue, en orbite autour d'une étoile de type G et avec un océan pérenne à sa surface, le seul habitat connu de classe I ; Mars, similaire à la Terre par le passée, a cependant vu une évolution

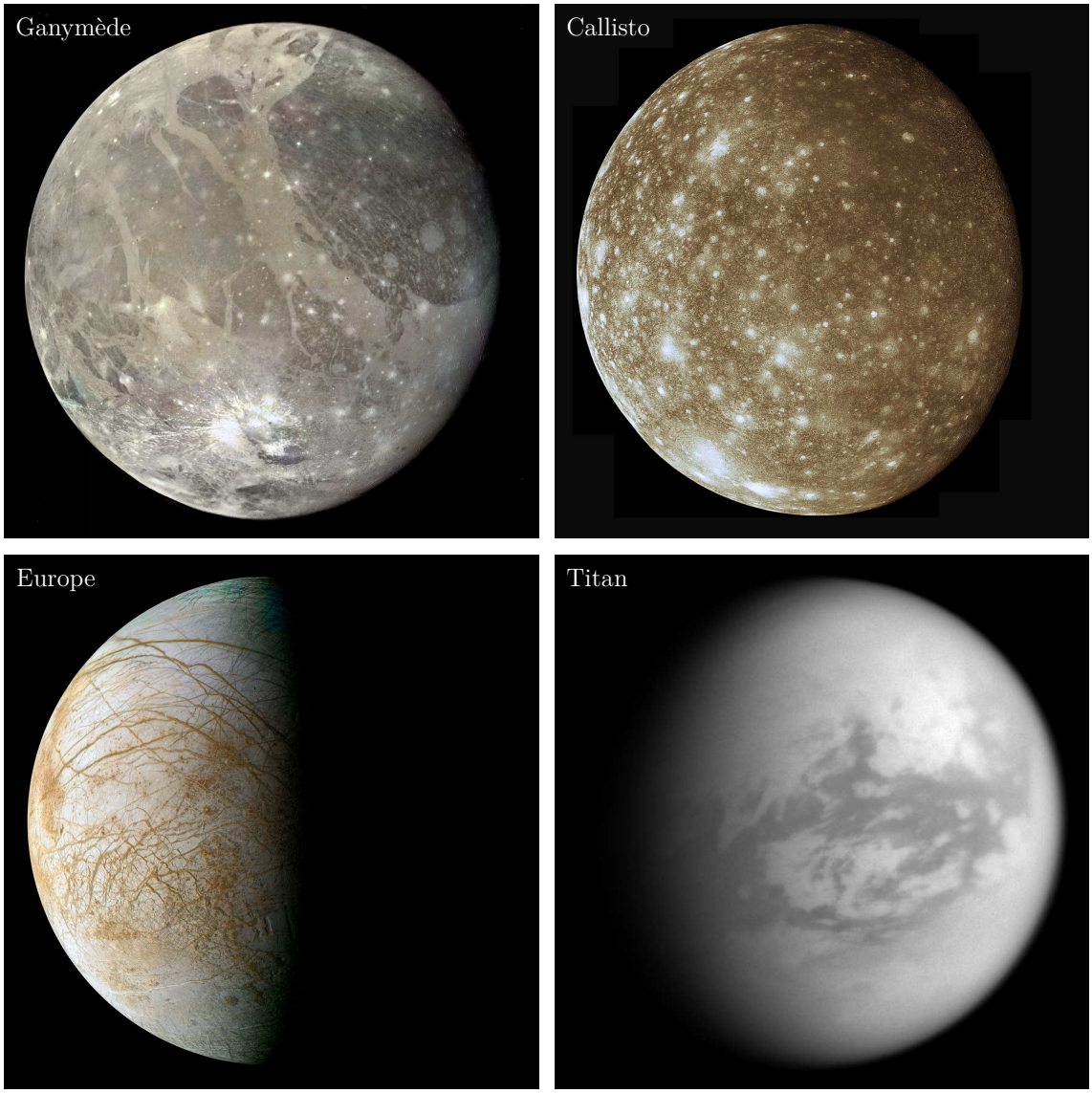



**Figure 1.5** – Ganymède, Callisto, Europe et Titan (images originales : NASA/JPL ; images de Ganymède et Europe copyright de Ted Stryk ; image de Callisto copyright de Calvin J. Hamilton, http://www.solarviews.com). Ces quatre satellites, principales lunes de Jupiter et Saturne, ont tous pour point commun de présenter des océans aqueux globaux sous leur surface. La chimie et le comportement de ces couches liquides doivent être compris afin d'éclaircir leur évolution, leur dynamique, et leur habitabilité.

fort différente des conditions à sa surface et représente en conséquence un habitat de classe II. Les interactions océan – silicates (e.g. hydrothermalisme, lessivation) sont plus à même d'offrir une chimie complexe et renouvelée, favorable au développement d'une biosphère à long terme, que les habitats de classe IV plus isolés. Si les dimensions du satellite et de son hydrosphère comptent parmi les facteurs déterminant le type d'habitat que peut offrir une lune, le paramètre composition peut radicalement l'affecter. Par exemple, la précipitation d'hydrates ou de sels denses à partir d'un océan saturé pourrait isoler celui-ci de l'intérieur silicaté ; à l'inverse, une juste concentration en sels permettant à un océan de dépasser la densité des

glaces de haute pression pourrait permettre à celui-ci d'être stable à la base d'une hydrosphère massive.

En collaboration avec le projet ERC EXOWATER ayant pour but d'éclaircir la question des échanges chimiques dans les mondes riches en eau tels que les satellites des planètes géantes, les travaux de cette thèse sont destinés à apporter de nouvelles contraintes sur les équilibres liquide − solide régissant l'existence et l'évolution d'océans aux conditions de pression et température attendues dans les hydrosphères de Ganymède, Callisto et Titan. La section suivante résume les principaux indices disponibles pour contraindre la composition de ces lunes.

## 1.2 Indices sur la composition des océans

### 1.2.1 La composition des matériaux chondritiques

La composition passée ou présente des satellites de glace dépend des matériaux impliqués durant leur formation et de l'évolution de ces matériaux au cours de leur histoire. La réponse à la question de l'origine des différents satellites de glace est complexe et multiple : au modèle classique d'accrétion circum-planétaire contemporaine à la formation des planètes, adapté aux satellites galiléens, se superposent des modèles de capture de corps étrangers à un système planétaire et/ou d'interactions menant à la destruction puis à la reformation ultérieure d'une partie des lunes de la planète (Coradini *et al.*, 2010). Un modèle récent semble en mesure d'expliquer la formation de la plupart des satellites réguliers des planètes géantes (à l'exception notable des satellites galiléens) par la croissance progressive de lunes produites "en série" lors de l'étalement progressif des disques circum-planétaires (Crida et Charnoz, 2012). Les modèles présents dessinent un portrait complexe des événements ayant pu conduire à la formation des satellites et illustrent que la question de leur composition primordiale est difficile à appréhender (Coradini *et al.*, 2010).

Dans ces conditions, les indices généraux sur la composition primitive du système solaire s'avèrent précieux pour estimer les principaux éléments à partir desquels se sont constitués les planètes et leurs satellites. Le Soleil, concentrant plus de 99 % de la masse du système solaire, est une source d'information primordiale sur la composition de celui-ci. L'observation du spectre des différentes régions de l'atmosphère solaire et des particules émises par notre étoile a permis d'établir la composition de référence du système solaire (Lodders, 2010). Cette composition peut être comparée à celle des météorites recueillies sur Terre. À un certain degré, toutes ces météorites témoignent de processus de différentiation d'un corps parent, d'évolution thermique ou d'altération. Certaines cependant, comme les chondrites, s'illustrent par leur nature particulièrement primitive. Les chondrites carbonées constituent ainsi la matière la plus ancienne du système solaire analysée à ce jour (Bouvier et Wadhwa, 2010), et, parmi celles-ci, les chondrites CI présentent des teneurs en certains éléments lithophiles et métaux (e.g. Al, Si, K, Na, Mg, Al, Ca, Fe...) les plus proches de la composition solaire (écarts inférieurs ou égaux à 5 %, Lodders *et al.*, 2009). Ces chondrites CI se caractérisent également par une teneur en éléments volatils

(et particulièrement en eau) supérieure aux autres chondrites (Lodders, 2010). Ces indices d'âge et de composition ont amené à considérer les chondrites CI comme de bons indicateurs de la composition de l'environnement des planètes et satellites au moment de leur formation. Les chondrites de types CM, présentant des compositions proches des CI, sont également considérées comme de bon proxies pour les éléments plus réfractaires (Lodders, 2010).

Une façon d'estimer la composition des océans primordiaux du système solaire est d'analyser la composition des fluides aqueux obtenus lors d'expériences d'altération de matériaux chondritiques. Plusieurs expériences de ce type menées à des conditions T-X-t variables ont été rapportées dans la littérature. Dans le cadre d'une étude destinée à contraindre la composition de l'océan d'Europe, Fanale *et al.* (2001) ont soumis un échantillon de grains submillimétriques issus de la météorite de Murchison (une chondrite de type CM) à trois cycles de chauffage ($T \sim 370$ K) et refroidissement ($T \sim 263$ K) sur une durée de quelques jours. La composition de la solution aqueuse fut analysée après chaque cycle de chauffage pour déterminer, entre autres espèces, les teneurs en ions Na, Ca, Mg, Fe, Mn, K, Cl, et $SO_4$. À l'issue de la dissolution de 5.4 % de la masse initiale de l'échantillon dans une phase aqueuse largement excédentaire (rapport eau : roche de 200 : 1), les concentrations relatives des différents ions sont restées approximativement constantes aux cours des cycles successifs. Les cations majoritaires observés dans la solution furent le sodium Na (abondance molaire de référence), le magnésium Mg ($\sim 0.5$) et le calcium Ca ($\sim 0.3$) ; le sulfate $SO_4$ ressort comme l'anion nettement majoritaire ($\sim 1.5$) devant le chlorure Cl ($\sim 0.1$).

Une autre étude a été menée par Izawa *et al.* (2010) sur la météorite de Tagish Lake (une chondrite proche des types CI et CM) afin de déterminer la composition de sa fraction soluble et d'estimer la composition de l'océan terrestre primitif. Pour ces expériences, Izawa *et al.* (2010) ont soumis trois échantillons de la météorite (trois échantillons pas, peu, ou nettement exposés à de l'eau liquide sur le lieu de chute avant collecte) à trois lessivages successifs durant dix minutes à 293 K (pour les deux premiers lessivages) et 333 K (pour le troisième). Après le premier lessivage, les solutions furent analysées afin de déterminer leurs teneurs en ions (analyses recouvrant les mêmes espèces que l'étude de Fanale *et al.*, 2001) ; pour les deux lessivages suivants, seules les concentrations en cations furent analysées. Ces expériences furent menées avec des quantités d'eau beaucoup plus faibles (rapport eau : roche de 4 : 10) n'entraînant la dissolution que de 2 % des échantillons. À l'issue du premier lessivage, la solution au contact de l'échantillon non altéré est, pour les cations, nettement dominée par le magnésium Mg (abondance molaire de référence), suivi du calcium Ca ($\sim 0.3$), du sodium Na ($\sim 0.2$) et du potassium K ($\sim 0.1$) ; l'anion majoritaire est le sulfate $SO_4$ ($\sim 6.4$), suivi du chlorure Cl ($\sim 0.9$). Les deux lessivages suivants ont mobilisé des quantités similaires (à température égale) ou supérieures (à température plus élevée) de cations, à l'exception du sodium, largement épuisé. Pour comparaison, les mêmes auteurs ont analysé, suivant le même protocole, un échantillon de la météorite Allende (chondrite carbonée de type CV). Leurs résultats ont mis en évidence une fois encore la prépondérance des ions $SO_4$ et Mg, un ordre de grandeur plus abondant que les ions Cl, Na et K.

### 1.2.2 L'observation des composés volatils des comètes

Si l'étude des chondrites offre un aperçu des principaux constituants rocheux et métalliques (et plus particulièrement de la matière soluble) formant peut-être les satellites de glace, les météorites ne permettent cependant pas d'appréhender les volatils (glaces) impliqués dans la formation des lunes. Une idée de la composition générale des glaces du système solaire externe peut être apportée par l'étude des comètes (figure 1.6, page 40). Comme les chondrites, les comètes comptent parmi les corps les plus primitifs du système solaire, et leur composition en volatils constitue

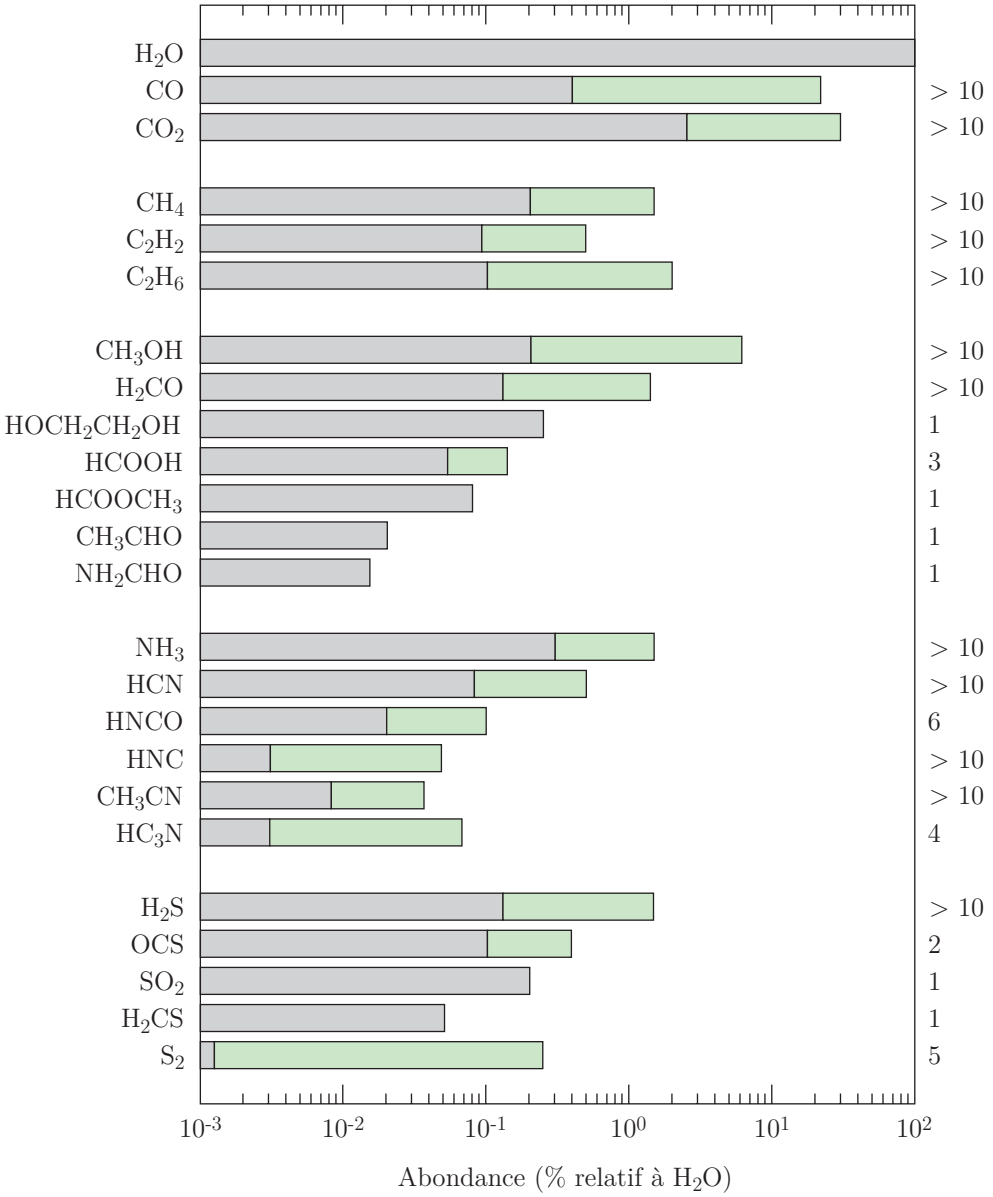



**Figure 1.6** – Volatils cométaires détectés par observations spectroscopiques (figure 4 de Mumma et Charnley, 2011). Le nombre de comètes pour lesquelles chaque espèce a été détectée est indiqué à droite du cadre ; lorsque plus d'une comète a permis la détection d'une espèce, l'intervalle de couleur indique la variabilité des mesures. La plupart des abondances présentées sont considérées primaires, mais certains éléments (e.g. HNC, $H_2CO$, CO) sont en partie des produits de dissociation.

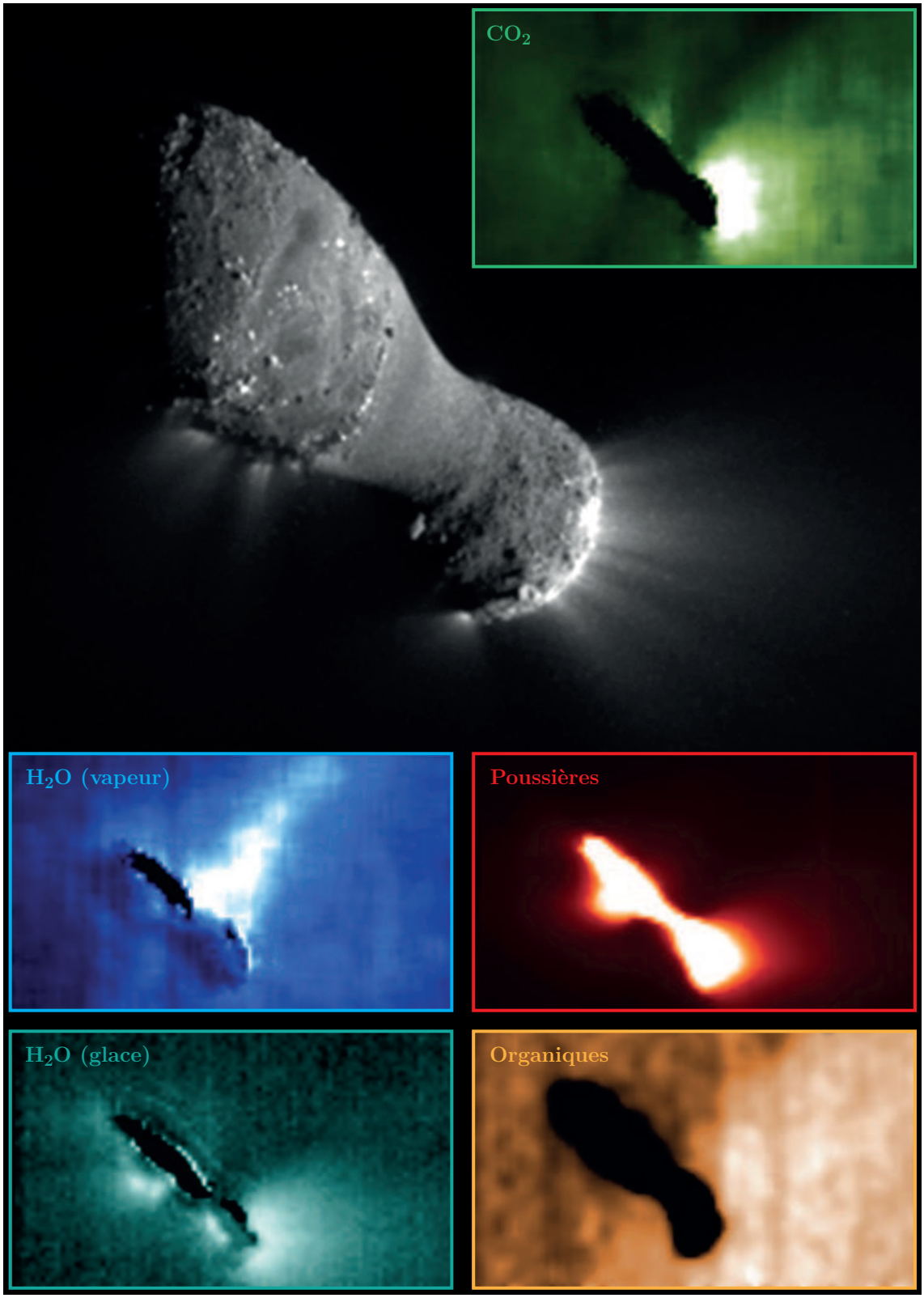



**Figure 1.7** – Le noyau de la comète 103P/Hartley observé par la sonde Deep Impact (NASA) le 4 novembre 2010 (images : NASA/JPL-Caltech/UMD, d'après Mumma et Charnley, 2011). Le noyau, observé à une distance de 700 km, est long de 2 km et large de 400 m à sa partie la plus étroite. Les comètes, en se rapprochant du Soleil, subliment une partie de leurs volatils. Sur cette image, les "jets" observés sur la droite du noyau sont essentiellement dus à la sublimation du $CO_2$.

le seul témoignage direct des abondances des glaces ayant participé à la formation des planètes géantes et de leurs satellites. Plusieurs décennies d'observations par télescopes complétées par des missions spatiales dédiées (figure 1.7, page 41) ont permis la détection et la quantification des volatils primaires des comètes, par spectroscopie infrarouge et radio, ou de leurs produits de dissociation, par spectroscopie ultraviolet et visible (Bockelée-Morvan *et al.*, 2004 ; Mumma et Charnley, 2011). Relativement à l'eau, volatil largement dominant des comètes, les espèces les plus abondantes détectées sont de loin le $CO_2$ (2 à 30 %) et le CO (0.4 à 20 %), suivies par le méthanol $CH_3OH$ (0.2 à 6 %). Le méthane $CH_4$, l'éthane $C_2H_6$, le formaldéhyde $H_2CO$, l'ammoniac $NH_3$ et le sulfure d'hydrogène $H_2S$ sont tous présents en quantités moindres ($\sim$ 0.1 à 2 %). Ces données sont issues d'une observation de vingt-six comètes (Mumma et Charnley, 2011).

L'observation des glaces dans les nuages moléculaires interstellaires et dans l'environnement des étoiles naissantes confirme cette hiérarchie d'abondances, même si les teneurs en volatils, relativement à l'eau, y sont globalement plus élevées (e.g. dans les cas les plus extrêmes, le CO et le $CO_2$ présentent des abondances comparables à $H_2O$). Les seules exceptions notables sont $C_2H_6$, non détecté, et $NH_3$, légèrement plus abondant qu'estimé pour les comètes(Mumma et Charnley, 2011).

### 1.2.3 L'analyse des surfaces des lunes par télédétection

À ce jour, seul un atterrisseur, le module Huygens, s'est posé à la surface d'un satellite de glace. Le module, destiné à l'analyse de l'atmosphère et des propriétés physiques de la surface de Titan, n'a pas conduit d'analyse chimique *in situ* de la surface du satellite (prélèvement et/ou analyse d'échantillons). Notre connaissance de la composition de la surface des satellites de glace relève donc aujourd'hui exclusivement des techniques de télédétection spectroscopiques mises en œuvre grâce aux télescopes et aux missions spatiales. La comparaison des spectres des surfaces à ceux obtenus en laboratoire, dans le domaine de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet, a permis la constitution d'une importante base de données couvrant à ce jour, en partie ou en totalité et à des résolutions variables, tous les grands satellites des quatre planètes géantes.

Pour de nombreux composés détectés à la surface des satellites, la question capitale de leur origine endogène ou exogène, et plus spécifiquement la question des échanges entre la surface et l'intérieur des satellites, est toujours d'actualité (Dalton, 2010 ; Dalton *et al.*, 2010 ; Prockter *et al.*, 2010 ; Tobie *et al.*, 2010). Les matériaux observés à la surface des satellites peuvent ainsi être des résidus d'impacts, des composés primaires ou secondaires ramenés en surface par des processus géologiques, ou encore des produits de photolyse ou radiolyse formés sous l'action des rayonnements dans l'environnement des planètes géantes (Dalton *et al.*, 2010). Ces produits de dissociation mis à part, l'observation des surfaces reste donc une approche pertinente pour estimer les composés ayant participé à la formation (ou produits à l'intérieur) des lunes. Pour les satellites actifs, pour lesquels un recyclage des matériaux de surface vers l'intérieur peut être envisagé, les produits de dissociation constituent

également un indice de composition interne.

L'eau est présente à la surface de tous les satellites du système solaire externe (à l'exception de Io) et y est de loin le constituant le plus abondant. En-dehors de cette caractéristique commune, les surfaces des différents satellites présentent une importante variabilité de composition. Parmi les composés volatils, le $CO_2$, détecté à la surface de presque tous les grands satellites des planètes géantes, semble être après l'eau le composé le plus répandu (Dalton, 2010). D'autres composés, comme le CO et le $CH_4$, ont été détectés dans une moindre mesure (Dalton *et al.*, 2010). Du $SO_2$ supposé au moins en partie issu de Io est également présent à la surface des satellites de glace galiléens. La figure 1.8, page 43, présente un exemple de cartographie du $CO_2$ à la surface de Callisto à l'aide des spectres infrarouges acquis par Galileo. Cette carte a été établie par Hibbitts *et al.* (2000) à partir de la bande d'absorption vers 4.26 microns, attribuable au $CO_2$, présente de façon récurrente sur les spectres de la surface de Callisto. En calculant sur chaque spectre la profondeur de la bande par rapport à la ligne de base, les auteurs ont pu proposer une couverture relativement complète de l'abondance relative du $CO_2$ à la surface de la lune. Cette figure met clairement en évidence la plus grande abondance du $CO_2$ sur l'hémisphère arrière de Callisto (angl. *trailing hemisphere*) que sur son hémisphère avant (angl. *leading hemisphere*). L'hémisphère arrière de la lune étant plus fortement irradié dans la magnétosphère jovienne, cette corrélation illustre qu'une partie au moins du $CO_2$ à la surface de Callisto doit être exogène. Cependant, sur les deux hémisphères, du $CO_2$

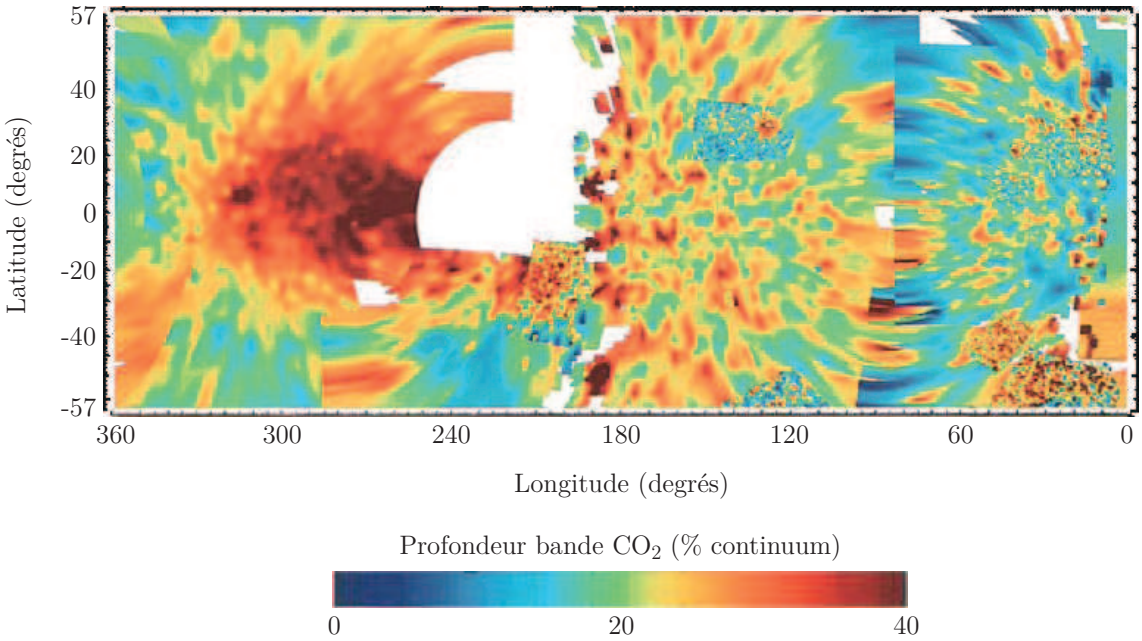



**Figure 1.8** – Caractérisation de la présence de $CO_2$ à la surface de Callisto (carte 1 de Hibbitts *et al.*, 2000). Les spectres infrarouges de la surface de Callisto acquis par Galileo présentent une bande d'absorption isolée vers 4.26 microns, bande plus ou moins marquée attribuée au $CO_2$ (Hibbitts *et al.*, 2000). La profondeur variable de cette bande d'absorption permet d'établir une carte d'abondance relative du $CO_2$ à la surface de la lune. Cette approche met en évidence une plus grande abondance du $CO_2$ sur l'hémisphère arrière de la lune et, indépendamment, à proximité de ou dans les cratères riches en eau des deux hémisphères.

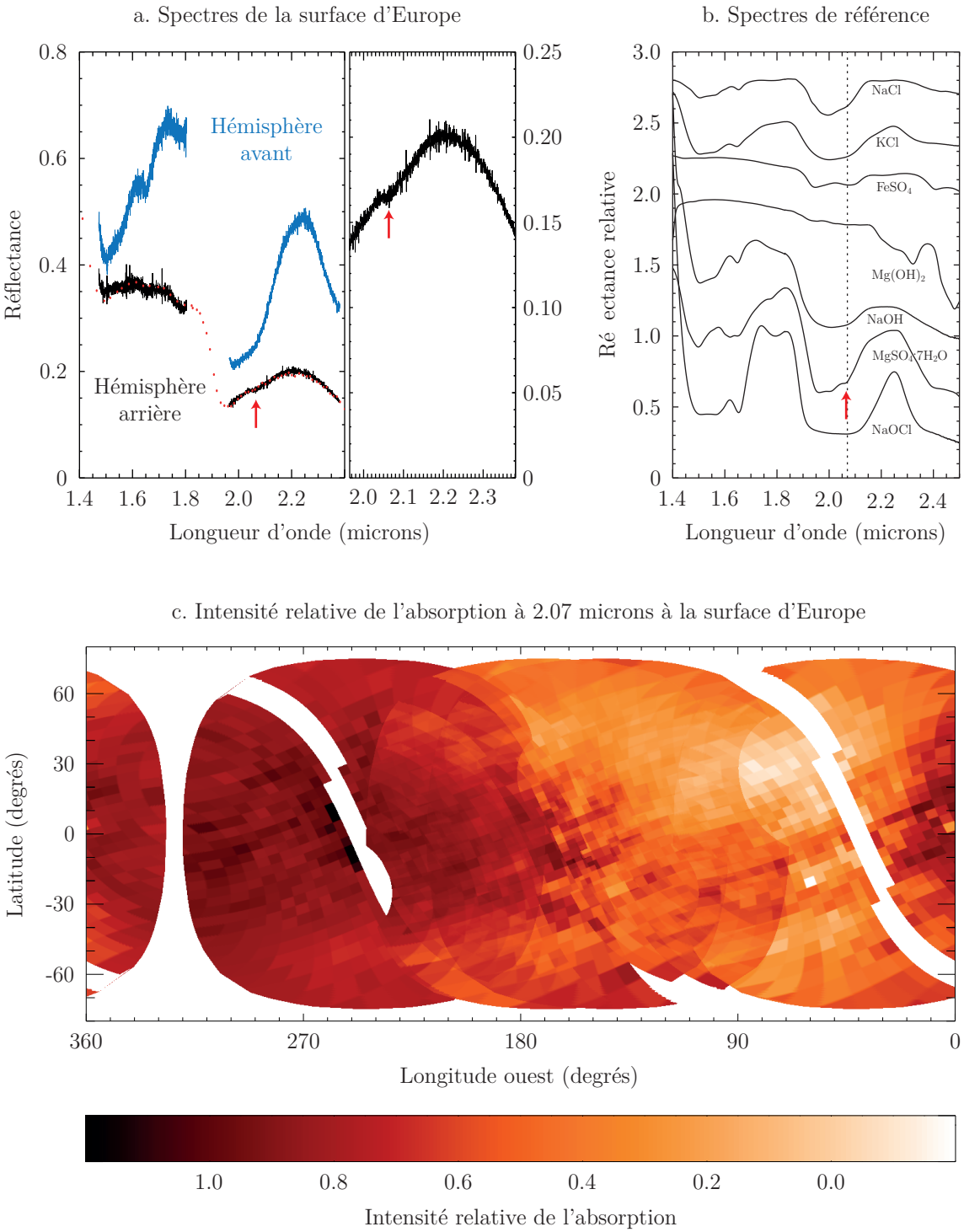



**Figure 1.9** – Caractérisation de la présence d'epsomite à la surface d'Europe (figures 2, 3 et 4 de Brown et Hand, 2013). La figure a) présente des spectres obtenus par Brown et Hand (2013) au Keck Observatory (en bleu et noir). La technique d'optique adaptative permet d'obtenir aujourd'hui des spectres mieux résolus que ceux de Galileo (en rouge). Les nouveaux spectres révèlent la présence d'une caractéristique spectrale à 2.07 microns (flèche rouge) comparable à celle de l'epsomite observée en laboratoire (figure b). La profondeur de cette bande a été utilisée par les auteurs pour mettre en évidence la répartition de l'epsomite à la surface d'Europe (figure c). Cette approche révèle une répartition préférentielle du sel (ou à défaut du responsable de cette absorption) sur l'hémisphère arrière de la lune, région plus soumise aux radiations.

est également observé en abondance dans et à proximité de certains cratères. Ces concentrations locales pourraient résulter des impacts eux-mêmes ou bien témoigner de l'excavation de $CO_2$ endogène. À l'échelle du satellite, le $CO_2$ n'est absent qu'aux pôles où il pourrait être masqué par des dépôts de givre d'eau. La compétition de ces différentes sources potentielles et la profondeur d'investigation limitée du proche infrarouge (quelques microns) ne permettent pas de trancher définitivement sur l'origine du $CO_2$ et des autres composants détectés à la surface des lunes.

La plupart des satellites de glace présentent également des terrains à plus faible albédo plus riches en matériaux non glacés. Pour les satellites galiléens, les meilleurs candidats permettant de reproduire la signature de ces régions (en complément de la signature de l'eau) sont des sulfates hydratés (particulièrement des hydrates de magnésium, sodium, et acide sulfurique). D'autres composés organiques, matériaux silicatés et carbonates sont détectés dans de moindres proportions sur plusieurs satellites. La figure 1.9, page 44, reprend les résultats de l'étude récente de Brown et Hand (2013) présentant une carte d'abondance du $MgSO_4$ à la surface d'Europe. En 2011, ces auteurs ont obtenu au Keck Observatory, par optique adaptative, des spectres de la surface d'Europe d'une résolution spectrale d'un ordre de grandeur supérieure à celle des spectres acquis par Galileo. Ce gain de résolution a permis de mettre en évidence une absorption à 2.07 microns attribué par les auteurs au $MgSO_4$, et plus particulièrement à l'epsomite. À partir de l'intensité de cette bande sur les spectres collectés, Brown et Hand (2013) ont pu établir une carte d'abondance relative du $MgSO_4$. Comme l'étude de Hibbitts *et al.* (2000) pour le $CO_2$, cette carte illustre indiscutablement une absorption plus marquée sur l'hémisphère arrière que l'hémisphère avant de la lune et met donc en évidence une origine au moins en partie externe du $MgSO_4$. Si Brown et Hand (2013) affirment que la présence de $MgSO_4$ à la surface de l'hémisphère avant d'Europe n'est pas concluante, la figure 1.9 semble toutefois illustrer une abondance non négligeable du sel dans cette région. Cette abondance relative, comme pour le $CO_2$ de Callisto, ne permet pas d'exclure une contribution endogène.

### 1.2.4 Les témoignages *in situ* d'Encelade et Titan

Une découverte majeure de la mission Cassini-Huygens fut l'observation, au cours de survols en 2005, de panaches de gaz et de particules émanant du pôle sud d'Encelade (Porco *et al.*, 2006). La question de l'activité de la petite lune de Saturne, et plus particulièrement celle de la nature des processus à l'origine de ces panaches, reste aujourd'hui un point central de l'intérêt de la communauté pour ce satellite. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'existence de ces panaches, notamment l'ébullition de réservoirs liquides à proximité de la surface (Porco *et al.*, 2006), la sublimation de glaces causée par des températures élevées en surface (Porco *et al.*, 2006) ou le long de fractures actives (Nimmo *et al.*, 2007), ou encore la dissociation de clathrates exposés à basse pression par fracturation de la croûte (Kieffer *et al.*, 2006). Les modèles les plus récents, cependant, ne semblent pas pouvoir expliquer les températures élevées observées au pôle sud et la composition des panaches sans faire appel à la présence d'un réservoir liquide plus ou moins

profond (Fortes, 2007b ; Brilliantov *et al.*, 2008 ; Postberg *et al.*, 2011 ; Matson *et al.*, 2012). Ce réservoir d'étendue régionale ou globale semble nécessaire pour expliquer l'activité du pôle sud de la lune (Tobie *et al.*, 2008 ; Běhounková *et al.*, 2012) et son réseau de fractures (Patthoff et Kattenhorn, 2011). L'observation récente d'une corrélation nette entre l'intensité des panaches et la position orbitale d'Encelade (intensité maximale à l'apoapse), confirmant les prédictions d'un précédent modèle (réseau de fractures en extension à l'apoapse), apporte un argument de poids à l'existence d'un ou de plusieurs réservoirs aqueux sous la surface de la lune (Hurford *et al.*, 2007 ; Hedman *et al.*, 2013 ; Spencer, 2013).

Si un réservoir aqueux est effectivement lié, plus ou moins directement, à l'activité cryovolcanique du pôle sud d'Encelade, ces panaches sont une opportunité unique de contraindre la composition interne, primitive ou évoluée, d'un satellite de glace. Une importante contrainte *in situ* sur la composition des panaches a été fournie par spectrométrie de masse grâce à l'instrument INMS (*Ion and Neutral Mass Spectrometer*) de la sonde Cassini lors de ses passages au-dessus du pôle sud de la lune (Waite *et al.*, 2006 ; Waite *et al.*, 2009). Le spectromètre INMS a été conçu afin de pouvoir mesurer l'abondance de particules présentant des rapports de masse sur charge de 0.5 à 99.5 daltons (Waite *et al.*, 2006). L'exploitation des données INMS est notablement compliquée par la dissociation des constituants primaires lors de l'ionisation avant analyse (par exemple, les molécules de $N_2$ seront en partie décomposées en azote atomique et donc perçues à des rapports de 14 et 28 Da), par la dissociation de molécules primaires par collision aux plus hautes vitesses de Cassini lors des collectes ($V \geq 14$ km.s$^{-1}$), et par différents processus d'interaction entre l'échantillon collecté et la paroi en titane du spectromètre (Waite *et al.*, 2009). Il ressort cependant des analyses INMS, présentées en figure 1.10, page 47, que les panaches d'Encelade sont essentiellement constitués d'eau ($90 \pm 1$ % $\leq$ $H_2O$ (total) $\leq$ $96 \pm 1$ %) ; environ la moitié de la fraction restante est formée de CO et $CO_2$, probablement majoritairement sous forme de $CO_2$ ($5.3 \pm 0.1$ % $\geq$ CO + $CO_2$ (total) $\geq$ $1.5 \pm 0.1$ %). Les principaux autres constituants ayant été détectés sont, par ordre d'abondance, $CH_4$, $NH_3$, et peut-être $N_2$ et HCN, ou $C_2H_4$, les concentrations de chacune de ces espèces étant inférieures au pourcent pour une teneur en eau de $90 \pm 1$ % (Waite *et al.*, 2009).

L'observation des panaches dans l'ultraviolet par le spectromètre UVIS (*Ultraviolet Imaging Spectrograph*) de Cassini n'a pas permis la détection de CO, impliquant une concentration du gaz dans le panache inférieure à 3 % (Hansen *et al.*, 2008). Cette observation pourrait confirmer que le CO n'est pas le composant majoritaire du couple CO + $CO_2$ suggéré par INMS ; cependant, la proportion d'eau dans le panache lors de l'analyse UVIS n'étant pas connue, cet argument reste sujet à caution. La non détection de $N_2$ par le même instrument lors d'une occultation du soleil par Encelade implique une concentration du gaz inférieure à 0.5 % compatible avec les données INMS (Hansen *et al.*, 2011). L'instrument CDA (*Cosmic Dust Analyzer*) de Cassini a également permis une analyse *in situ* de l'anneau E de Saturne formé des particules émises par Encelade. Ces analyses ont révélé la présence de sels de sodium, majoritairement sous la forme de NaCl mais également sous forme de carbonates $NaHCO_3$ et/ou $Na_2CO_3$ (Postberg *et al.*, 2009). Ces sels et car-

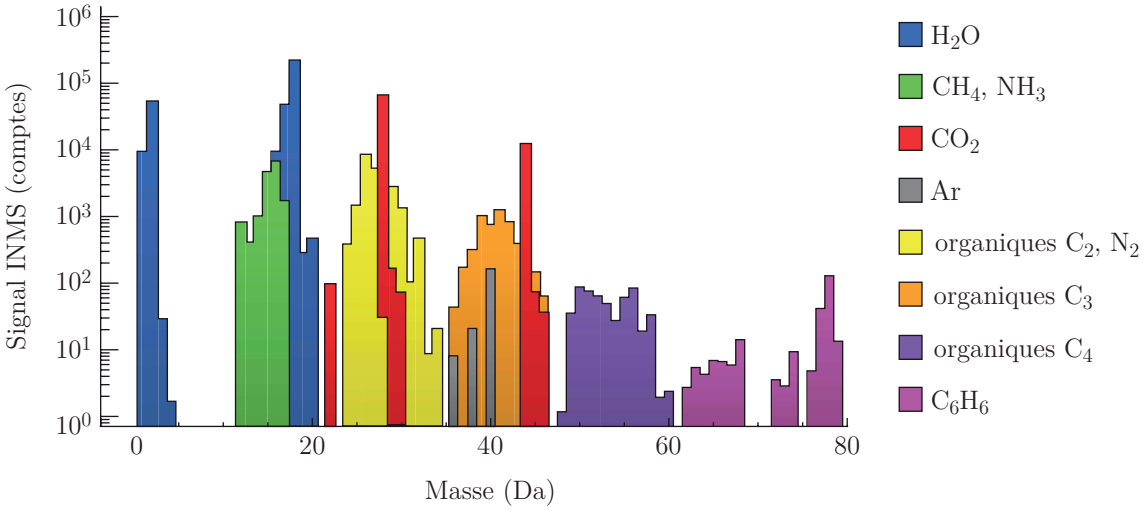



**Figure 1.10** – Spectre de masse de l'instrument INMS de Cassini obtenu lors du passage E2 à proximité d'Encelade (figure 1 de Waite *et al.*, 2009). Une déconvolution minutieuse des données INMS met en évidence l'abondance de l'eau, du $CO_2$, du $CH_4$ et du $NH_3$ dans les panaches émis au pôle sud de la lune.

bonates impliquent l'existence sous la surface d'Encelade, au moment de l'émission des particules, d'un réservoir aqueux contenant du $CO_2$ (Postberg *et al.*, 2009).

Pour ce qui concerne Titan, l'atterrissage de Huygens a offert une opportunité de mesurer une partie des volatils présents dans le sol de la lune grâce au spectromètre de masse GCMS (*Gas Chromatograph Mass Spectrometer*) embarqué dans le module (Niemann *et al.*, 2010). Lors de la descente de Huygens, une ligne ouverte sur sa partie inférieure a permis l'acheminement de prélèvements atmosphériques jusqu'à l'instrument GCMS. Cette ligne d'entrée étant chauffée pour éviter toute condensation pouvant perturber les analyses, l'extrémité de la ligne, placée sous la sonde, était notablement plus chaude que la surface de Titan au moment de l'atterrissage du module. La température exacte de l'extrémité au contact du sol n'est pas connue mais a été estimée par modélisation à 140 K (la température de chauffage de la ligne étant elle connue), à comparer à la température moyenne de 95 K à la surface de Titan. En conséquence, après l'atterrissage du module, des concentrations croissantes en gaz ont été détectées par le spectromètre et interprétées comme une dissociation de composés de surface (figure 1.11, page 48). Par ordre d'abondance, les principaux gaz détectés furent le méthane $CH_4$ (environ 6 % molaires avant atterrissage, et 8 % après), l'éthane $C_2H_6$ (non détectable avant atterrissage car inférieur au seuil de détection, $1.5 \times 10^{-2}$ % molaire après atterrissage), l'acétylène $C_2H_2$ (non détectable, $8.0 \times 10^{-3}$ %) et le dioxyde de carbone $CO_2$ ($2.5 \times 10^{-3}$ % à la fin des mesures). Les concentrations en $C_2H_2$ et $CO_2$ étaient encore nettement croissantes lors de la fin du relais des transmissions du module par Cassini, 72 minutes après l'atterrissage (Niemann *et al.*, 2010).

Après le $N_2$, le $CH_4$ est le principal constituant de l'atmosphère de Titan, représentant 1.5 à 5.5 % molaires de l'atmosphère (Niemann *et al.*, 2010). Le $C_2H_6$ est le principal produit de la décomposition du méthane par photolyse dans l'atmosphère de Titan, et le $C_2H_2$ est également un des produits attendus de ce cycle du

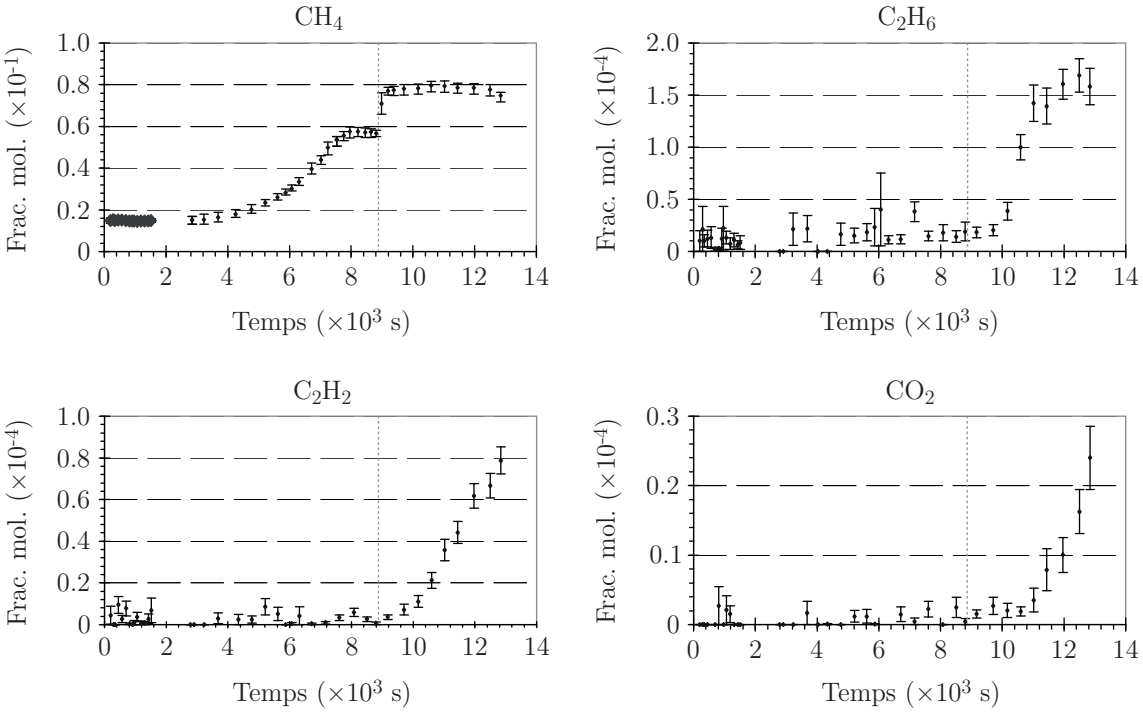



**Figure 1.11** – Fractions molaires de $CH_4$, $C_2H_6$, $C_2H_2$ et $CO_2$ mesurées par l'instrument GCMS lors de la descente et de l'atterrissage de Huygens sur Titan (figure 9 de Niemann *et al.*, 2010). Les repères à 8871 secondes indiquent le moment où le module Huygens s'est posé à la surface de Titan, instant à partir duquel une augmentation notable des concentrations mesurées est constatée.

méthane. Ces trois composés sont donc attendus sous formes condensées à la surface du satellite (Cordier *et al.*, 2009), aussi leur détection par Huygens n'est-elle pas surprenante au regard du seul cycle atmosphérique de la lune. Le $CO_2$, détecté en faible quantité dans l'atmosphère de Titan, fait également partie des constituants pouvant être présents en surface (Cordier *et al.*, 2009 ; Niemann *et al.*, 2010). L'hypothèse d'une origine interne du $CO_2$ n'est cependant pas exclue (Niemann *et al.*, 2010), de même que sa présence sous forme de clathrates ($CO_2 - CH_4$) dans la croûte de Titan (Tobie *et al.*, 2006 ; Tobie *et al.*, 2012).

### 1.2.5 De l'importance du $CO_2$ et du $MgSO_4$

L'ensemble des indices présentés dans cette section, de la considération des matériaux primitifs à l'origine des satellites (chondrites, comètes) à l'observation des satellites eux-mêmes (analyses spectroscopiques des surfaces et témoignages de Titan et Encelade) offrent une vue relativement concordante des contaminants pouvant être attendus, d'une façon générale, dans les hydrosphères des satellites de glace. Le $CO_2$ et le $MgSO_4$ apparaissent ainsi comme un gaz et un sel majeurs de ces hydrosphères et, en raison de leur nature volatile ou soluble, dans tout réservoir liquide au sein de ces hydrosphères.

Ce constat n'est bien sûr pas exclusif. Concernant les volatils, le CO complique la détermination des abondances du $CO_2$ et semble, indépendamment de cette am-

biguïté, un composé également important. Dans une moindre mesure, les données présentées témoignent également de l'importance certaine du $CH_4$, en premier lieu pour le cas de Titan. Le $NH_3$, sujet d'un intérêt certain de la part de la communauté des sciences planétaires, apparaît également dans le groupe des quelques composés détectés en quantités non négligeables, de façon toutefois plus marginale que le $CO_2$, le CO et le $CH_4$. En ce qui concerne les composés solubles, si la seule observation des matériaux chondritiques favorise nettement le $MgSO_4$, le NaCl se pose également comme un candidat de choix. Il n'est pas possible aujourd'hui de savoir dans quelle mesure la salinité de l'océan terrestre, conséquence de milliards d'années d'interaction avec des continents felsiques résultant d'une activité tectonique particulière, peut être transposée plus généralement aux océans extra-terrestres. Les indices portés par Encelade, à eux-seuls, plaident cependant pour l'attention majeure devant être accordée à ce sel.

Si la présente section n'a été dédiée qu'aux indices expérimentaux et spectroscopiques, il est également nécessaire de mentionner l'existence de modèles numériques développés dans l'optique d'appréhender l'évolution de la composition des environnements aqueux extra-terrestres. En modélisant l'évolution chimique de fluides aqueux à partir de compositions chondritiques, Zolotov et Shock (2001) ont montré de façon similaire aux expériences reportées dans cette section que les ions $Mg^{2+}$ et $SO_4^{2-}$ devaient dominer la composition de l'océan d'Europe. Cette approche relativement générale peut servir d'illustration pour les autres satellites de glace. En prenant en compte les premières estimations de la composition des panaches d'Encelade et des scénarios d'interaction fluides − roches compatibles avec les modèles du satellite, Zolotov (2007) avait prédit, avant la détection de NaCl par Postberg *et al.* (2009), une composition du réservoir aqueux d'Encelade dominée par les ions $Na^+$ et $Cl^-$.

Dans ce contexte complexe, les présents travaux ont porté sur l'exploration des systèmes aqueux porteurs des contaminants $CO_2$ et $MgSO_4$. La structure de Titan (figure 1.4, page 34) permet d'appréhender les gammes de pressions et températures attendues dans les hydrosphères des grands satellites de glace (chapitre 6). Dans l'état actuel de nos connaissances, l'intervalle de pressions de 0 à 1.5 GPa et la gamme de températures de 200 à 400 K couvrent les conditions attendues dans les hydrosphères de Ganymède, Callisto et Titan. Si les équilibres solide − liquide et les propriétés des phases rencontrées dans le système unaire $H_2O$ sont bien connues à ces conditions (e.g. Choukroun et Grasset, 2007, 2010), les systèmes binaires $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$ souffrent d'une conclusion différente. La section suivante illustre brièvement l'état des connaissances sur ces systèmes afin de définir le contexte et les objectifs de la thèse.

## 1.3 État de l'art et objectifs de la thèse

### 1.3.1 Exploration du système $H_2O - CO_2$

Afin de pouvoir déterminer le rôle du $CO_2$ dans la dynamique des hydrosphères partiellement liquides des satellites de glace, il est nécessaire de connaître dans quelle

mesure il peut être mobilisé par les fluides aqueux. Dans le cas de Ganymède par exemple, il peut être envisagé qu'une activité volcanique s'exprime à la base du manteau glacé, au contact du manteau silicaté. Un tel scénario pourrait entraîner la production locale de fluides aqueux à même de transiter à travers l'hydrosphère, éventuellement jusqu'à un océan supérieur (Barr *et al.*, 2001). La solubilité maximale du $CO_2$ dans ces fluides influerait sur leur densité, sur la stabilité des glaces rencontrées, et, plus directement, sur la quantité de $CO_2$ pouvant être mobilisée jusqu'à (et dans) l'océan. D'une façon plus générale, pour chaque satellite, une solubilité importante du $CO_2$ pourrait affecter l'extension des océans et favoriser leur persistance lors de leur refroidissement.

En raison de son intérêt pour la géodynamique terrestre, le système $H_2O - CO_2$ a été l'objet de nombreuses études à moyenne pression et haute température (figure 1.12, page 50, régions rouges). À ces conditions, les études se sont intéressées aux équilibres fluide – fluide et aux propriétés de ces phases. Ces nombreuses données ont permis l'établissement de modèles thermodynamiques aptes à reproduire le comportement de ce système aux conditions explorées. Pour ce système cependant, les

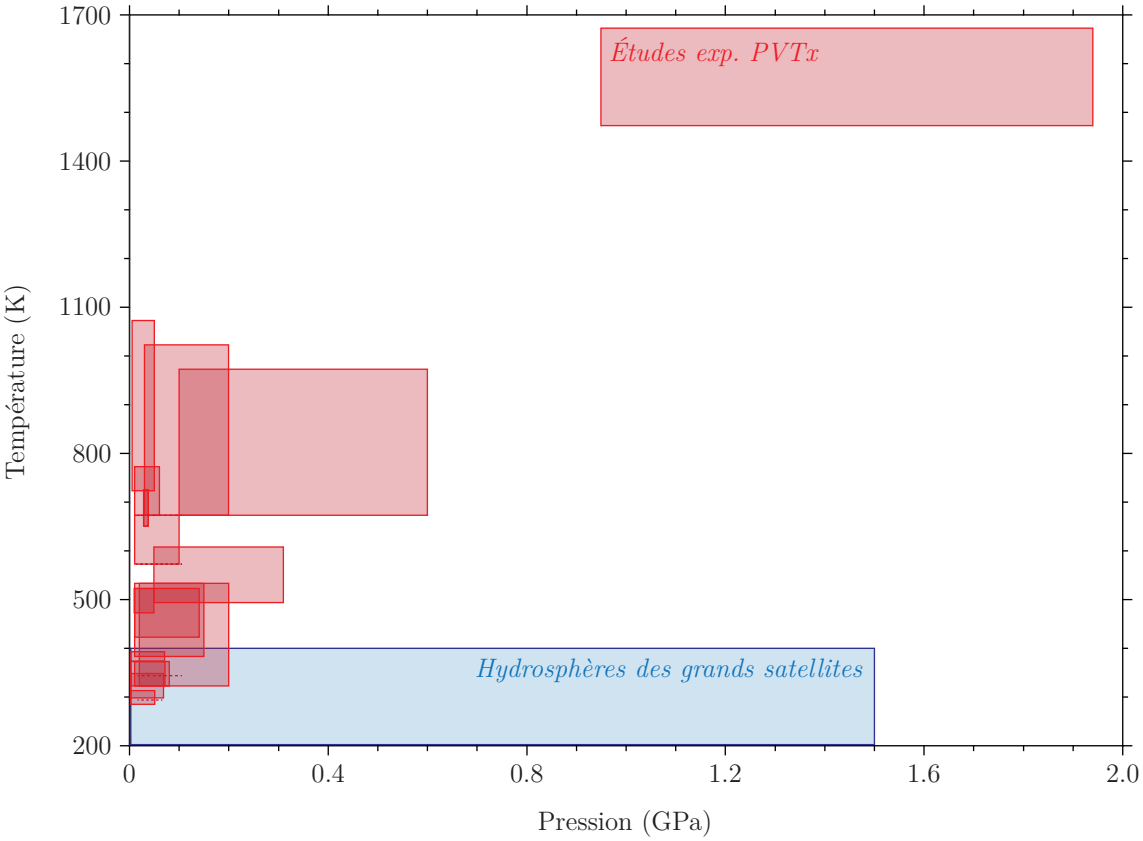



**Figure 1.12** – Exploration expérimentale du système $H_2O - CO_2$ (d'après les compilations de Diamond et Akinfiev (2003), Spycher *et al.* (2003), Chapoy *et al.* (2004), Duan et Zhang (2006), Duan *et al.* (2006), Hu *et al.* (2007), Mao *et al.* (2010) et Yan *et al.* (2011)). Les domaines P-T explorés par les études référencées sont représentés par des régions rouges ; les études conduites le long d'isothermes sont représentées par des traits rouges. Seules les études menées jusqu'à ou au-delà de 50 MPa sont ici reportées (23 études sur les 84 référencées). Par comparaison, les conditions attendues dans les hydrosphères des grands satellites de glace sont figurées par le cadre bleu.

hautes pressions et basses températures attendues dans les hydrosphères des grands satellites (région bleue), non rencontrées sur Terre, n'ont pas encore été explorées (région bleue). En conséquence, les équilibres fluide − fluide et la solubilité du $CO_2$ dans l'eau à ces conditions sont encore inconnus (chapitre 4).

Comme de nombreux autres systèmes eau − gaz, le système $H_2O - CO_2$ est connu pour former des hydrates. Les hydrates de $CO_2$, à l'instar de ceux rencontrés dans la plupart des autres systèmes d'intérêt pour les lunes de glace, sont particulièrement stables aux conditions de pression et température des hydrosphères des grands satellites. Jusqu'à quelques centaines de MPa, le seul hydrate de $CO_2$ connu appartient à la famille des clathrates. Les hydrates clathrates présentent une structure particulière formée par l'agencement de molécules d'eau en "cages" aux dimensions permettant le piégeage de molécules hôtes telles que le $CO_2$ (figure 1.13, page 52). La stabilité de ces cages est assurée par les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et par la répulsion entre la molécule hôte et les molécules d'eau (figure 1.13a). À plus grande échelle, la stabilité de la structure est assurée par la mise en commun de molécules d'eau entre plusieurs cages, et, dans les systèmes chimiques complexes, par l'incorporation de différentes espèces hôtes dans des cages voisines (figure 1.13b). En raison de leurs propriétés spécifiques (e.g. densité, conductivité thermique...), de leur capacité à piéger d'importantes quantités de gaz (environ 15 % molaires pour les structures sI, sII et sH (Sloan et Koh, 2008)) et de leur influence sur la solubilité des gaz lorsqu'ils sont à l'équilibre avec une solution aqueuse, déterminer le comportement de ces hydrates est un enjeu majeur pour comprendre les processus affectant les satellites de glace, des hautes pressions de leur intérieur aux conditions de leur surface (Choukroun *et al.*, 2013). Des principaux hydrates d'intérêt pour les satellites de glace, les hydrates de $CO_2$ sont ceux ayant été les moins étudiés, et leur stabilité au-delà de 0.5 GPa est encore inconnue (chapitre 4).

Un point d'intérêt particulier est l'adoption par le $CO_2$ et le $CH_4$ d'une même structure clathrate (structure sI). Pour cette raison, cette structure peut se stabiliser avec des quantités complémentaires quelconques en chacun des deux gaz ($X_{CO_2} = 1 - X_{CH_4} = 0 \leftrightarrow 1$). Riche en méthane, la structure sI présente la rare particularité d'être moins dense que la solution aqueuse à partir de laquelle elle se forme : cette spécificité a été invoquée pour expliquer la constitution d'une croûte riche en $CH_4$ à la surface de Titan (figure 1.4, page 34). À l'inverse, la structure sI riche en $CO_2$ est plus dense que sa solution aqueuse d'équilibre. Des clathrates d'une telle composition devraient naturellement se former et/ou migrer à la base des hydrosphère des grands satellites. Le $CO_2$ et le $CH_4$ apparaissant comme deux constituants majeurs des satellites de glace, déterminer la stabilité et la composition précise du clathrate mixte dans le système ternaire $H_2O - CO_2 - CH_4$ en fonction des abondances des deux gaz est donc un enjeu important permettant peut-être d'expliciter la particularité qu'est l'atmosphère de Titan. Les modèles thermodynamiques disponibles peuvent être appliqués aux hautes pressions attendues dans les hydrosphères des grands satellites (e.g. Lunine et Stevenson, 1985). Dans cette optique, les données expérimentales de stabilité des clathrates à un constituant (pôles purs) aux mêmes conditions sont toutefois nécessaires pour attester de la bonne paramétrisation des modèles. L'exploration de la stabilité des hydrates dans le système

a. Clathrate de méthane (structure d'une cage)

b. Clathrate de méthane-éthane (agencement des cages)

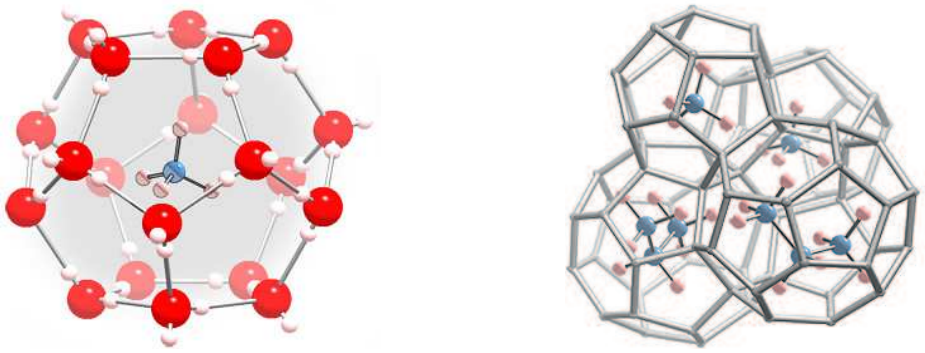


**Figure 1.13** – Clathrates de gaz (images : Department of Chemistry, University of California, Irvine). Jusqu'à des pressions de plusieurs centaines de MPa, le $CO_2$ est connu pour adopter une structure clathrate identique à celle du $CH_4$. a. Ces structures en cages résultent d'un réseau de liaisons hydrogène entre des molécules d'eau et sont stabilisées par les forces répulsives entre la molécule hôte et les molécules d'eau. b. À grande échelle, la structure clathrate est formée par la mise en commun de molécules d'eau entre plusieurs cages. Dans le cadre de chimies complexes, de nombreuses espèces peuvent être piégées dans une même structure, influant ainsi sur ses propriétés.

$H_2O - CO_2$ en complément des données déjà acquises dans le système $H_2O - CH_4$ ouvrira la voie à ces calculs.

Au regard de ces questions scientifiques, les travaux menés dans le système $H_2O - CO_2$ au cours de la thèse ont eu pour objectifs :

- de déterminer l'effet du $CO_2$ en solution aqueuse sur la stabilité des glaces d'eau de haute pression constituant les manteaux glacés des grands satellites ;
- d'apporter de premières contraintes sur la solubilité du $CO_2$ en solution aqueuse, en présence et en l'absence des hydrates de $CO_2$ ;
- de contraindre la stabilité des hydrates de $CO_2$ sur l'ensemble de la gamme de pression attendue dans les hydrosphères des grands satellites de glace.

### 1.3.2 Exploration du système $H_2O - MgSO_4$

Depuis les premiers travaux concluant à la présence d'océans dans les hydrosphères des satellites de glace, les propriétés du système $H_2O$ ont amené à considérer ces océans recouverts d'une couche superficielle de glace Ih peu dense et, dans le cas des hydrosphères massives, isolés des manteaux silicatés par un manteau de glaces de haute pression plus denses (figure 1.14a, page 53). Pour cette raison, Europe s'est historiquement posée comme un cas unique parmi les grands satellites de glace : son hydrosphère réduite n'atteignant pas les pressions permettant la cristallisation de glaces de haute pression, son océan serait le seul de ceux des grands satellites à reposer directement sur un manteau silicaté (1.14b). Ce paradigme ne tient que tant que la composition de l'hydrosphère ne remet pas en cause la hiérarchie des densités entre l'océan et des différentes phases de glace. La solubilité aqueuse limitée et/ou la densité peu élevée des volatils pouvant être dissous dans l'océan ne change pas

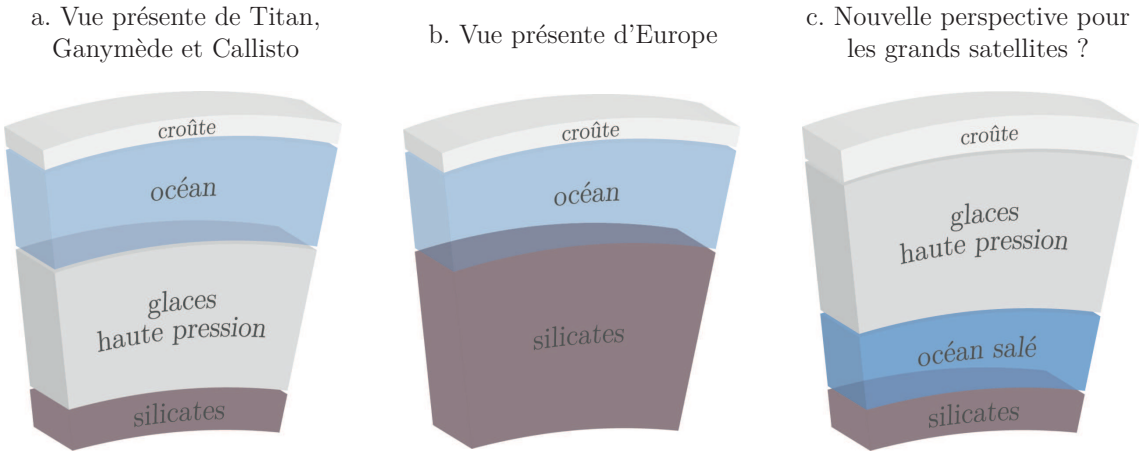



**Figure 1.14** – Structures générales des grands satellites de glace. a. Ganymède, Callisto et Titan présentent des hydrosphères massives dans lesquelles hautes pressions et températures modérées concourent à la formation de glaces d'eau de haute pression isolant l'océan de l'intérieur silicaté. b. Selon ce modèle, Europe, avec une hydrosphère beaucoup plus modeste, est le seul grand satellite à présenter un océan basal. c. De premières expériences ont illustré que des océans salés pourraient présenter des densités supérieures aux glaces de haute pression, bousculant la vision générale des satellites aux hydrosphères massives en suggérant la possibilité "d'océans profonds".

cette vision générale des satellites. Au contraire, quelques études ont illustré que des solutions aqueuses sous pression pouvaient devenir plus denses que des glaces de haute pression pour des concentrations suffisantes en $MgSO_4$ (Hogenboom *et al.*, 1995 ; Vance et Brown, 2013) ou en NaCl (Journaux *et al.*, 2013 ; Mantegazzi *et al.*, 2013). En présence de ces solutés, il peut être envisagé qu'un satellite tel que Ganymède présente, à l'instar d'Europe, un domaine océanique à la base de son hydrosphère (1.14c). Un tel scénario aurait des conséquences importantes sur l'évolution des satellites concernés et militerait pour une reconsidération plus favorable de leur habitabilité.

La densité des solutions aqueuses salées étant une conséquence directe de leur concentration en sel, cette nouvelle vue de la structure interne des grands satellites dépend bien sûr en premier lieu des quantités de sel pouvant être mobilisées dans l'océan. Toutefois, la cristallisation progressive des hydrosphères lors du refroidissement des satellites et la concentration des océans en résultant impliquent que même des hypothèses de composition océanique initiale pessimistes (faible concentration en sel) résultent à un moment plus ou moins tardif en cette inversion de densité observée expérimentalement. Dès lors, il devient important de savoir quelle est la condition critique au-delà de laquelle la configuration classique (intermédiaire) d'un océan dans une grande hydrosphère (figure 1.14a) devient instable lors de l'évolution du satellite. Lorsque la base d'un océan est au contact d'un manteau glacé, cet équilibre liquide – solide correspond, dans un système eau – sel tel que le binaire $H_2O - MgSO_4$, au liquidus de la glace de haute pression rencontrée. Dans un tel système, le point de plus haute concentration en sel du liquidus, correspondant au plus bas point de fusion de la glace, est le point eutectique. Si la concentration à l'eutectique est suffisante pour permettre à l'océan d'atteindre lors de son refroidissement une densité supérieure à celle de la couche de glace sous-jacente, alors la structure

peut devenir instable. Si cette concentration n'est pas suffisante, la réduction de l'océan entraînera a terme la cristallisation de sels (et donc la stabilisation de la densité et de la salinité de l'océan) avant qu'une instabilité gravitaire soit possible. Dans le cas où l'inversion est possible, la détermination précise de la concentration à laquelle les densités de la glace et de la solution deviennent égales permet, à partir d'une hypothèse de composition initiale de l'océan, de déterminer à quel moment du refroidissement une telle instabilité prendra place.

Afin de pouvoir déterminer si l'existence d'un océan profond est possible et, le cas échéant, quelles sont les conditions régissant son évolution, il est donc nécessaire de connaître la composition eutectique et la densité des solutions aqueuses $H_2O - MgSO_4$ sur la totalité des gammes de pression et température attendues dans les hydrosphères des grands satellites. La figure 1.15, page 54, illustre l'état de l'exploration expérimentale de ce système, avec la détermination des équilibres liquide – solide (régions rouges) ou des densités (région grise). Bien que peu d'études aient été publiées pour ce système comparativement au binaire $H_2O - CO_2$, cha-

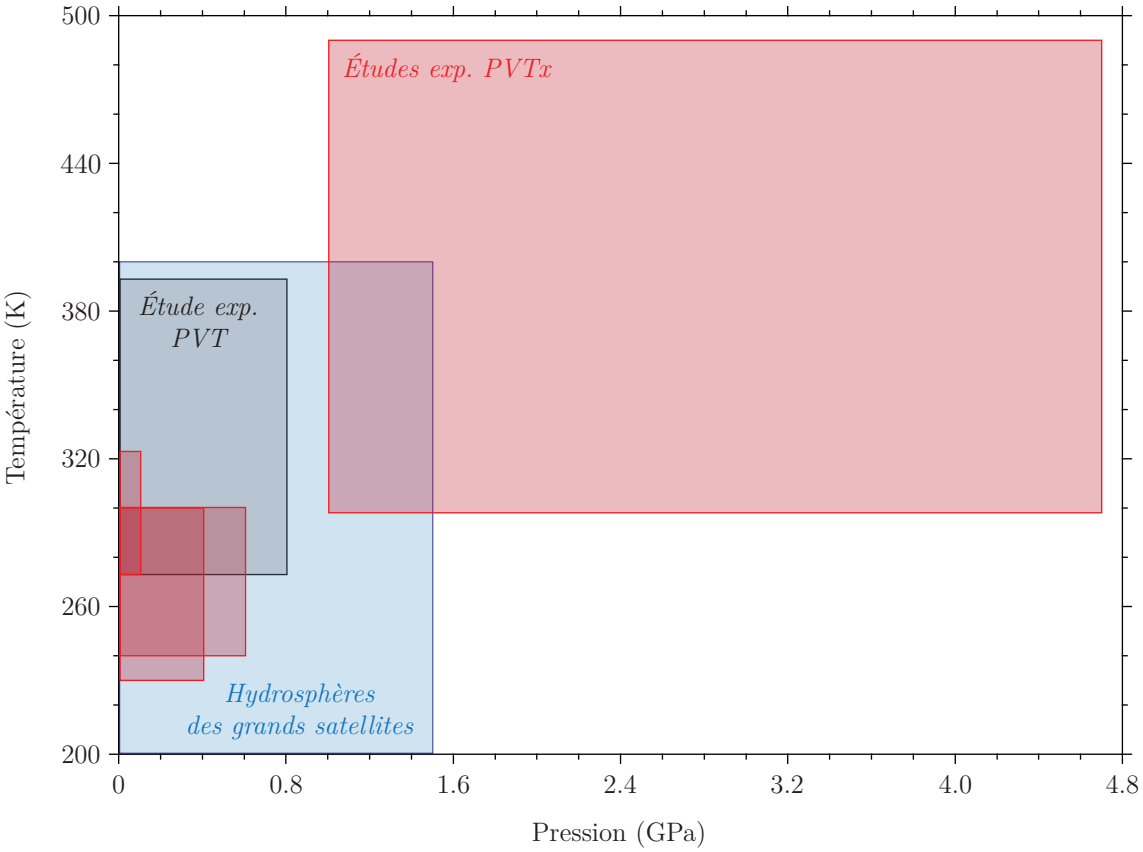



**Figure 1.15** – Exploration expérimentale du système $H_2O - MgSO_4$. Le domaine P-T exploré par chaque étude s'étant intéressée à la détermination des équilibres liquide – solide est représenté par une région rouge ; parmi ces études, les travaux de Hogenboom *et al.* (1995) jusqu'à 0.4 GPa ont également permis la détermination des densités des solutions ; l'étude de Vance et Brown (2013) destinée exclusivement à la détermination des propriétés de la phase aqueuse est représentée en gris. Pour comparaison, les gammes de pressions et températures attendues dans les hydrosphères des grands satellites sont représentées en bleu.

cune fut dédiée à la compréhension des lunes de glace, en conséquence de quoi la gamme de conditions d'intérêt aux présents travaux (région bleue) est en partie explorée. Malgré cela, les équilibres impliquant glaces ou hydrates n'ont fait l'objet d'aucune investigation dans la gamme de pression $0.6 - 1.0$ GPa, et la seule étude menée au-delà du GPa semble devoir être considérée avec prudence (chapitre 5). En conséquence, la composition eutectique du système est encore indéterminée au-delà de 0.6 GPa aux pressions auxquelles peuvent prendre place les interactions entre océans et manteaux glacés (voir la structure de Titan, page 34).

Afin de répondre à la question des océans profonds et de leur évolution, les travaux menés dans le système $H_2O - MgSO_4$ lors de cette thèse ont eu pour objectifs :

- de déterminer l'effet du $MgSO_4$ en solution aqueuse, jusqu'à saturation, sur la stabilité des glaces de haute pression constituant les manteaux glacés des grands satellites (liquidus et eutectiques des glaces de haute pression) ;
- de confronter ces données aux densités connues des solutions $H_2O - MgSO_4$ (en fonction de leur teneur en sel) afin d'élaborer des scénarios évolutifs des grands satellites de glace.

### 1.3.3 Modélisation thermodynamique à haute pression

Si l'exploration expérimentale permet de mettre en évidence le comportement de systèmes chimiques d'intérêt à des conditions particulières (observable à des conditions données de pression, température et composition), ces données ne peuvent constituer qu'un échantillonnage discret du système (e.g. détermination de la composition eutectique du système $H_2O - MgSO_4$ à quelques pressions d'intérêt entre 0 et 1 GPa). Une perspective des présents travaux est de permettre le développement de modèles d'évolution des satellites prenant en compte les chimies $H_2O - CO_2$ et/ou $H_2O - MgSO_4$. De tels modèles nécessitent la description continue des paramètres d'intérêt sur les gammes de conditions devant être explorées (e.g. valeur de la composition eutectique à n'importe quelle pression entre 0 et 1 GPa) afin de pouvoir résoudre les calculs posés à toute position dans ces gammes de conditions.

À cette fin, l'interpolation ou l'extrapolation des données acquises est un enjeu primordial. L'ajustement des données à l'aide de lois empiriques permet dans une certaine mesure de répondre à cet impératif. Cependant, s'il existe toujours une description mathématique suffisamment complexe pour reproduire tout jeu de données, une telle approche présente des capacités prédictives limitées (extrapolations incertaines, problème de la transposition des lois à d'autres conditions) et n'offre pas de perspective critique sur les données (pour les lois purement empiriques). La modélisation thermodynamique offre une alternative palliant à ces deux problèmes : descriptions des phénomènes par des lois unifiées et fondement physique des équations permettant, dans une certaine mesure, critique et extrapolation des jeux de données. Un objectif de la thèse est donc de participer au développement d'un outil thermodynamique apte à décrire les nouvelles données acquises, et particulièrement les équilibres liquide − solide impliqués par les océans aux pressions et températures attendues dans les hydrosphères des grands satellites ($0 - 1.5$ GPa, $250 - 350$ K).

En raison de l'ubiquité de l'eau et de ses implications pour les processus géologiques, biologiques et industriels, la modélisation des fluides aqueux à fait l'objet d'un nombre important d'études thermodynamiques exploitées dans de nombreux modèles numériques. Cependant, le même constat peut être posé pour ce domaine que pour celui de l'exploration expérimentale : le domaine des hautes pressions ($\sim$ GPa) et basses températures (point de fusion des glaces) n'est pas d'intérêt pour les études terrestres, en conséquence de quoi les modèles développés pour ces conditions sont aujourd'hui limités. Le modèle FREZCHEM (Marion et Kargel, 2008) est un des rares outils disponibles permettant la modélisation des fluides aqueux froids sous pression. Ce modèle basé sur une approche ionique (modèle de Pitzer) et une égalisation des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase du système permet la modélisation précise du comportement de 58 phases issues de seize composants. Cependant, si la gamme de températures de FREZCHEM est adéquate pour les présents travaux, la gamme de pressions couverte ($0 - 0.1$ GPa) est elle bien en-deçà des objectifs visés. Ce problème tient plus au manque de données disponibles pour contraindre les paramètres d'interaction du modèle qu'aux équations thermodynamiques employées, mais le modèle tel qu'il existe aujourd'hui ne peut pas être extrapolé au-delà de quelques centaines de MPa (Vance et Brown, 2013). Les travaux de Zolotov (e.g. Zolotov et Shock, 2001 ; Zolotov, 2007) destinés aux environnements aqueux à pression modérée (e.g. Europe, Encelade) souffrent du même problème.

Choukroun et Grasset (2007, 2010) ont établi le seul modèle reproduisant à l'heure actuelle le comportement du système unaire $H_2O$ sur les gammes de pressions et températures attendues dans les hydrosphères de Ganymède et Titan. L'utilisation de données dans le système $H_2O - NH_3$ a notamment permis à ces auteurs de retranscrire la stabilité du liquide et des glaces d'eau à des températures aussi basses que 175 K (Choukroun et Grasset, 2010). Présentement, le modèle décrit les transitions liquide $-$ solide et les propriétés du liquide et des glaces Ih, II, III, V et VI entre 175 et 360 K, de 0 à 2.2 GPa. La deuxième version du modèle a permis la description du système $H_2O - NH_3$ à ces conditions ; cependant, l'approche retenue pour prendre en compte l'effet de l'ammoniac fut celle du modèle d'activité de Margules. Ce modèle offre une approche simple (le comportement du binaire $H_2O - NH_3$ fut reproduit avec seulement quatre paramètres) mais difficile à étendre aux systèmes complexes (nécessité de paramètres d'interaction entre toutes les espèces en présence). La description du système unaire apportée par cette étude offre quoi qu'il en soit un cadre idéal pour l'implémentation de chimies plus complexes. Le modèle, basé sur une expression du potentiel chimique de $H_2O$ dans les différentes phases en présence, est en effet particulièrement adapté au problème général des chimies "riches en eau" et peut être aisément étendu à l'aide de nombreux formalismes existants (utilisation répandue du potentiel chimique).

Afin de retranscrire les données obtenues dans les systèmes $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$, et dans l'optique future de décrire les systèmes eau $-$ gaz et eau $-$ sel aux conditions attendues dans les hydrosphères des grands satellites, un objectif supplémentaire de la thèse fut de contribuer au développement du modèle de Choukroun et Grasset en y implémentant :

- les constituants volatils (e.g. $CO_2$, $CH_4$) devant être considérés d'une part pour leur solubilité (le gaz en solution affectant le comportement de la phase liquide, et par conséquent tous les équilibres impliquant cette phase), et d'autre part pour leur propension à former des hydrates aux pressions et températures considérées ;
- les composés ioniques solubles (e.g. $MgSO_4$, NaCl) devant être considérés pour leur solubilité, selon une approche permettant une intégration progressive de systèmes plus complexes.

# Chapitre 2

# Approche expérimentale

En préambule de la présentation des résultats expérimentaux, le chapitre 2 détaille l'ensemble des techniques analytiques et expérimentales mises en œuvre durant la thèse. La section 2.1 détaille les principales techniques spectroscopiques employées lors de la thèse et, dans le cadre élargi de collaborations, lors d'études de matériaux glacés. La section 2.2 caractérise l'ensemble des instruments utilisés au cours de ces expériences, présente le principe des expériences en cellule à enclumes et expose les principaux éléments de métrologie. Enfin, la préparation et la caractérisation des hydrates de gaz et des solutions $H_2O - MgSO_4$, échantillons utilisés pour l'exploration des diagrammes de phase, est détaillée en section 2.3.

## 2.1 Techniques analytiques

### 2.1.1 Principes de la spectroscopie vibrationnelle

L'étude de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière est une méthode d'analyse fondamentale permettant de caractériser la nature chimique et l'état physique de la matière baryonique. En fonction de sa nature, la matière interagit préférentiellement avec certaines fréquences du spectre électromagnétique. L'observation d'une ou de plusieurs de ces fréquences permet ainsi de caractériser la matière observée. L'œil humain, doté de photorécepteurs à trois longueurs d'onde distinctes, constitue un spectromètre optique naturel nous permettant de distinguer matières et propriétés de surface en fonction d'une gamme de fréquences réduite du spectre solaire. Les spectromètres optiques instrumentaux suivent le même principe, mais, grâce à de plus larges gammes de fréquences observées, offrent des capacités de caractérisation et de quantification supérieures.

En dépit de la nature complexe de ces interactions, éclairées par la mécanique quantique, le comportement des molécules et les conditions régissant ces interactions peuvent être décrits en termes de mécanique classique. Le comportement mécanique des molécules peut être comparé à celui d'un oscillateur constitué de masses (les atomes) stabilisées par des liaisons élastiques (les liaisons covalentes). Ces liaisons

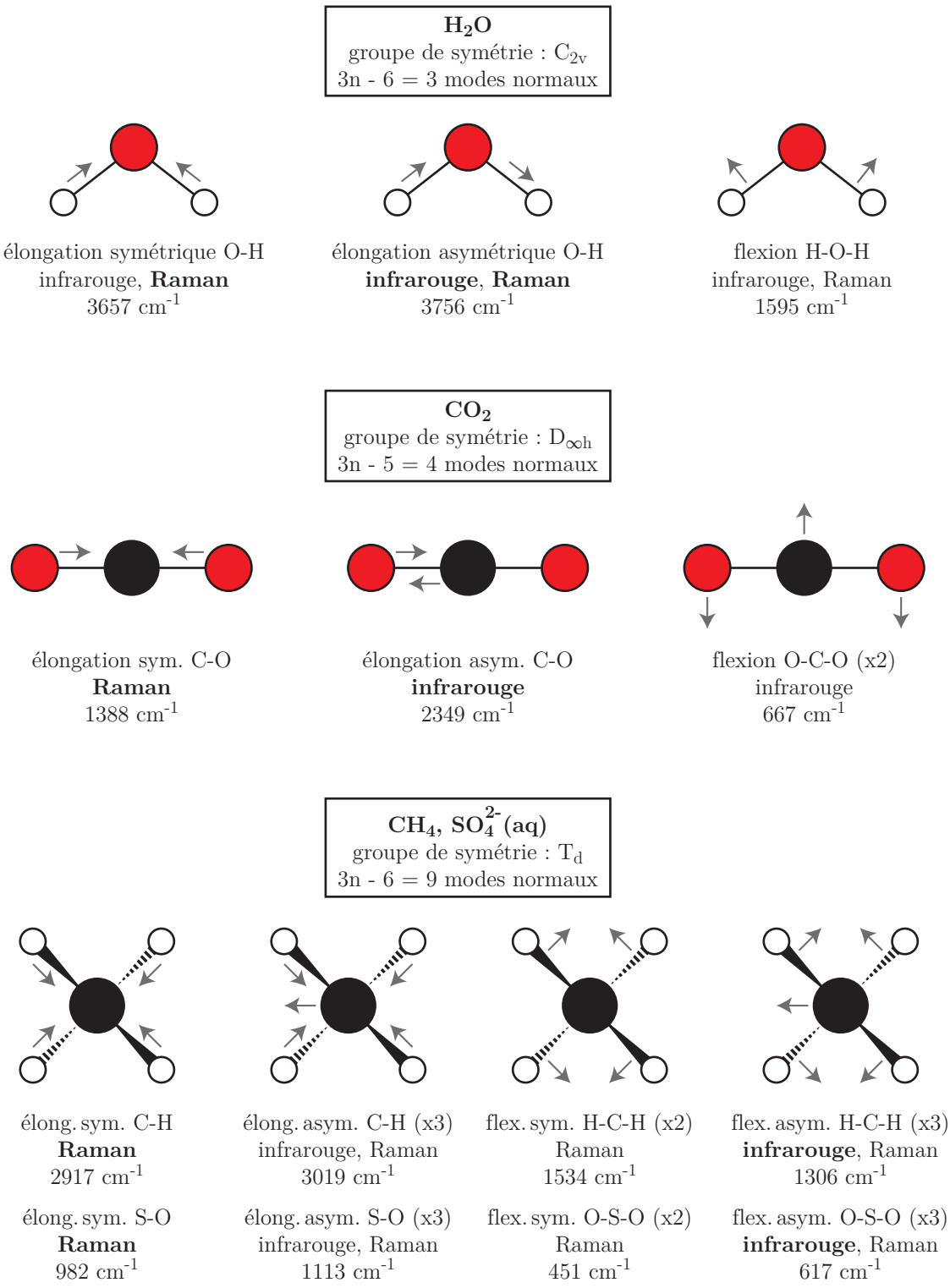



**Figure 2.1** – Modes normaux des molécules $H_2O$, $CO_2$, $CH_4$ et $SO_4^{2-}$(aq). Pour chaque mode, l'activité en spectroscopie infrarouge ou Raman est indiquée, un label gras signifiant une intensité élevée (absence de label : pas d'activité). Fréquences pour $H_2O$, $CO_2$ et $CH_4$ d'après la base de données HITRAN hébergée par le Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics (http://www.cfa.harvard.edu/). Informations sur les activités d'après la base HITRAN et le Purdue University Department of Chemistry (http://www.chem.purdue.edu/gchelp/vibs/index.html). Fréquences pour $SO_4^{2-}$(aq) d'après Wang *et al.* (2006) et Frost *et al.* (2011).

oscillent de façon périodique (vibrations moléculaires) pour modifier les distances et les angles séparant les atomes d'une molécule. Le nombre de modes de vibrations des molécules est ainsi directement lié aux degrés de liberté de chaque atome la composant. Dans un espace cartésien, le mouvement d'un atome peut être décomposé selon trois vecteurs orthogonaux. Un atome isolé a donc 3 degrés de liberté, tandis que toute molécule à $n$ atomes en connaît $3n$. Pour toutes les molécules, trois de ces degrés correspondent à des mouvements de translation. Pour toute molécule non linéaire, trois autres de ces degrés correspondent à des mouvements de rotation (deux seulement pour une molécule linéaire). Les degrés de liberté restants, appelés modes normaux, correspondent à des variations de distance ou d'angle entre les atomes (vibrations). Ces vibrations sont donc au nombre de $3n - 6$ pour une molécule non linéaire, et de $3n - 5$ pour une molécule linéaire. Ainsi, concernant les constituants d'intérêt dans cette étude, la molécule $H_2O$ connaît trois modes de vibration, $CO_2$ en connaît quatre, et $CH_4$ et $SO_4^{2-}$ neuf. En raison de la symétrie des molécules, plusieurs modes d'une espèce peuvent correspondre au même type de vibration dans un plan différent (modes dégénérés) : à titre d'exemple, la flexion de la molécule de $CO_2$ peut avoir lieu dans les deux plans orthogonaux parallèles à l'axe de la molécule (x2 pour un total de deux modes dégénérés). Les modes dégénérés étant de même fréquence, leur existence réduit la signature spectrale des molécules concernées ; ainsi, $H_2O$ et $CO_2$ sont sensibles à trois fréquences, et $CH_4$ et $SO_4^{2-}$ à quatre fréquences (figure 2.1, page 60).

Cependant, au contraire d'un oscillateur mécanique pouvant répondre à une gamme continue de fréquences (d'énergies), les liaisons moléculaires, décrites par la mécanique quantique, ne peuvent adopter que des niveaux d'énergie (des fréquences) bien définis appelés quanta. Ces niveaux d'énergie représentent des fréquences de résonance des liaisons moléculaires. Cette suite discrète de niveaux d'énergie est dépendante des masses et de l'environnement des atomes mis en jeu dans la liaison, et constitue donc une carte d'identité de la molécule ou du groupement moléculaire affectée par les paramètres influençant leur structure (en particulier la pression et la température). Les fréquences des différents modes des molécules $H_2O$, $CO_2$, $CH_4$ et $SO_4^{2-}$ sont données en figure 2.1, page 60.

Les spectroscopies infrarouge et Raman répondent toutes deux à ces principes. Cependant, de par la nature du principe physique à leur origine, chacune explore un aspect différent de la structure des molécules, et les deux méthodes sont souvent considérées complémentaires. Au LPG-Nantes, la spectroscopie infrarouge a traditionnellement été réservée aux études à basse pression (caractéristiques des surfaces), tandis que le banc associé au spectromètre Raman, apte à accueillir les cellules à enclumes, a été dédié aux études à haute pression.

### 2.1.2 Spectrométrie infrarouge

#### Spectrométrie infrarouge

La découverte du rayonnement infrarouge est attribuée à William Herschel, qui, en 1800, décomposa la lumière du Soleil à l'aide d'un prisme. Employant un ther-

momètre pour mesurer la chaleur propre à chaque couleur, Herschel mit en évidence un transport de chaleur dans la région au-delà du rouge où aucune lumière apparente n'était visible. Le domaine de l'infrarouge recouvre les fréquences du rayonnement électromagnétique situées entre les domaines du visible et des micro-ondes. Ce large domaine est lui-même couramment divisé en plusieurs régions aux frontières arbitraires. Les études spectroscopiques menées au LPG-Nantes sont destinées à l'infrarouge proche et moyen, couvrant approximativement la gamme de longueur d'onde de 0.8 microns (haute fréquence, haute énergie) à 5 microns (basse fréquence). Cette dernière limite est instrumentale, mais la gamme couverte est suffisante pour répondre aux thématiques du laboratoire.

La spectroscopie du domaine de l'infrarouge proche et moyen est une spectroscopie d'absorption. Dans ce domaine de longueurs d'onde, le rayonnement électromagnétique d'énergie $E = h\nu$ est caractérisé par des fréquences $\nu$ proches des fréquences de résonance des modes fondamentaux et harmoniques des molécules. Lorsque l'énergie d'un rayonnement incident correspond à l'énergie permettant à la molécule de passer de son état actuel (mode fondamental ou harmonique) à un état excité supérieur, ce rayonnement est alors absorbé ; au contraire, un rayonnement d'énergie (de fréquence) proche interagira de façon élastique avec la molécule et sera simplement diffusé (figures 2.2a et 2.2b, page 63). Lorsqu'une molécule est observée sur une large gamme de fréquences, la carte de ses absorptions (ou spectre infrarouge) est caractéristique de la molécule (figure 2.2c). Cette région du spectre électromagnétique offre donc une méthode privilégiée pour déterminer les espèces présentes dans un échantillon et pour caractériser plus précisément l'état et l'environnement de ces molécules.

Toutes les transitions ne sont pas observables en spectroscopie infrarouge ; seuls les modes entraînant une variation du moment dipolaire de la molécule sont ainsi actifs. De tels moments dipolaires sont une conséquence d'une répartition asymétrique des charges positives et négatives au sein des molécules. Les modes de déformation asymétriques des molécules, à l'origine d'une perturbation de la répartition des charges, sont ainsi actifs en infrarouge. Cette règle de sélection importante implique que certaines molécules simples, telles les molécules diatomiques formées d'une seule espèce (e.g. $N_2$, $O_2$), ne peuvent pas être observées avec cette technique. Pour les mêmes raisons, la spectroscopie infrarouge est par contre sensible à l'environnement des molécules, telles que les liaisons ioniques.

### Spectromètre FT-IR Nicolet 5700

Pour caractériser la fraction du signal absorbée par des échantillons à des longueurs d'onde du domaine proche infrarouge, le LPG-Nantes est équipé d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nicolet 5700 FT-IR de Thermo Electron Corporation (banc principal) et d'un microscope associé, le Nicolet Continuum. Un cryostat Oxford Instruments refroidit à l'azote liquide permet l'étude de matériaux glacés sous vide en conditions contrôlées ($P = 10^{-5}$ bar ; $77\ K < T < 400\ K$) avec les deux instruments. L'utilisation du banc principal, sans grossissement, permet l'observation d'échantillons macroscopiques pluri-millimétriques ; dans cette configura-

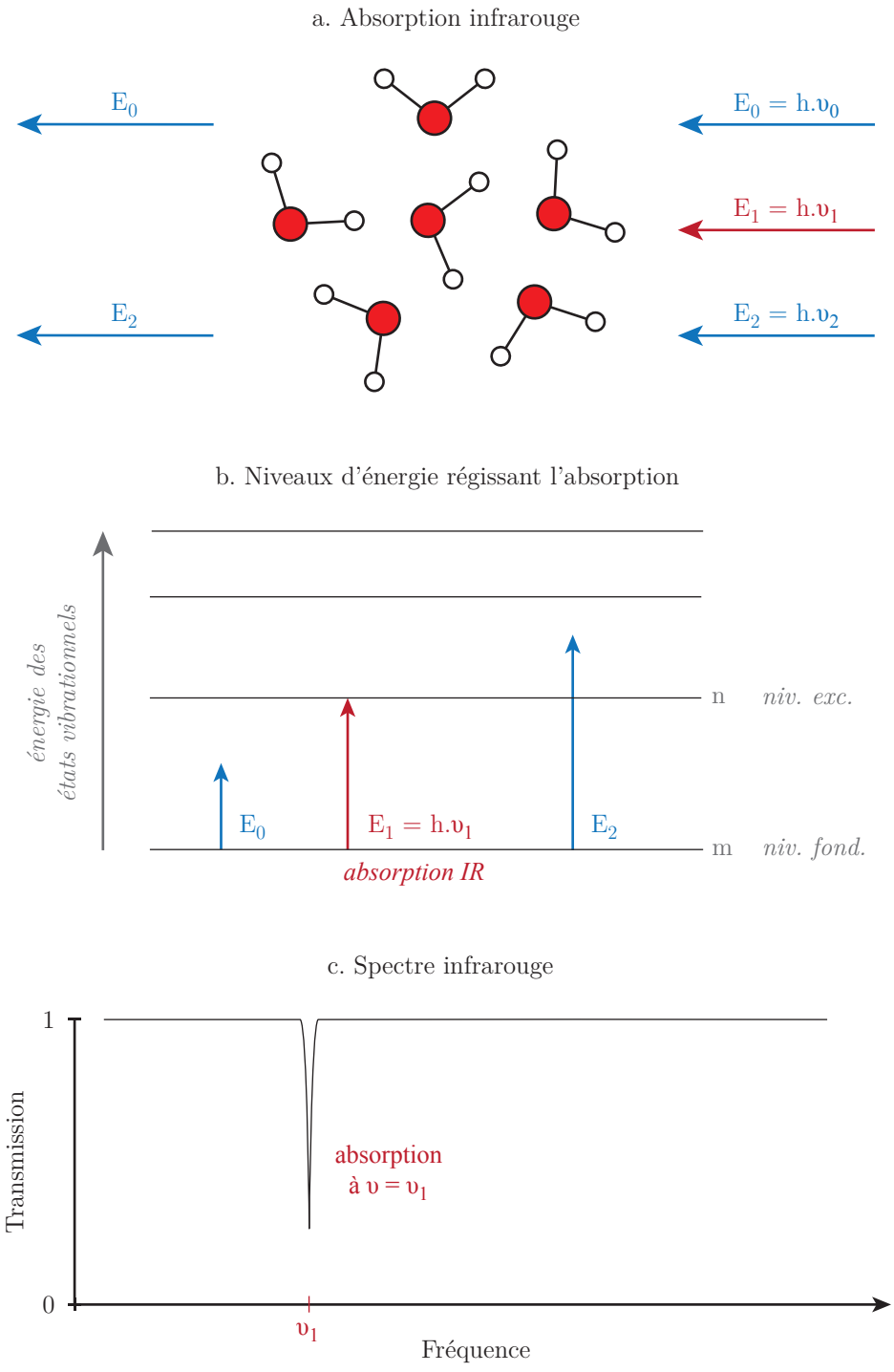



**Figure 2.2** – Principe de la spectroscopie d'absorption infrarouge (d'après Schrader (1995) et Rull (2012)). En spectroscopie infrarouge, l'absorption d'un rayonnement par une molécule ne se produit qu'à des fréquences spécifiques (a). Les fréquences de ces rayonnements correspondent aux fréquences de résonance des modes vibrationnels des molécules et aux niveaux d'énergie discrets de celles-ci (b). L'ensemble de ces niveaux d'énergie, ou l'ensemble des fréquences auxquelles ont lieu une absorption (intensité incidente < intensité réfléchie ou transmise) constitue une carte d'identité de l'espèce chimique. L'observation des absorptions sur toute une gamme de fréquences, ou spectre (c), permet ainsi, grâce à des bases de données de référence, d'identifier les espèces constituant un échantillon. La morphologie des bandes d'absorption permet également de caractériser l'état physique (granulométrie, température...) des surfaces analysées.

tion, le cryostat peut être équipé d'un support échantillon présentant une surface de 8 mm de diamètre couverte par les analyses. Le microscope, équipé d'un objectif 15X Reflachromat, permet des analyses à une résolution spatiale bien plus élevée (plus petite région observable de $100 \times 100$ microns).

Le spectromètre au LPG-Nantes peut couvrir des domaines spectraux variés à des résolutions plus ou moins fines en fonction des configurations adoptées pour les expériences (types de détecteurs, de séparatrices, de sources...). Les différentes expériences complémentaires à la thèse furent conduites entre 1 et 5 microns ; en conséquence, le spectromètre était équipé d'une séparatrice $CaF_2$ (adaptés aux études entre 1 et 8 microns) et d'un détecteur InSb (utilisable entre 1 et 5 microns) refroidit à l'azote liquide. Avec ces équipements et les paramètres d'acquisition typiques, la résolution spectrale était de 0.2 nm vers 1 micron et de 5 nm vers 5 microns, pour un temps d'acquisition de quelques minutes pour 200 accumulations.

**Travaux complémentaires à la thèse**

La spectrométrie infrarouge constitue un outil fondamental en planétologie en raison de son aptitude à discriminer la composition chimique et l'état physique des surfaces planétaires de l'échelle pluri-kilométrique (données orbitales) à l'échelle microscopique. Depuis le programme américain Voyager, des spectromètres proche infrarouges ont été embarqués dans chaque mission à destination du système solaire externe. En conséquence, la constitution de bases de données spectrales aux conditions de pression, température et composition représentatives de la surface des lunes de glace est un enjeu important. Ce point mis à part, la spectroscopie infrarouge constitue une technique complémentaire de la spectroscopie Raman et aurait pu à ce titre être exploitée comme outil de diagnostique lors de la thèse. Cependant, les cellules à enclumes du LPG-Nantes n'étant pas de dimensions adaptées à une utilisation avec le spectromètre infrarouge, cette technique ne put être utilisée lors de l'exploration en pression des systèmes $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$ au cours de la thèse. En revanche, deux études expérimentales menées au LPG-Nantes ces dernières années furent des occasions personnelles d'appréhender cette technique analytique et d'étudier les satellites de glace sous la perspective de leurs processus externes.

En 2010, dans le cadre de la thèse de Cécile Taffin dédiée à la signature infrarouge des glaces d'eau et de $CO_2$ aux conditions de surface des lunes de Jupiter et Saturne, émergea la question des influences combinées de la température et de la taille de grain sur la signature spectrale de la glace d'eau. La question est d'importance, car ces deux paramètres, en plus de la composition, caractérisent l'état physique des surfaces des lunes et permettent en conséquence d'évaluer les processus géologiques à leur origine. Les influences respectives de la température et de la taille de grain sur le spectre infrarouge de la glace d'eau avaient été l'objet de précédentes études destinées tant à la caractérisation des surfaces des satellites de glace qu'au suivi des accumulations neigeuses sur Terre. La plupart de ces études résultaient cependant d'analyses d'échantillons en transmission ou de modélisations grâce aux constantes optiques résultantes. Aucune étude n'avait été menée en réflexion (condition d'observation des missions spatiales) simultanément sur les deux critères. En

collaboration avec les autres membres de l'équipe, mon stage de master fut consacré à l'établissement et à l'analyse de cette base de données, de la mise en place du protocole de synthèse des échantillons (sables de glace d'eau de granulométries contrôlées) au traitement des spectres (établissement de critères et traitement automatique de nombreux spectres) en passant par l'acquisition des spectres infrarouges (série d'échantillons observés à des intervalles systématiques de température). Finalement, l'inversion des données proche infrarouge de Cassini (instrument VIMS) à l'aide de la base de données constituée a permis l'établissement simultané de cartes de granulométrie et température du pôle sud d'Encelade (Taffin *et al.*, 2012). Ces cartes ont fourni une vue des températures du pôle sud d'Encelade indépendante de - et concordante avec - les données infrarouge thermique de Cassini (instrument CIRS) ; les tailles de grain obtenues lors de l'inversion ont confirmé les granulométries établies précédemment par d'autres auteurs à partir de spectres synthétiques (Jaumann *et al.*, 2008). Ces deux études ont ainsi démontré une taille de grain supérieure au niveau des fractures du pôle sud d'Encelade (angl. *Tiger Stripes*) par rapport aux régions environnantes. Cette observation est géographiquement concordante avec les sources d'activité cryovolcanique identifiées au pôle sud du satellite, ce qui suggère que le matériel recouvrant le pôle de la lune pourrait être issu de cette activité et témoignerait donc de la composition interne d'Encelade. En retour, cette hypothèse supporte que les autres composés détectés à proximité des fractures, tels que le $CO_2$ (Brown *et al.*, 2006), témoignent également de la composition interne du satellite. L'article de Taffin *et al.* (2012) est reporté en annexe A.

En 2012, dans le cadre des travaux de Adriana Oancea ayant pour but d'établir des spectres de référence du clathrate sI de $CO_2$ aux conditions de surface des lunes de Jupiter et Saturne, se posa le problème de la composition des échantillons analysés sous vide dans le cryostat. Ici encore, l'étude fut motivée par le manque de spectres expérimentaux du clathrate sI de $CO_2$ en réflexion. Ma collaboration sur cette étude fut essentiellement limitée à l'établissement en collaboration avec l'équipe d'un protocole permettant d'estimer la composition des clathrates au moment de leur chargement dans le cryostat. En effet, il fut soulevé par un examinateur lors de la soumission de l'article que le parcours en pression et température subi par le clathrate entre la fin de la synthèse et le début des expériences était en partie hors de son champ de stabilité (et hors de son champ étendu de préservation) et ne permettait donc pas d'assurer de façon certaine sa préservation jusqu'aux analyses. Afin d'éclaircir cette question, le protocole de contrôle de la composition des clathrates fut mis en place (voir section 2.3.3). Ce protocole a permis de confirmer que les échantillons, au moment de leur chargement, avaient effectivement perdu une partie de leur contenu en $CO_2$, en en préservant toutefois une fraction notable. Le remplissage préférentiel des deux types de cavité de l'hydrate n'a cependant pas été éclairé par ces expériences de dissociation et reste donc une inconnue de cette étude. Ces analyses spectrales apportent néanmoins une référence supplémentaire pour comprendre l'état du $CO_2$ à la surface des lunes de glace et confirment que le $CO_2$ observé par Cassini (données VIMS) à la surface des lunes de Saturne ne présente pas une signature infrarouge compatible avec celle du clathrate sI. L'article de Oancea *et al.* (2012) est reporté en annexe B.

### 2.1.3 Spectrométrie Raman

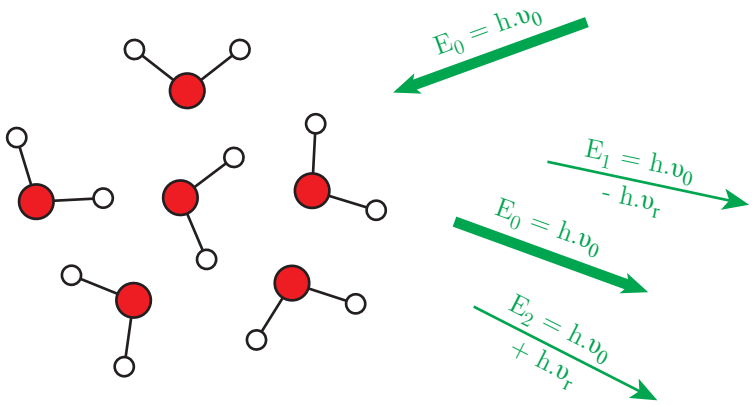
#### Spectrométrie Raman

La découverte de l'effet Raman suit de près d'un siècle celle du rayonnement infrarouge. En 1878, lors d'études dédiées à la fluorescence, Lommel rapporte l'existence d'émissions de fréquences dépendantes du matériau illuminé et de la fréquence du rayonnement d'excitation. Les fondements théoriques de la diffusion électromagnétique inélastique ne furent cependant posés qu'au cours des années 1920 $\sim$ 1930 grâce au développement de la mécanique quantique. L'intérêt pour ce phénomène est international, et de nombreux chercheurs, notamment aux États-Unis, en Europe et en Inde, y prêtent attention. En 1928, Raman et Krishnan publient la première étude confirmant expérimentalement le phénomène de diffusion inélastique. Pour l'importance de ces travaux, Raman reçu le prix Nobel de physique en 1930 et le phénomène hérita de son nom. Au contraire de la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman ne désigne pas spécifiquement un domaine de longueurs d'onde du spectre électromagnétique mais un phénomène physique. En pratique cependant, les mécanismes sous-jacents aux deux techniques sont similaires et les gammes de longueurs d'onde étudiées sont proches (domaines de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge en spectroscopie Raman).

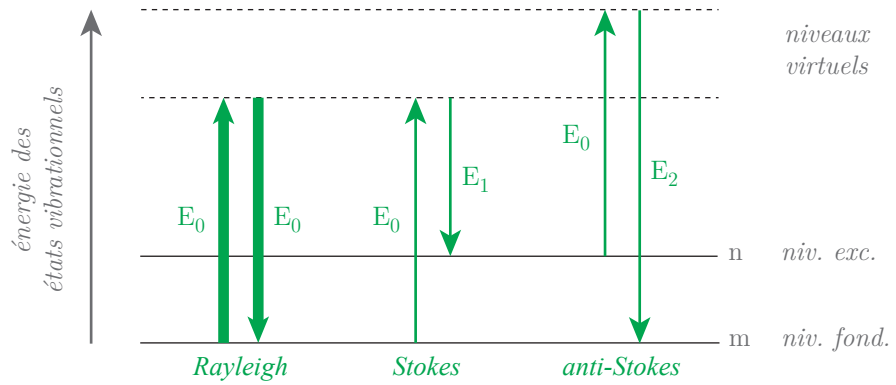
Au contraire de la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman n'est pas une spectroscopie d'absorption mais une spectroscopie de diffusion. Dans les domaines électromagnétiques visible et infrarouge, un photon de n'importe quelle fréquence (de n'importe quelle énergie $E = h\nu$) peut être absorbé par une molécule, l'amenant à un état d'énergie virtuel sans lien avec ses états vibrationnels discrets. Cet état n'est que temporaire, et la molécule excitée retourne rapidement à son état fondamental en réémettant un photon de fréquence (d'énergie) identique au photon incident. Les phénomènes d'absorption mis à part, ce phénomène de diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh, est le principal mécanisme d'interaction entre une molécule et un rayonnement électromagnétique de fréquence quelconque. Ce phénomène n'apporte pas de renseignement sur la molécule observée (figure 2.3a et 2.3b, page 67). Cependant, une faible partie ($10^{-5} \sim 10^{-8}$) du rayonnement incident interagit avec la matière de façon inélastique : ceci ce produit lorsque le rayonnement est diffusé par une molécule ne retournant pas à l'état fondamental mais dans un état excité lors de la réémission, ou lorsque le rayonnement incident est diffusé par une molécule préalablement excitée retournant après diffusion à un état inférieur. Dans le premier cas, le rayonnement diffusé présente une énergie (une fréquence) légèrement inférieure à celle du rayonnement incident : la différence de fréquence entre le rayonnement incident et celui réfléchi est alors appelée déplacement de Stokes. Dans le second cas où le rayonnement est de fréquence supérieure, la différence de fréquence correspond à un déplacement anti-Stokes (figure 2.3a et 2.3b). Le premier phénomène étant plus fréquent, l'intensité des Stokes est supérieure à celle des anti-Stokes. Comme illustré dans la figure 2.3b, ces différences de fréquence correspondent aux mêmes niveaux d'énergie responsables des absorptions dans le domaine infrarouge.

La spectroscopie Raman permet ainsi, comme la spectroscopie infrarouge, d'étu-

a. Diffusion Raman




b. Niveaux d'énergie régissant la diffusion




c. Spectre Raman

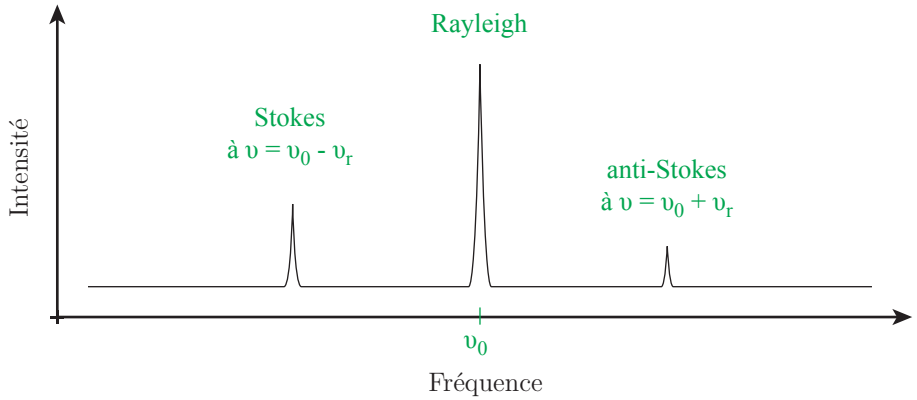



**Figure 2.3** – Principe de la spectroscopie Raman (d'après Schrader (1995) et Rull (2012)). Un rayonnement d'énergie supérieure aux niveaux excités correspondant aux modes normaux des molécules interagit essentiellement de façon élastique avec la matière (diffusion Rayleigh). Une partie limitée du rayonnement incident est cependant diffusée de façon inélastique (diffusion Raman) à des fréquences légèrement inférieures (décalage de Stokes) ou supérieures (anti-Stokes) à celle du rayonnement incident (a, b). L'observation de ces décalages (spectre Raman, en c) constitue de façon analogue aux spectres d'absorption une carte d'identité de l'espèce observée sensible à son état, son environnement et ses conditions physiques.

dier les modes normaux des molécules. La complémentarité des deux techniques réside dans leur règle de sélection différente : seuls les modes responsables d'une modification de la polarisabilité d'une molécule, tels que les modes symétriques modifiant la densité de son nuage électronique, sont détectables en spectroscopie Raman. Pour cette raison, les décalages Raman sont sensibles à la température (dilatation) et la pression (compression) de la matière et à l'environnement des molécules. Au contraire du spectre d'absorption infrarouge obtenu par irradiation d'un échantillon sur une plus ou moins large gamme de fréquences, le spectre Raman est obtenu idéalement par irradiation monochromatique (laser) à une énergie quelconque supérieure à celle des modes normaux (UV, visible, ou très proche infrarouge). Les décalages observés (spectres Raman), relatifs à l'excitatrice, peuvent être comparés à d'autres spectres indépendamment de celle-ci.

### Spectromètre LabRAM 300

Pour la conduite d'analyses spectroscopiques Raman, le LPG-Nantes dispose d'un spectromètre Raman LabRAM 300 de Horiba Jobin-Yvon en service depuis mars 2002. Le spectromètre est couplé à un microscope permettant des analyses confocales d'échantillons micrométriques. Une platine spécifique a été développée peu après l'acquisition du spectromètre afin de permettre son emploi avec les cellules à enclumes du laboratoire. Le grossissement est effectué à l'aide d'objectifs Mitutoyo longue distance. L'ensemble des observations en cellule à enclumes de diamant (diamètre des échantillons de 0.2 mm) ainsi que les mesures de pression pour la cellule à enclumes de saphir ont été menées au grossissement $\times 50$ (trace sur l'échantillon d'environ 10 microns au point focal). Un objectif $\times 20$ (trace d'environ 20 microns) permettant des vues d'ensemble des échantillons en cellule à enclumes de saphir (diamètre des échantillons de 0.6 mm) fut utilisé avec cet instrument pour toutes les acquisitions dans le système $H_2O - MgSO_4$.

Toutes les analyses dans le système $H_2O - CO_2$ reportées ci-après et toutes les analyses menées au cours de la thèse ont utilisé comme excitatrice un laser vert à argon (514.53 nm Innova® I-305C) de Coherent en service depuis novembre 2007. L'essentiel des spectres ont été acquis avec une ouverture de 500 microns du trou confocal offrant un bon compromis entre le volume échantillonné lors des acquisitions et l'intensité du signal collecté, et avec une ouverture de fente de 100 microns offrant une résolution spectrale optimale. Avec le réseau de diffraction de 2400 lignes/mm utilisé, l'espacement spectral (et la largeur spectrale) des spectres acquis s'échelonnent entre 1.1 $cm^{-1}$ (4.5 $cm^{-1}$) à bas nombre d'onde, vers 300 $cm^{-1}$, et 0.75 $cm^{-1}$ (2.5 $cm^{-1}$) à haut nombre d'onde, vers 3000 $cm^{-1}$. Le spectromètre est équipé d'un double jeu de filtres coupe-bande holographiques (angl. *notch filter*) diminuant l'intensité de la raie de l'excitatrice (Rayleigh) affectant les spectres aux bas nombres d'ondes ; avec ce jeu de filtres, l'exploitation des spectres est possible à partir de $70 \sim 80$ $cm^{-1}$, ce qui offre accès aux contributions de bas nombre d'onde de l'eau et du $CO_2$. Au cours de la thèse, l'essentiel des analyses conduites sur les matériaux glacés et les mesures de pression par fluorescence du rubis ont été menées avec une puissance de faisceau en sortie de 50 mW (quelques analyses ont été effec-

tuées à 25 et 100 mW). Les analyses semi-quantitatives des solutions $H_2O - MgSO_4$ ont toutes été réalisées a une intensité fixe de 150 mW.

**Travaux complémentaires à la thèse**

En dépit de l'intérêt de la spectroscopie Raman en Sciences de la Terre, aucun spectromètre Raman n'a encore été intégré à l'instrumentation d'une mission spatiale. La nécessité d'une illumination active intense et monochromatique et la faible intensité de l'effet Raman écartent aujourd'hui toute application orbitale, et l'encombrement instrumental associé à cette technique n'a jusqu'à aujourd'hui séduit aucune des missions déployées à la surface de Mars (seule planète à la surface explorée par des missions mobiles). Les progrès instrumentaux de ces dernières années et le développement de la spectroscopie Raman à longue distance offrent cependant la perspective d'une utilisation prochaine de cette technique à la surface de planètes, satellites et astéroïdes (e.g. Tarcea *et al.*, 2008 ; Sharma *et al.*, 2011). Pour l'heure, la spectroscopie Raman est une technique confinée aux laboratoires. Sa pertinence pour l'étude des mélanges glacés et des solutions aqueuses et pour l'identification des phases minérales en fonction des paramètres clés que sont la température et la pression en ont fait la technique de choix du LPG-Nantes pour l'exploration des diagrammes de phase à haute pression. La totalité des expériences effectuées dans le cadre de cette thèse (exploration à haute pression des systèmes $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$) ont ainsi été menées en spectroscopie Raman.

En 2012 et 2013, les travaux de Lucile Bezacier sur la stabilité en pression et température des hydrates de $CH_4$ jusqu'à 5 GPa furent pour moi l'occasion d'appliquer dans le système $H_2O - CH_4$ les techniques de diagnostique optique et spectrale développées lors de l'étude du système $H_2O - CO_2$. Ces participations limitées prirent place au LPG-Nantes en 2012 et au synchrotron européen de Grenoble (ESRF) en 2013, cette deuxième série d'expériences étant l'occasion de coupler les techniques de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman sur de mêmes échantillons. La contrainte des courbes de dissociation des hydrates de $CH_4$ fut notablement plus compliquée que celles des hydrates de $CO_2$, tant pour des raisons expérimentales que théoriques. Expérimentalement, le contrôle des températures s'est avéré plus difficile en raison des plus hautes températures de dissociation des hydrates de $CH_4$ impliquant l'emploi de manchons chauffant relativement dispersifs et moins stables que les refroidisseurs à fluide caloporteur ; ces plus hautes températures sont également responsables de mesures moins précises (gradient de température entre l'échantillon et le corps de la cellule où sont placées les sondes). D'un point de vue plus théorique, la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VII, moins bien connue que celle de la glace VI, rend plus incertain le placement de la courbe de dissociation des hydrates de $CH_4$ par rapport au champ de stabilité de la glace d'eau. Au cours d'une des expériences menées à l'ESRF, il fut cependant clairement identifié, lors d'une remontée en température vers 2 GPa, une fusion complète de la glace d'eau quelques degrés avant la disparition complète des hydrates de $CH_4$. Cette observation capitale démontre non seulement que la dissociation de l'hydrate a été observée à saturation en $CH_4$ (plus haute température de dissociation possible à cette pression), mais supporte

également indirectement la courbe de dissociation de l'hydrate de haute pression du $CO_2$ établie théoriquement (mais non contrainte expérimentalement) durant la thèse. Cette construction est détaillée dans le chapitre 4, et plus particulièrement dans l'article (Bollengier *et al.*, 2013). L'étude de Bezacier *et al.* (2014) est reportée en annexe C.

## 2.2 Expériences à haute pression

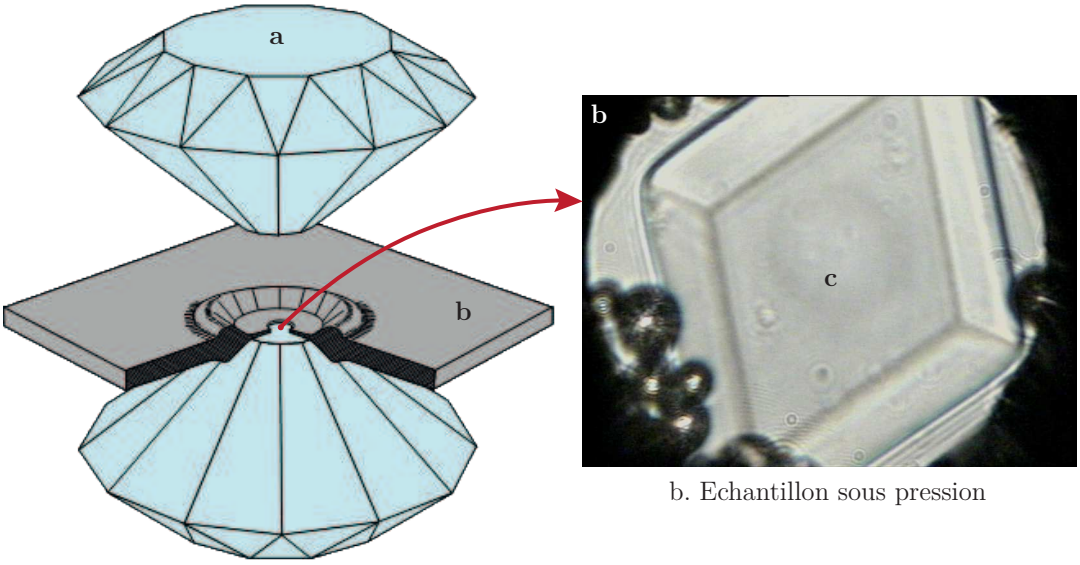
### 2.2.1 Les cellules à enclumes

#### Perspective historique

Les cellules à enclumes sont aujourd'hui les instruments les plus polyvalents et les plus répandus dans le monde des études expérimentales à haute pression. Bassett (2009) et Chervin (2012) offrent deux perspectives historiques détaillées sur l'histoire de ces instruments. La première cellule à enclumes de diamant a été mise au point à la fin des années 1950 au *National Bureau of Standards* aux États-Unis (Bassett, 2009) par Weir, Lippincott, Van Valkenburg et Bunting (Weir *et al.*, 1959). Cet instrument capitalisait sur le concept d'enclumes opposables développé par Bridgman durant les décennies précédentes en exploitant le rapport de surface entre la base et la pointe d'un cône tronqué (enclume) : une contrainte résultant de l'application d'une force sur une surface, l'exercice d'une force modérée à la base de l'enclume permet d'obtenir des contraintes très importantes à la pointe de celle-ci. La nouvelle cellule à enclumes de diamant tirait parti de la transparence optique et de l'excellente résistance de ce minéral.

Les cellules à enclumes modernes résultent de deux améliorations ultérieures capitales (Bassett, 2009). Dans les années suivant l'invention de la cellule, Van Valkenburg mit au point l'utilisation de joints de confinement en métal (figure 2.4, page 71). L'échantillon, contenu dans le trou d'une feuille métallique placée entre les deux diamants, pouvait dès lors être soumis à des pressions hydrostatiques. La possibilité d'observer un échantillon homogène en pression fut une avancée considérable pour la caractérisation des équilibres de phase. Le confinement offert par le joint permit également l'observation des échantillons à des pressions supérieures. Cependant, la caractérisation précise et rapide de la pression au sein de l'échantillon restait un problème majeur de cette technique naissante. Dans les années 1970, l'équipe haute pression du *National Bureau of Standards* mit au point la technique de mesure de pression par fluorescence du rubis (e.g. Barnett *et al.*, 1973 ; Piermarini *et al.*, 1975). Bien que métrologie secondaire devant elle-même être calibrée par d'autres techniques, la fluorescence du rubis offrait pour la première fois un moyen très rapide de mesurer précisément, *in situ*, la pression de l'échantillon. Les raies de fluorescence du rubis sont intenses, sensibles à l'hydrostaticité du milieu, et la nature inerte du rubis face à de nombreux échantillons en fait une méthode adaptée à un large spectre d'applications (Bassett, 2012).

Durant les années 1980, la mise au point des cellules à membrane par Daniels




a. Cellule à enclumes

b. Echantillon sous pression

**Figure 2.4** – Cellule à enclumes de diamant. a. Schéma de principe des cellules à enclumes (*image : Technische Universität Darmstadt*). b. Équilibre liquide – glace VI photographié lors d'une expérience dans le système $H_2O$ pur au cours de la thèse. La forme conique des enclumes (a) permet d'atteindre des pressions élevées sur des échantillons de taille réduite. Le confinement dans un joint métallique (b) assure l'étanchéité de l'échantillon (c) et permet des études en condition hydrostatique. La fluorescence des rubis incorporés à l'échantillon (sphères sombres) permet une mesure *in situ* de la pression.

et Ryschkewitsch (1983) et Le Toullec, Pinceaux et Loubeyre (1988) offre une précision nouvelle pour le contrôle de la pression exercée sur l'échantillon. Aujourd'hui, les cellules à enclumes offrent un moyen d'accès compact, sûr et bon marché aux plus hautes pressions statiques jamais atteintes dans l'histoire des sciences, jusqu'à 400 GPa en cellule classique, et 640 GPa avec les développements les plus récents (Dubrovinsky *et al.*, 2012) ; par comparaison, la pression attendue au centre de la Terre est d'environ 350 GPa, un ordre de grandeur inférieur à celle attendue au centre de Jupiter. Les propriétés optiques des enclumes permettent une visualisation directe de l'échantillon et des analyses suivant de nombreuses méthodes spectroscopiques, magnétiques, électriques et acoustiques. Grâce à ces caractéristiques, ces cellules ont permis des avancées considérables dans de nombreuses disciplines, particulièrement dans le domaine des Sciences de la Terre. Les cellules à enclumes sont des instruments particulièrement adaptés à l'étude des intérieurs planétaires, et, présentement, des intérieurs des lunes de glace du système solaire. Les deux cellules nantaises employées au cours de cette thèse sont décrites ci-après.

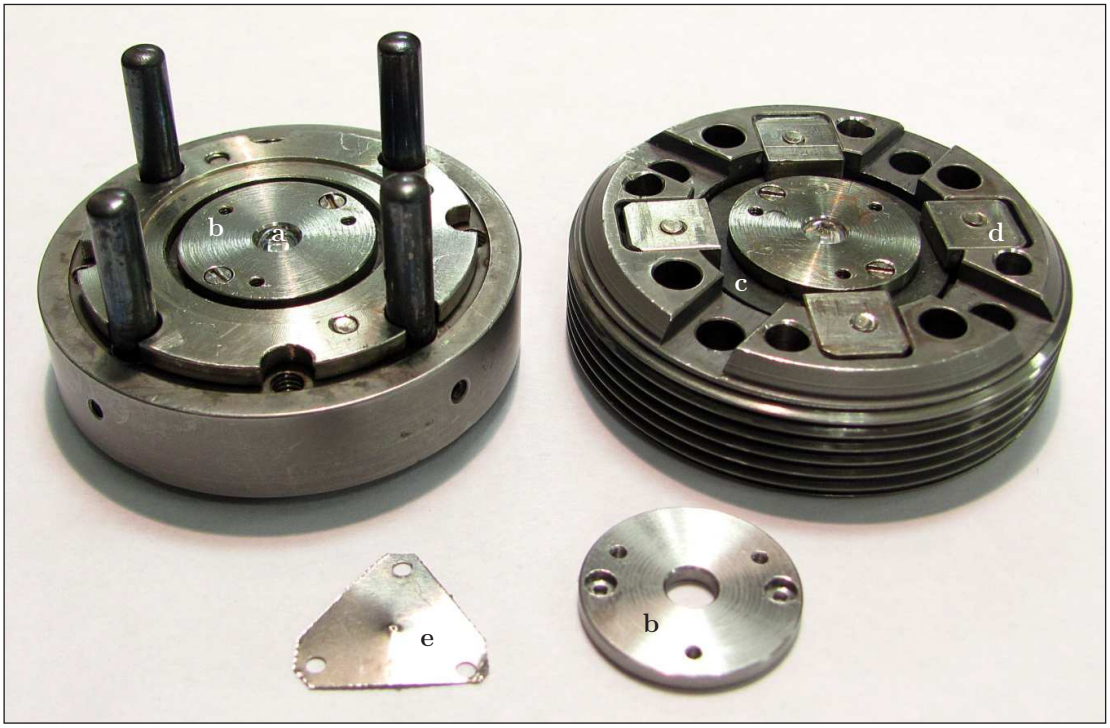
### Cellule à enclumes de diamant

Le LPG-Nantes dispose depuis 2008 d'une cellule à enclumes de diamant à membrane de type MDAC-THP conçue par BETSA (figure 2.5, page 73). Les dessins techniques et caractéristiques détaillées de la cellule sont disponibles sur le site de BETSA (http://www.betsa.fr/). Depuis son acquisition, la cellule est montée

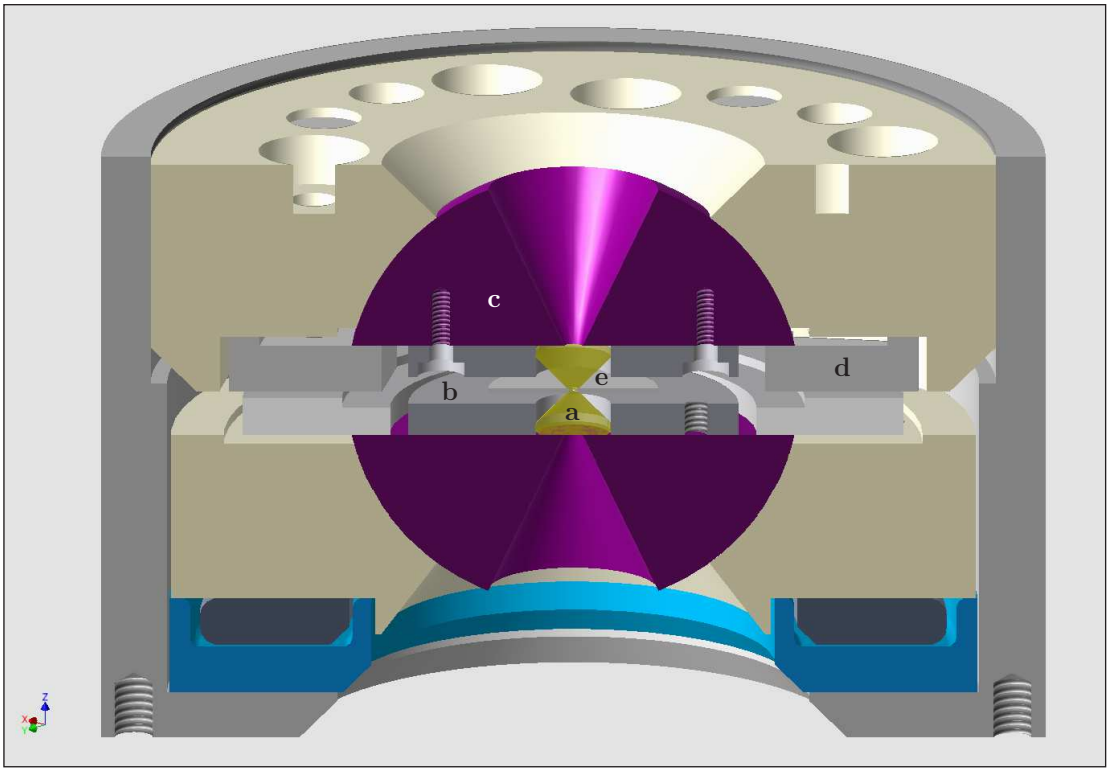
avec des diamants de type Ia (a). Cette famille de diamants est celle présentant les plus fortes concentrations en azote, une impureté limitant leur transparence optique à certaines longueurs d'onde (particulièrement dans l'infrarouge). Cette caractéristique n'étant pas un problème pour les analyses nantaises, ces diamants furent choisis pour leur moindre coût. Les diamants montés présentent une épaisseur de 2.5 mm et une colette (surface opposée à la table, au contact de l'échantillon) de 0.5 mm de diamètre permettant de travailler sur des échantillons de 0.2 mm. Les diamants sont sertis dans des supports en acier (b) eux-mêmes fixés sur des supports en carbure de tungstène (c). L'ajustement du centrage et de l'assiette des diamants est essentiellement assuré à l'aide des quatre vis de maintien du support du carbure de la partie supérieure de l'enclume (d). Le joint métallique (e) est fixé par trois vis sur le support en acier de la moitié inférieure de l'enclume. Les supports en carbure actuellement installés sur la cellule nantaise ne sont pas les supports standards du modèle MDAC-THP. Ceux actuellement en place offrent une ouverture physique de 60°. L'ouverture exploitable, cependant, est dépendante de la taille et du centrage de la zone échantillon entre les deux enclumes et du centrage des carbures. À titre indicatif, lors d'un essai à l'ESRF en juin 2013, l'ouverture exploitable de la cellule était de 30°. L'étude de l'intérieur des satellites de glace ne nécessite pas de travailler à des pressions supérieures à 10 GPa, l'ordre de grandeur des pressions attendues au centre de Ganymède, le plus gros satellite du système solaire (Sohl *et al.*, 2002 ; Hussmann *et al.*, 2007). Grâce à ces pressions modestes pour une cellule à enclumes de diamants, l'équipe expérimentale nantaise n'a jamais eu à déplorer de casse en cours d'expérience et l'ajustement du positionnement des diamants entre deux expériences est minime.

Au cours des expériences, la température de la cellule fut régulée de façon externe par conduction avec un fluide caloporteur. L'échange thermique entre le fluide et la cellule est optimisé par un serpentin en cuivre et la température du fluide est régulée par un refroidisseur Heto CBN 8-30 couplé à un thermostat HMT 200. Le régulateur Heto permet un contrôle stable de la température avec une précision de 0.1 K sur des périodes de plusieurs heures, entre 255 et 350 K avec de l'éthylène glycol comme fluide caloporteur ou entre 240 et 270 K avec de l'alcool isopropylique. Pour la majorité des expériences menées avant et pendant la thèse, le suivi de la température fut assuré par un thermocouple de type K rigide introduit près du centre de la cellule à l'aide d'une ouverture dans sa coiffe. Pour les dernières expériences, deux thermocouples de type K souples étaient introduits entre les parties inférieure et supérieure de la cellule, par deux ouvertures diamétralement opposées dans la partie supérieure de la cellule. La calibration des sondes et la lecture des températures ont été effectuées à l'aide d'un contrôleur P605 de Dostmann electronic GmbH. La difficulté à placer les sondes au plus près des diamants n'a pas permis de précision supérieure à $\pm$ 1 K des mesures de température lors des expériences.

La cellule à enclumes de diamant, acquise après la thèse de Mathieu Choukroun, fut rapidement mise à profit pour l'étude du système $H_2O - CO_2$. En raison de l'accès aisé au GPa qu'elle permet, cette cellule permit pour la première fois l'observation du seul hydrate de haute pression du $CO_2$ connu à ce jour. Ces travaux préliminaires étaient cependant restés en suspens jusqu'au début de cette thèse. Afin




a. Photographie de la cellule à enclumes de diamant ouverte.




b. Représentation en coupe de la cellule en cours d'expérience.

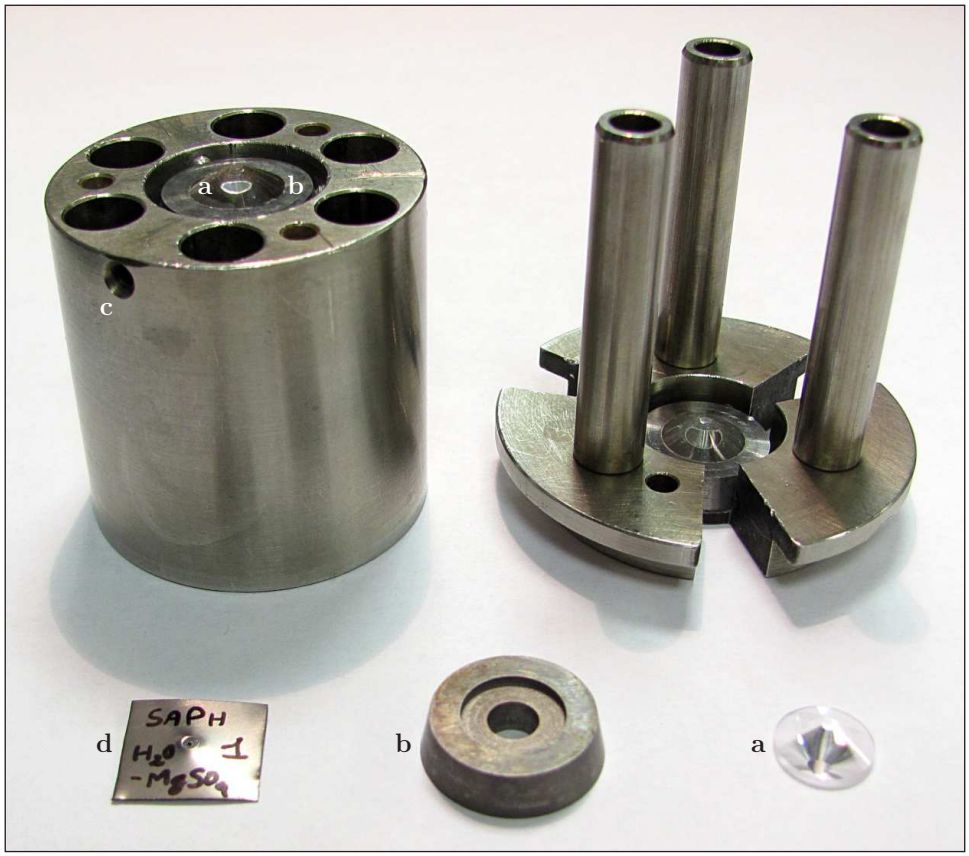
**Figure 2.5** – Cellule à enclumes de diamant. a. Éléments de la cellule à enclumes de diamant du LPG-Nantes, avec les parties inférieure (gauche) et supérieure (droite) de la cellule. b. Représentation en coupe de la cellule fermée lors d'une expérience (modèle sous Autodesk Inventor réalisé par E. Le Menn). Éléments : (a) enclume diamant, (b) support de sertissage, (c) carbure, (d) maintiens du carbure supérieur, (e) joint (descriptions dans le texte).

de permettre la valorisation de ces résultats, les premières expériences menées au cours de la thèse furent focalisées sur la transition entre les deux hydrates de $CO_2$. La cellule à enclumes de saphir du laboratoire, antérieure, ne fut réutilisée que pour les expériences ultérieures sur la dissociation du clathrate sI de $CO_2$ et l'étude du système $H_2O - MgSO_4$.

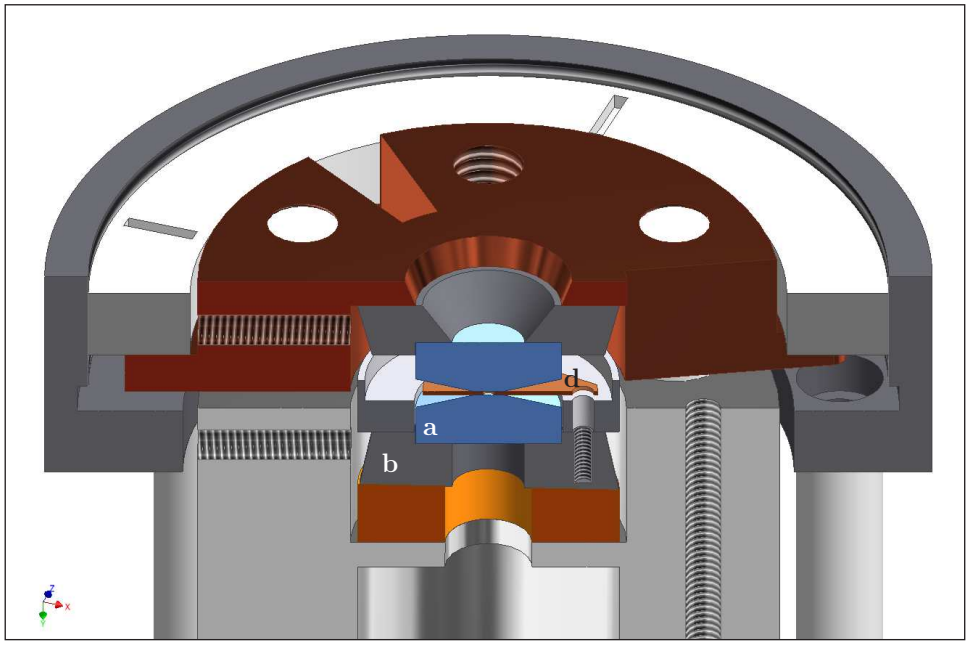
**Cellule à enclumes de saphir**

Les premières expériences à haute pression au LPG-Nantes ont été menées en cellule à enclumes de saphir. Celle actuellement en service représente la troisième génération de cellules du laboratoire et a été mise au point durant la thèse de Judith Pargamin (Pargamin, 2004 ; Choukroun, 2007). Il s'agit également d'une cellule à membrane, composée d'un corps cylindrique et d'une partie supérieure en acier (figure 2.6, page 75). Le positionnement de la partie supérieure est assuré à l'aide de trois axes à 120° coulissant dans la base cylindrique. Les saphirs, n'offrant pas la résistance des diamants, ne permettent pas de monter à des pressions aussi élevées. En pratique, les pressions atteintes avec cette cellule sont de l'ordre du GPa. Cette thèse a bénéficié des essais avec différentes géométries d'enclume menés lors de la thèse de Mathieu Choukroun (Choukroun, 2007). Les présents travaux ont tous été menés avec des enclumes d'une géométrie unique, avec une hauteur totale de 3.5 mm dont un feuilletis (sans couronne) de 1 mm, une table de 10 mm et une colette de 1.5 mm (a). Seule la base de la table est dépolie, sur un rayon de 0.5 micron. Avec cette géométrie, il fut percé pour les échantillons des chambres de 0.6 mm de diamètre. Ces enclumes sont montées sur des supports en carbure coniques d'une épaisseur de 4 mm et de diamètres de 18 et 16 mm (b). Pour accueillir les saphirs, les carbures présentent une échancrure d'un diamètre de 10 mm et d'une profondeur de 1 mm. Leur ouverture optique est de 3 mm. Pour le montage, le saphir est placé dans l'échancrure puis fixé avec une colle cyanoacrylate par capillarité. Le centrage des carbures est assuré par trois vis sans tête placées à 120°, perpendiculairement à l'axe optique de la cellule (c). Les carbures présentent une inclinaison de 1°permettant par rotation d'ajuster la planéité des deux saphirs. À l'aide des joints adaptés décrit ci-après (d), cette configuration a permis des montées en pression jusqu'à $1.0 \sim 1.1$ GPa sans casse des enclumes ; lors des expériences nantaises antérieures à la thèse, les casses étaient fréquentes vers $0.7 \sim 0.8$ GPa.

Un cryostat dédié à la cellule permet sa régulation en température au cours des expériences (Grasset, 2001). La cellule est installée dans une chambre interne, isolée de l'enveloppe externe du cryostat par une mise sous vide avec une pompe Pascal 2005 SD de Alcatel. La régulation elle-même est assurée par un chauffage résistif et un circuit relié à un réservoir d'azote liquide permettant des températures de travail entre 77 et 350 K. La température est mesurée au plus près de l'échantillon à l'aide de deux thermomètres Pt100. Dès la remise en service de la cellule, il fut installé des sondes Pt100 de classe 1/10 (précision de 0.03 K à 273 K) fournies par TC Direct (réf. 578-084). L'utilisation du cryostat implique le rajout de deux fenêtres en saphir (d'une épaisseur de 1 mm chacune) sur le trajet optique jusqu'à l'échantillon. Bien que ces fenêtres atténuent le signal lors des analyses spectroscopiques, ce système



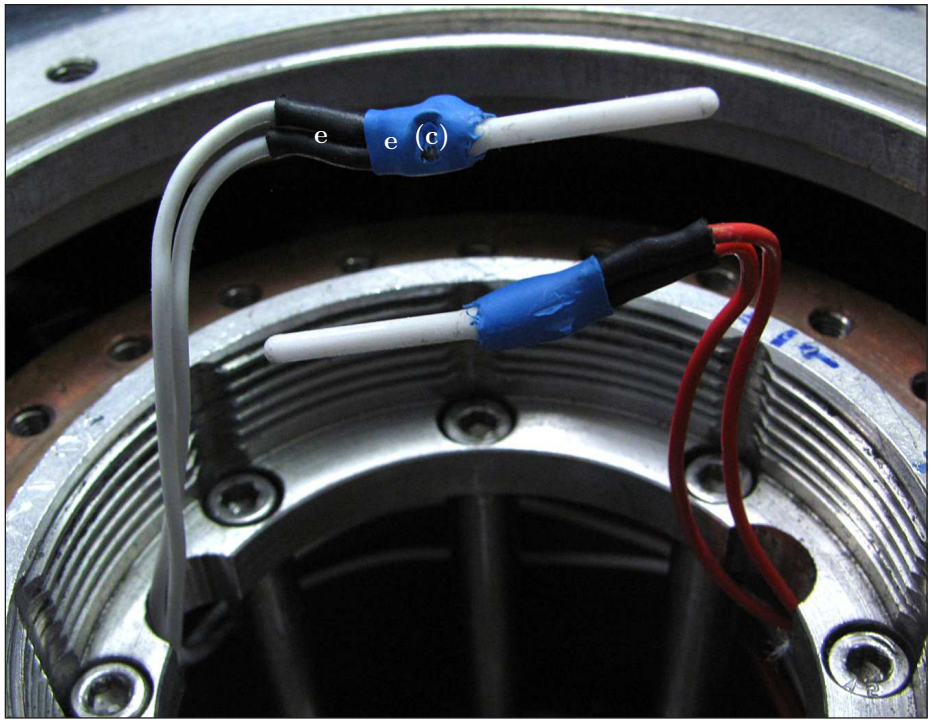

a. Photographie de la cellule à enclumes de saphir ouverte.




b. Représentation en coupe de la cellule en cours d'expérience.

**Figure 2.6** – Cellule à enclumes de saphir. a. Éléments de la cellule à enclumes de saphir du LPG-Nantes, avec les parties inférieure (gauche) et supérieure (droite) de la cellule. b. Représentation en coupe de la cellule fermée lors d'une expérience (modèle sous Autodesk Inventor réalisé par E. Le Menn). Éléments : (a) enclume saphir, (b) carbure, (c) vis de maintien et centrage du carbure inférieur, (d) joint (descriptions dans le texte).

a. Faiblesses mécaniques des thermomètres Pt100 employés.




b. Montage composite actuellement en place dans le cryostat.

**Figure 2.7** – Montage des thermomètres Pt100. a. Faiblesses mécaniques de la sonde d'origine (haut) et du montage rigide (bas). b. Montage composite actuellement en place dans le cryostat. Éléments : (a) corps en céramique, (b) connectique, (c) coiffe en céramique, (d) résine époxy, (e) gaines thermorétractables (descriptions dans le texte).

permet une régulation beaucoup plus efficace de la température. Avec les sondes utilisées, une fois la température de consigne stabilisée, la température de l'échantillon est connue à 0.5 K près.

La casse des sondes Pt100 employées fut un problème récurent lors de la thèse (figure 2.7, page 76). Plus d'une dizaine de capteurs furent ainsi mis hors-service tour à tour, empêchant parfois le double contrôle de la température en cours d'expérience, et impliquant l'installation d'une nouvelle sonde (soudure puis calibration dans l'azote liquide et au point triple de l'eau) avant l'expérience suivante. La principale faiblesse des sondes provient de la fragilité des connectiques à la sortie du corps en céramique (a). Lors de la mise en place de la cellule dans le cryostat, des torsions, mêmes légères, finissent par rompre les fils à la sortie de l'enveloppe céramique (b) au bout de quelques chargements. Au début de la thèse, chacun des deux fils était recouvert d'une gaine thermorétractable après soudure, et un tronçon de gaine plus large englobait la fin de la céramique et le début des fils. Ce montage n'empêchait cependant pas le cisaillement des fils à la sortie du corps en céramique. Afin d'empêcher tout cisaillement, il fut alors tenté de créer un corps rigide englobant la céramique et les fils à l'aide de résine époxy (c). Cette approche mit cependant en lumière une faiblesse mécanique du corps en céramique des sondes : lors de la mise en place de la cellule, par absence de souplesse des fils, le capteur pivotait autour de sa pointe coincée entre le joint métallique et l'enclume supérieure. Ces mouvements arrachèrent la coiffe des céramiques (d).

En dernière approche, il fut décidé de tirer parti de la protection offerte par la résine tout en conservant la souplesse des fils libres. Après soudure, les tronçons de gaine thermorétractable sur chaque fil ne furent posés qu'au-delà des trois premiers millimètres au sortir du corps en céramique (e). Cette partie fut noyée dans une goutte de résine époxy englobant la fin du corps de la sonde, et l'ensemble fut recouvert d'une gaine externe (e). Cette solution, en place aujourd'hui encore après une dizaine d'expériences, s'est révélée suffisamment souple pour éviter tout forçage lors des chargements et suffisamment rigide pour éviter toute détérioration des connectiques du capteur.

Bien que limitée à des pressions plus faibles que la cellule à enclumes de diamant, la cellule à enclumes de saphir permet de travailler sur des échantillons nettement plus larges et observables avec un grossissement moindre (offrant un meilleur signal). Conséquence directe du plus grand diamètre des tables des saphirs, cette cellule permet une montée en pression plus progressive et mieux contrôlée que la cellule à enclumes de diamant (une même augmentation de pression membrane se traduisant par une montée en pression plus modeste de l'échantillon). Le coulissement beaucoup plus efficace des axes de cette cellule, comparativement à l'autre cellule, permet une réaction beaucoup plus rapide et progressive aux variations de pression de la membrane. Pour ces qualités, cette cellule fut remise en service lors de la dernière expérience dans le système $H_2O - CO_2$ afin de contraindre la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$. Elle fut utilisée par la suite pour toutes les expériences dans le système $H_2O - MgSO_4$.

**Choix des joints**

Le choix du matériau constituant les joints de confinement est un paramètre important des expériences en cellules à enclumes. Le joint doit être aussi inerte que possible chimiquement pour éviter toute réaction avec l'échantillon (et donc sa contamination). Le joint doit également offrir une résistance adaptée à la gamme de pressions visée : il doit être suffisamment rigide pour ne pas se refermer ou de disloquer aux hautes pressions impliquées, mais doit être suffisamment souple pour permettre une montée en pression de l'échantillon et éviter une casse des enclumes (ce dernier point est particulièrement important pour les enclumes en saphir).

Les expériences avec la cellule à enclumes de diamant furent toutes menées avec des joints en acier inoxydable 301L. Aux pressions et basses températures explorées dans le système $H_2O - CO_2$, cet acier s'est révélé suffisamment rigide sans mettre en danger les enclumes. Cet acier s'est également révélé adapté à l'étude du système $H_2O - CH_4$ jusqu'à 5 GPa et 500 K (Bezacier *et al.*, 2014), même si ces plus hautes pressions et températures ont entraîné le rétrécissement sensible des chambres échantillon au cours des expériences. La question de possibles réactions joint-échantillon lors des expériences menées dans le système $H_2O - CO_2$ fut soulevée par un examinateur lors de la soumission de l'article à *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Bollengier *et al.*, 2013). Un cas rapporté de réaction entre joint et échantillon est celui des travaux de Johnson et Nicol (1987) dans le système $H_2O - NH_3$. Dans les années suivantes, le groupe de travail reporta la présence de dépôts sur les joints en acier 316 employés, et la poursuite d'expériences avec des joints recouverts d'or confirma d'importants désaccords avec les précédents liquidus observés (Nicol *et al.*, 1988 ; Cynn *et al.*, 1989 ; Boone et Nicol, 1991).

Aucune donnée n'est disponible à notre connaissance sur l'oxydation de l'acier 301L aux conditions de pression, température et composition explorées lors de nos expériences dans le système $H_2O - CO_2$. La présence de composés étrangers dans l'échantillon peut être recherchée directement avec les analyses spectroscopiques menées au cours des expériences. Sur tous les spectres Raman acquis durant ces expériences, aucun signal étranger à l'eau, au dioxyde de carbone et à l'enclume en diamant n'a été observé. Cette détection directe mise à part, les joints peuvent être analysés par microscopie électronique à balayage après la fin des expériences (Bezacier, communication personnelle) afin d'observer leur topographie de surface (électrons secondaires) ou une éventuelle composition d'altération (électrons rétrodiffusés et rayons X). Cependant, aucune démarche de conservation des joints n'avait été mise en place pour ces expériences (un stockage systématique a été adopté avec le début des expériences dans le système $H_2O - MgSO_4$). Seuls des arguments indirects complémentaires peuvent donc être apportés pour répondre à ce problème.

Comme il a été signalé pour les expériences de Johnson et Nicol (1987), l'argument le plus évident d'une contamination de l'échantillon est une perturbation des équilibres observés dans l'échantillon. L'équilibre le plus aisément observable au cours de nos expériences, la dissociation à haute température du clathrate sI de $CO_2$ dans un fluide aqueux saturé en $CO_2$, fut suivi au cours de deux expériences avec la cellule à enclumes de diamant (joint en acier) et au cours d'une expérience avec

la cellule à enclumes de saphir (joint en cuivre). Aucune différence ne fut observée entre les deux jeux de données, et l'équilibre obtenu est en très bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature (chapitre 4). Ce seul point suggère que les réactions ayant pu prendre place entre les joints et les échantillons, le cas échéant, ont probablement été très limitées (et, à nos précisions en pression et température, négligeables). À plus basse pression, les données de tests d'oxydation disponibles présentent la série d'aciers inoxydables 300 (aciers austénitiques) comme adaptée aux environnements $H_2O - CO_2$. Au-delà de 350 K, la tenue de certains aciers de cette famille à l'acide carbonique peut poser problème (voir notamment les ouvrages de Philip A. Schweitzer). En accord avec ces données, l'autoclave en acier 316 ayant servi ces dernières années à plusieurs dizaines de synthèses de clathrates dans le système $H_2O - CO_2$ ne présente aucune trace d'attaque ou d'oxydation. Afin de confirmer cette observation pour l'acier utilisé lors de nos expériences, un morceau d'acier 301L a été confiné pendant treize jours à 293 K dans quelques mL d'eau distillée sous une pression de $40 \sim 45$ bar de $CO_2$. À ces conditions, la solubilité du $CO_2$ dans l'eau est d'environ 1.5 à 2 % molaires. À l'issue de l'exposition, l'acier 301L ne présentait aucune trace d'attaque ou d'oxydation. Il doit être mentionné que l'essentiel des expériences rapportées dans ce manuscrit ont été conduites à des températures inférieures à 300 K ; seul le suivi de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$ a nécessité des températures de 300 à 330 K (un point unique ayant été acquis au-delà, à 350 K, pour conclure une expérience). Les expériences de suivi de la courbe de fusion ont été conclues après huit et douze jours. Bien que l'effet de la pression dans la gamme du GPa (au regard de ce problème d'oxydation) reste une inconnue, ces températures de travail et temps d'exposition semblent modérés. En l'état, ces considérations directes et indirectes ne laissent pas supposer qu'une oxydation des joints en acier ait pu avoir lieu ; cependant, seuls de futurs tests *in situ* permettraient d'éclairer définitivement cette question. Les problèmes d'oxydation étant également dépendants des caractéristiques physiques de la surface exposée, des résultats différents pourraient être observés suivant les méthodes de préparation des joints (perçage mécanique, par électro-érosion, par laser...).

La seule expérience dans le système $H_2O - CO_2$ avec la cellule à enclumes de saphir fut conduite avec un joint en cuivre, seul métal suffisamment mou pour les enclumes saphir disponible sur le moment. La question de la corrosion en environnement aqueux est bien sûr beaucoup plus sensible pour le cuivre que pour les aciers inoxydables. Les mêmes arguments que pour les joints 301L peuvent cependant être posés. Les points de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ obtenus avec la cellule à enclumes de saphir sont en très bon accord avec les données de Nakano *et al.* (1998) disponibles jusqu'à 0.5 GPa. Les données sur la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI entre 0.8 et 0.9 GPa semblent en accord avec les données obtenues à partir de 1 GPa lors des expériences en cellule à enclumes de diamant. L'étude de Grasset (2001) dans le système $H_2O$ pur concernant la métrologie de mesure de pression par fluorescence du rubis a été menée à l'aide de joints en cuivre. Aucun problème n'a été rapporté dans cette étude. En cas de contamination, ces expériences de calibration n'auraient sans doute pas pu mettre en évidence directement une légère variation des solidus des glaces par rapport au système pur étant donné que seule

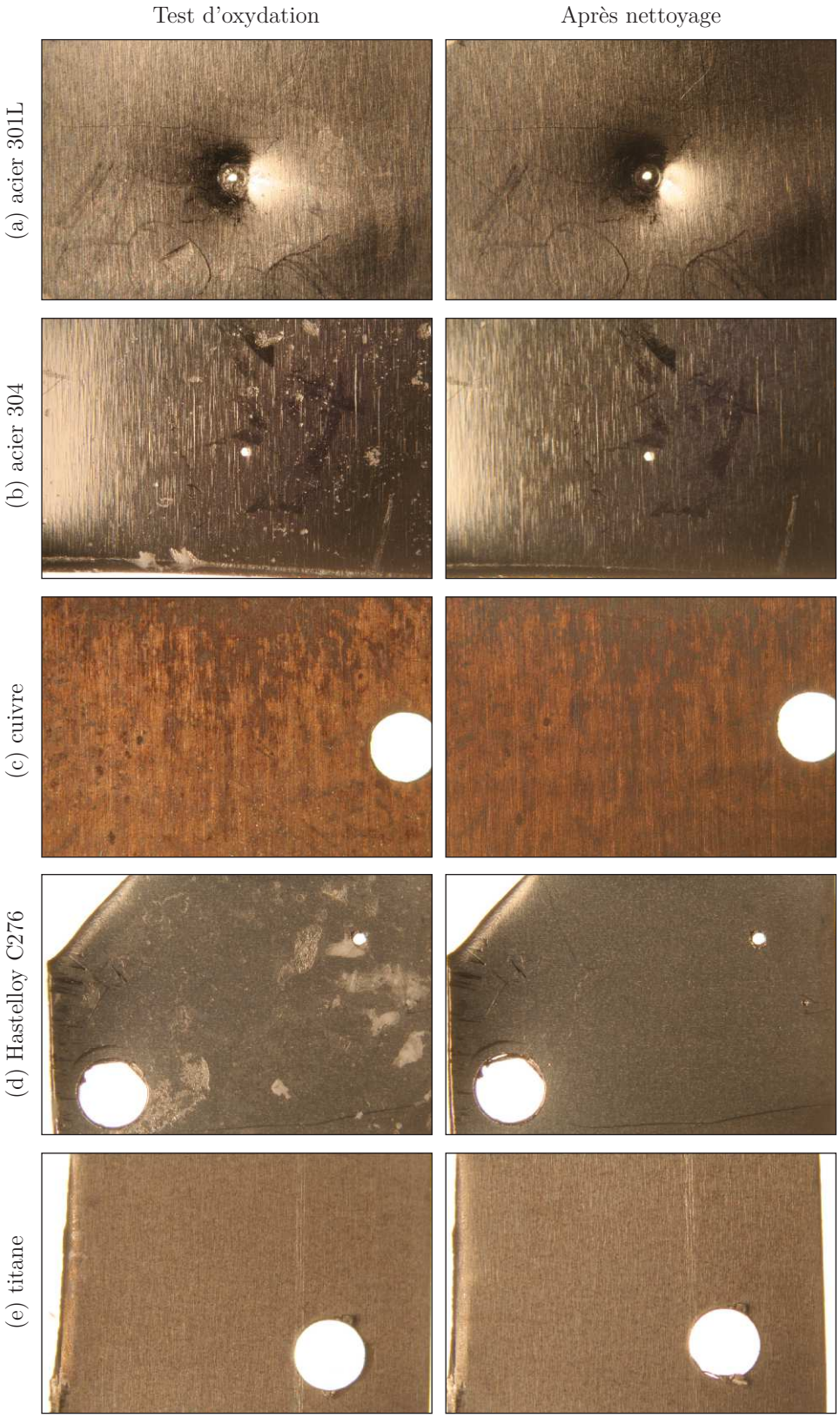



**Figure 2.8** – Résultats des tests d'oxydation des cinq métaux candidats en solution $H_2O - MgSO_4$ pendant sept jours à 333 K, à l'émersion du bain (gauche) et après nettoyage (droite). Les photographies couvrent des zones de $4 \times 6$ mm. À l'exception du cuivre, tous les métaux testés ont bien supporté les solutions de sulfate de magnésium.

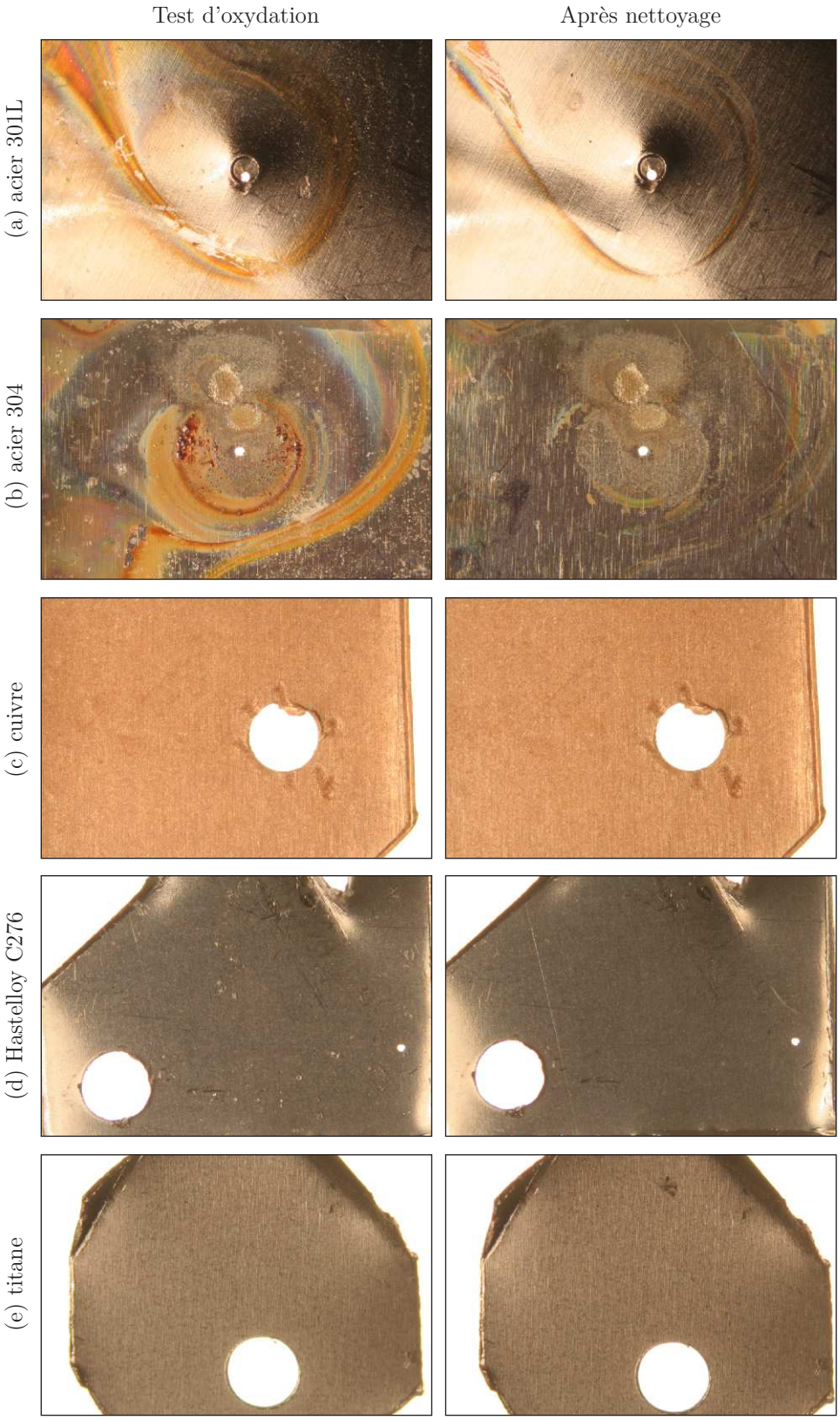



**Figure 2.9** – Résultats des tests d'oxydation des cinq métaux candidats en solution $H_2O$ – NaCl pendant sept jours à 333 K, à l'émersion du bain (gauche) et après nettoyage (droite). Les photographies couvrent des zones de $4 \times 6$ mm. Seuls l'Hastelloy C276 et le titane n'ont pas réagi dans les solutions de chlorure de sodium.

la température mesurée était une donnée d'entrée lors de ces expériences (les pressions ayant été calculées par rapport au diagramme de phase bien contraint de l'eau pure). Cependant, une contamination notable des solutions, variable en fonction du temps, aurait sans doute entravé l'inversion de la position des raies du rubis en des dépendances linéaires précises en pression et en température.

Pour les expériences dans le système $H_2O - MgSO_4$, des tests d'oxydation ont été réalisés sur différents métaux considérés pour la conception de joints pour les deux cellules, à savoir de l'acier 301L, de l'acier 304, du cuivre, de l'Hastelloy C276, et du titane. Une solution saturée en $MgSO_4$ fut préparée à température ambiante par ajout d'hydrates dans une fiole d'eau distillée jusqu'à ce que des cristaux restent visibles dans la solution après une demi-heure d'agitation. Un morceau centimétrique de chacun des cinq métaux fut percé d'une part par électro-érosion et d'autre part à l'aide d'un forêt en carbure de tungstène d'un diamètre de 1 mm. Après perçage, chaque morceau fut exposé pendant une demi-heure dans une cuve à ultrasons et nettoyé à l'acétone. Chaque morceau fut alors immergé dans un flacon hermétique dédié (contenant la solution saturée) entreposé dans une étude à 333 K pendant sept jours. Des tests sur les mêmes métaux furent menés en parallèle avec une solution saturée en NaCl en prévision d'expériences futures. À la fin des expériences, les morceaux métalliques ont été observés au sortir des solutions et après nettoyage à l'eau distillée (pour dissoudre les éventuels cristaux de sel encroûtés) et à l'acétone. Les résultats de ces tests sont présentés en figure 2.8 page 80 pour le $MgSO_4$, et en figure 2.9 page 81 pour le NaCl.

Des cinq métaux testés, seul le cuivre s'avère inadapté aux solutions $H_2O - MgSO_4$. Après nettoyage, les quatre autres métaux ne présentent aucune trace d'oxydation ou d'attaque. Le cuivre, en revanche, présente une patine oxydée. La solution $H_2O - NaCl$ s'est révélée être beaucoup plus agressive. Seuls l'Hastelloy C276 et le titane se sont révélés inertes aux conditions testées. Pour les expériences en cellule à enclumes de saphir, le titane a été retenu en raison de sa résistance lors de ces tests, de sa résistance à l'oxydation considérée comme excellente à l'eau de mer, de sa pureté chimique et de sa ductilité.

### 2.2.2 Exploration des diagrammes de phase

#### Principes généraux

L'utilisation des cellules à enclumes conditionne l'exploration des diagrammes de phase au cours des expériences de haute pression. En effet, le principe même des expériences (échantillon d'un volume donné prisonnier au sein d'un joint de confinement (figure 2.4, page 71)) implique qu'une variation de température à pression constante (trajet isobare) n'est pas possible.

En première approche, ceci peut être compris en considérant que le joint de confinement répond de façon élastique (déformation réversible) aux contraintes exercées par les enclumes, indépendamment de l'échantillon lui-même. Dans ce contexte, la variation des contraintes exercées par les enclumes (e.g. par ajustement de la pres-

sion membrane) se traduit par un ajustement du volume de l'échantillon ; ce dernier accommode cette variation de volume par sa compressibilité, en conséquence de quoi la pression y régnant varie. Lors des expériences, l'ajustement des contraintes transmises par les enclumes permet ainsi d'atteindre les pressions désirées. Dans un système isolé (ni matière ni énergie communiquées avec l'environnement), une diminution du volume se traduirait également par une augmentation de température (et inversement) ; cependant, les cellules à enclumes correspondent à des systèmes fermés (pas d'échange de matière, mais échange d'énergie avec l'environnement) et les systèmes de régulation thermique employés permettent de travailler à température constante. Il est donc tout à fait possible, au cours de ces expériences, de travailler à pression variable et température constante (trajet isotherme). La réciproque n'est cependant pas vraie. En effet, pour un volume de l'échantillon fixé par les enclumes (contexte isochore), une variation de température entraîne une variation de pression induite par la dilatation de l'échantillon. En contexte isochore, les expériences en cellules à enclumes ne permettent donc pas une exploration isobare sans action sur les contraintes transmises par les enclumes.

Les expériences en cellules à enclumes sont plus complexes. Notamment, la réponse du joint est dépendante de celle de l'échantillon. Lors des transitions de phase par exemple, la variation du volume spécifique de l'échantillon n'est pas exclusivement accommodée par une variation de pression, mais également par une légère variation du volume de la chambre. Ainsi, ces expériences sont considérées comme quasi-isochores. De même, le comportement des joints n'est pas strictement élastique, et les fortes pressions générées entraînent son fluage. Bien que ceci n'ait pas de conséquence sensible lors de l'acquisition d'un point de données, ce comportement peut être responsable d'une légère diminution de la pression sur des durées étendues (heures, jours) et rend hasardeuse toute diminution importante des contraintes appliquées à l'échantillon, puisque le joint ne peut occuper à nouveau son ancien volume et, ce faisant, ne peut plus assurer l'étanchéité de l'échantillon. Pour cette raison, les expériences au cours de la thèse ont essentiellement été menées à pression croissante.

À l'exception des transitions de phase essentiellement dépendantes en pression (e.g. la transition entre les deux hydrates de $CO_2$, voir chapitre 4), les expériences effectuées au cours de la thèse ont essentiellement été menées par exploration en température entre deux augmentations de pression membrane (l'exploration en température étant plus rapide et réversible). La nature des échantillons complique également les expériences. En effet, lors de l'exploration à haute pression et petit volume des systèmes aqueux, les transitions liquide − glace ne peuvent être explorées simplement en observant la température de cristallisation du liquide à une pression donnée. À cause de la nature fortement métastable des liquides aqueux et du volume très réduit des échantillons, la cristallisation de la phase liquide est généralement observée à des températures 30 à 40 K inférieures à la température de transition à l'équilibre. En conséquence, les données aux transitions de phase ne peuvent être acquises qu'en présence des différentes phases impliquées dans la transition, par exemple lors de la fusion d'un échantillon préalablement gelé.

**Parcours en contexte quasi-isochore**

La figure 2.10, page 85, illustre l'exploration des transitions liquide − solide des systèmes riches en eau au cours des expériences. Dans le système unaire $H_2O$ (figure 2.10a), une diminution de la température (trajet a, bleu) permet la cristallisation de la solution. La cristallisation du liquide métastable nécessite son refroidissement nettement au-dessous de la courbe de fusion (équilibre liquide − glace). En condition quasi-isochore, le refroidissement est responsable d'une légère diminution de la pression (contraction du liquide). Le liquide en surfusion cristallise brutalement (trajet b, noir). Dans le cas particulier de la glace Ih, moins dense que la phase liquide, la cristallisation entraîne une augmentation de la pression de l'échantillon (partie gauche de la figure) ; à l'inverse, la cristallisation des glaces de haute pression plus denses entraîne une diminution de la pression (partie droite de la figure). Une fois l'échantillon cristallisé, la montée en température peut commencer (trajet c, rouge). Sous la courbe de fusion, la montée en température n'entraîne qu'une dilatation limitée de la glace, et donc une augmentation minime de la pression. Lorsque les conditions de pression et température intersectent la courbe de fusion de la glace, celle-ci commence à fondre. La transition de phase s'accompagne d'une diminution (glace Ih) ou d'une augmentation (glaces HP) de la pression dans l'échantillon : une élévation de température supplémentaire est alors nécessaire pour poursuivre la fusion. Ainsi, le long du pseudo-isochore, la courbe de fusion est univariante en pression et température, et, tant que les deux phases sont en présence, les couples P-T observés appartiennent à l'équilibre liquide − solide (trajet d, rouge). En présence des deux phases, la transition est réversible et un refroidissement permet également l'observation de l'équilibre à différentes conditions P-T (trajet d inverse). Tous les points de données obtenus aux équilibres liquide − solide durant la thèse ont été acquis dans ces conditions (trajet d direct ou inverse). Une fois la fusion de la glace terminée, une poursuite de l'élévation de température permet de revenir au point P-T de départ (cas d'un joint parfaitement élastique).

Dans le cas des systèmes à plus d'un composant où les glaces d'eau présentent un liquidus et un solidus distincts s'intersectant à l'eutectique (e.g. les systèmes binaires $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$), les principes exposés ci-dessus restent valables (figure 2.10b). Lors de l'étape de cristallisation, cependant, deux phases solides distinctes peuvent se former (dans le système $H_2O - MgSO_4$ par exemple, la cristallisation brutale de l'échantillon pourra entraîner la formation de glace d'eau et d'hydrate de sulfate de magnésium). Lorsque la température devient suffisante pour entraîner le début de la fusion des glaces (fin du trajet c), les points P-T observés sont ceux du solidus du système à la composition eutectique (trajet d, rouge). Lorsque la composition globale du système est inférieure à la composition eutectique (cas "riche en eau"), l'élévation du taux de fusion qu'entraîne la hausse de température permet une dissolution progressive du second constituant. Lorsque la seconde phase a complètement disparu, la poursuite de la fusion de la glace dilue la solution aqueuse dont la composition, suivant le liquidus, s'éloigne de l'eutectique (trajet e, rouge). Une fois la glace complètement fondue, une élévation de température permet, comme dans le système unaire, de retrouver les conditions initiales (trajet f, rouge). La figure 2.10b

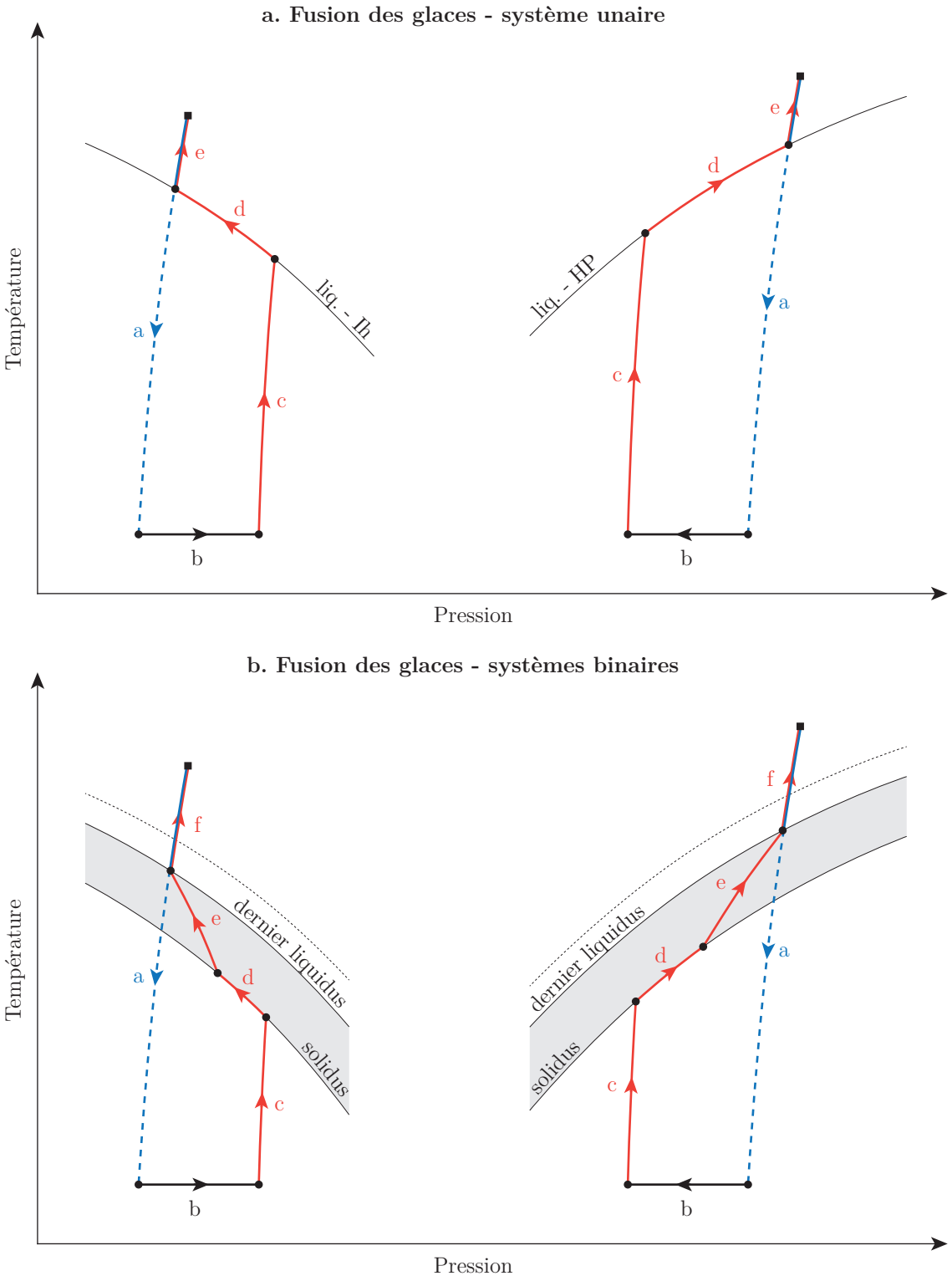



**Figure 2.10** – Exploration des équilibres liquide – solide au cours des expériences en cellule à enclumes dans le cas du système $H_2O$ pur (a) et des systèmes binaires (b). Les trajets représentés correspondent au chemin en pression et température parcouru par l'échantillon lors d'une simple descente (en bleu) et remontée (en rouge) en température en contexte quasi-isochore. Les trajets sont représentés dans le cas d'une phase solide moins dense que la phase liquide (glace Ih, gauche) ou d'une phase plus dense que le liquide (glaces de haute pression, droite).

n'est qu'une représentation en deux dimensions (P-T) d'un espace à trois dimensions (P-T-X). Ainsi, si le trajet (d) suit bien le solidus (plan de composition univariant en pression et température), le schéma ne permet pas de représenter l'évolution de la composition du liquide au niveau du solidus (eutectique), composition variant en pression et température et caractéristique de ce trajet (d) (coexistence des deux phases saturées et de la phase aqueuse). De la même façon, le diagramme ne rend que partiellement compte de l'évolution de la composition du liquidus (domaine grisé) entre l'eutectique et le point de "dernier liquidus" correspondant au plus haut point de fusion des glaces dans un chargement de composition donnée. Ce plus haut point de fusion se situe à une température inférieure à celle du point de fusion dans le système pur (équilibre liquide − solide original reporté en pointillés dans la figure 2.10b), et est plus éloigné de celui-ci que la concentration en contaminants dans la phase aqueuse d'une expérience donnée est élevée.

Ce dernier point contraint notablement l'exploration des liquidus des systèmes à deux (ou plus) composants : en effet, l'exploration des liquidus aux plus hautes températures (aux plus faibles compositions) ne peut être menée que grâce à des solutions initiales riches en eau (pauvres en contaminants). Cependant, la cristallisation des échantillons riches en eau n'entraîne la formation que d'une quantité réduite de la phase formée au-delà de l'eutectique (e.g. glace de $CO_2$ ou hydrate de $MgSO_4$). Or, si la quantité de cette seconde phase est faible, le trajet le long du solidus (d) devient très réduit par rapport au trajet le long du liquidus (trajet e), empêchant le suivi prolongé de l'eutectique en fonction de la température le long d'un isochore donné. Les conséquences de ces observations et la stratégie exploratoire mise en place pour l'étude du système $H_2O - MgSO_4$ sont détaillées en première partie du chapitre 5 dédié à ce système.

### 2.2.3 Métrologie

#### Fluorescence des rubis et loi de référence

Au cours des expériences en cellule à enclumes menées durant la thèse, toutes les mesures de pression ont été réalisées *in situ* par la méthode de fluorescence des rubis grâce aux sphères de rubis ajoutées dans l'échantillon au moment des chargements. Les atomes de chrome présents dans le réseau cristallin du rubis sont responsables de l'existence de deux bandes de fluorescence $R_1$ et $R_2$ entre 690 et 700 nm. Ces bandes sont intenses, étroites (à température modérée), et leur position varie essentiellement linéairement avec la pression et la température, ce de façons indépendantes. En conséquence, avec une loi de calibration adéquate (position = f(P,T)) et une mesure indépendante de la température, la fluorescence des rubis est une méthode aisée à mettre en œuvre en spectroscopie Raman et permettant en seulement quelques minutes d'obtenir une mesure fiable et précise de la pression au sein d'un échantillon. Cette technique fut dès ses origines calibrée jusqu'à des pressions de 20 GPa (Barnett *et al.*, 1973 ; Piermarini *et al.*, 1975). Son domaine d'application fut considérablement étendu lors d'études ultérieures (e.g. Mao *et al.*, 1986, jusqu'à 80 GPa ; Bell *et al.*, 1986, jusqu'à 180 GPa). Durant la thèse, il fut

utilisé la métrologie développée au LPG-Nantes sur les gammes de pressions et températures d'intérêt à l'étude des grands satellites de glace (Grasset, 2001). Bien que cette loi soit limitée à de plus faibles pressions (1 GPa) que les autres études, son choix fut motivé par son origine nantaise (loi établie avec les mêmes rubis que ceux utilisés durant les expériences) et sa précision sur son domaine d'application restreint (incertitude inférieure à quelques dizaines de MPa).

La loi utilisée exprime la position $\nu^i$ de chacune des deux bandes $i$ en fonction de la pression et la température comme suit :

$$\nu^i = \nu_0^i + a_T^i.(T - T_r) + a_P^i.(P - P_r) \tag{2.1}$$

avec $\nu_0^i$ la position de référence de la bande $i$ à la pression de référence $P_0$ (1 bar) et la température de référence $T_0$ (290 K), $a_T^i$ et $a_P^i$ les coefficients de dépendance linéaire des positions en fonction de la température et de la pression, respectivement, et $T$ et $P$ la température et la pression au point de mesure. Au cours des expériences, une mesure indépendante de la température (grâce à des capteurs placés au plus près de l'échantillon) laisse la pression de l'échantillon $P$ comme seule inconnue de l'équation 2.1. Pour chaque bande, la valeur du coefficient $a_T^i$ est d'environ $-$ 0.14 cm$^{-1}$.K$^{-1}$, et celle de $a_P^i$ de $-$ 0.77 $\times$ 10$^{-2}$ cm$^{-1}$.MPa$^{-1}$ (Grasset, 2001). La valeur de ces coefficients illustre la dépendance relativement faible de la position des bandes en fonction de la pression en comparaison de la forte influence de la température (toutes choses égales par ailleurs, une imprécision en température de 1 K induit une erreur en pression de 18 MPa). Pour cette raison, toute détermination précise de la pression nécessite une bonne contrainte des paramètres de la loi et une mesure de la température au cours des expériences aussi précise que possible. Au cours de la thèse, une attention particulière fut donc dédiée à la vérification de la justesse de cette loi et à l'extension de son domaine d'application aux conditions explorées au cours des expériences.

En 2008, avant le début de cette thèse, une série de 33 rubis fut analysée à pression et températures ambiantes dans un soucis de mise à jour des paramètres de la loi. Cependant, en l'absence d'un compte-rendu détaillé dans un cahier de laboratoire, le protocole d'acquisition adopté pour cette expérience - et particulièrement le système de mesure de température - n'est pas connu. Les températures d'acquisition des spectres archivées (températures variables entre 293.2 K et 294.2 K, température moyenne retenue de 293.7 K) suggèrent qu'aucun système de régulation de température n'a été utilisé pour cette expérience. Il semblerait que la feuille de calcul de pression utilisée au laboratoire pour les expériences en cellules à enclumes ait été modifiée à l'issue de l'analyse de ces rubis, avec une mise à jour des valeurs des positions de référence $\nu_0^i$ des deux bandes et de la température de référence (les valeurs de ces trois paramètres dans la feuille de calcul sont différentes des valeurs originelles de la loi). Cette modification des paramètres de référence ne change en rien l'interprétation des effets linéaires de la température et de la pression sur les spectres mais induit un décalage constant sur toutes les pressions calculées (par rapport à la loi d'origine). Cette modification, antérieure à toutes les expériences exploitées durant la thèse, ne fut remarquée que tardivement ; ainsi, toutes les pressions exploitées au cours de la thèse furent calculées avec ces nouveaux paramètres.

**Décalage en pression**

Au cours des expériences dans le système $H_2O - CO_2$, les jeux de données constitués (courbe de dissociation du clathrate sI , pression de transition entre le clathrate sI et l'hydrate de haute pression, et courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$) ne permettaient pas d'établir un diagramme de phase global cohérent du système binaire (voir chapitre 4). Ce problème incita à vérifier la métrologie de pression employée. Également, l'exploration de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à des pressions bien supérieures ($P > 2$ GPa) au cadre de la loi originelle ($P \leq 1$ GPa) nécessita de vérifier l'adéquation de la loi à ces plus hautes pressions.

Afin de vérifier la justesse de la loi à pression ambiante ($P_0$), une population de 35 rubis fut observée dans un cryostat Oxford Instruments permettant le maintien d'échantillons en conditions contrôlées. Les rubis furent analysés confinés dans le cryostat équipé d'une fenêtre en saphir, déposés sur un support en cuivre, maintenus à $2 \times 10^{-5}$ bar. Deux spectres de chaque rubis furent acquis au cours de deux séries d'acquisitions à des températures de $280 \pm 0.1$ K et $300 \pm 0.1$ K. Les spectres ont été acquis à l'aide du spectromètre LabRAM 300 dans les mêmes conditions que lors des mesures de pression au cours des expériences en cellule à enclumes (voir section 2.1.3 et cahier de laboratoire C020048). Dans ces conditions d'acquisition, l'inversion de la position des bandes grâce à une loi bien paramétrée aurait dû résulter en une pression moyenne nulle ; au contraire, ce test a mis en évidence une surestimation de 33 MPa ($\sigma = 12$ MPa) de la pression calculée à chaque température.

Ce léger décalage fut confirmé lors d'expériences destinées à vérifier l'applicabilité de la loi entre 1 et 2 GPa. À cette fin, une série d'expériences en cellule à enclumes de diamant dans le système unaire $H_2O$ fut destinée au suivi de la courbe de fusion de la glace VI entre 0.6 et 1.8 GPa (le détail des expériences menées avec la cellule à enclumes de diamant est donné dans le chapitre 4). Ces expériences furent menées dans des conditions identiques aux expériences d'exploration des systèmes binaires. Afin d'assurer une précision optimale des mesures de température et d'éviter tout biais dans le calcul des pressions, la calibration du thermocouple de type K utilisé lors de ces expériences de calibration (et lors des expériences antérieures dans le système $H_2O - CO_2$) fut également vérifiée. Le thermocouple fut immergé dans un bain de température variable au contact d'un capteur Pt100 de référence étalonné dans de l'azote liquide et de la glace d'eau fondante, et l'écart entre les deux capteurs fut relevé à dix-sept reprises entre 275 et 340 K. Une fois les températures corrigées, les pressions calculées le long de la courbe de fusion de la glace ont révélé une surestimation de 45 MPa par rapport à la courbe attendue (équation de Simon d'après les coefficients de Choukroun et Grasset, 2010). La surestimation observée fut constante entre 0.6 et 1.8 GPa. Ces déviations en température et pression sont présentées en figure 2.11, page 89. Ces données de calibration sont en accord avec un test succinct mené par Cécile Dupire en 2009 à la fin de l'expérience DiamCO2-2 (la plus ancienne expérience exploitée dans le cadre de cette thèse) qui avait révélé une surestimation de quelques dizaines de MPa des pressions calculées à l'air libre.

L'observation des 35 rubis à faible pression, le suivi de la courbe de fusion de la glace d'eau entre 0.6 et 1.8 GPa, et le test mené à l'air libre à la fin de l'ex-

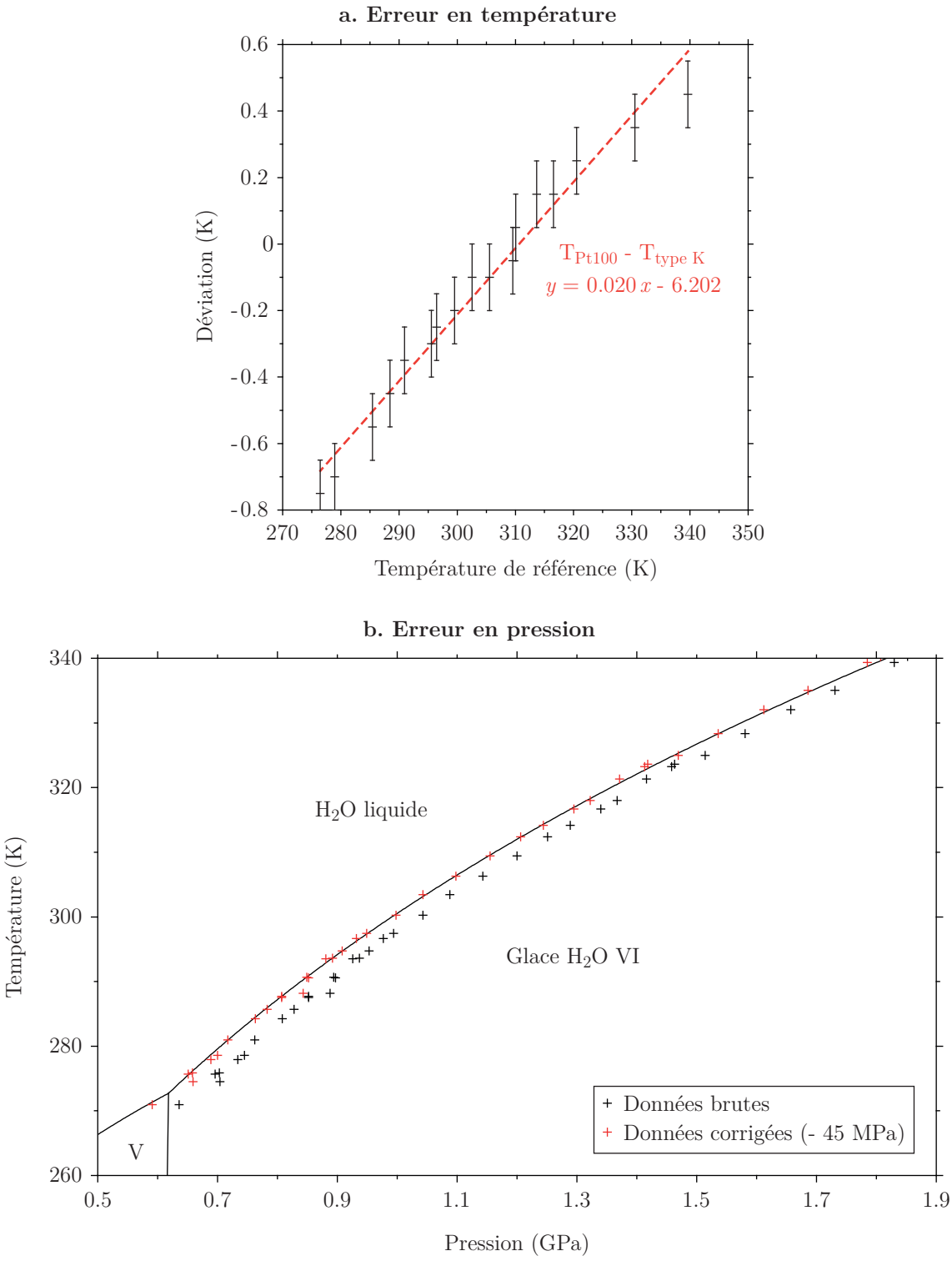



**Figure 2.11** – Calibration de la loi de pression jusqu'à 2 GPa. a. L'étalonnage du thermocouple de type K par rapport à un capteur Pt100 a permis d'estimer l'erreur des mesures de température des expériences précédentes et de corriger précisément les températures des expériences de calibration. La déviation du thermocouple ($dT = T_{Pt100} - T_{typeK}$), correspondant à l'erreur à corriger (croix noires), a été ajustée par une fonction linéaire (droite rouge). L'incertitude reportée sur les températures mesurées (± 0.1 K) correspond à la précision de lecture des capteurs. b. Le suivi de la courbe de fusion de la glace VI dans le système $H_2O$ unaire a mis en évidence une surestimation de 45 MPa des pressions calculées (données brutes - croix noires ; données corrigées - croix rouges).

périence DiamCO2-2 mettent clairement en évidence une surestimation constante des pressions calculées par la loi entre 0 et 2 GPa et suggère que cette erreur a affecté les points de mesure de toutes les expériences exploitées au cours de la thèse (expériences menées avant ou au cours de la thèse). En conséquence, l'ensemble des données exploitées, toutes issues de la loi modifiée en 2008, ont été corrigées de 45 MPa. La pertinence de cette correction a été validée lors de l'exploration de la courbe de fusion du clathrate sI de $CO_2$ au cours d'une expérience en cellule à enclumes de saphir (voir chapitre 4). Cette correction a en effet permis de faire correspondre le jeu de données acquis durant la thèse avec les données de la littérature disponibles jusqu'à 0.5 GPa. Les expériences de suivi de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI ont également permis de confirmer l'adéquation de la loi jusqu'à 2 GPa, en accord avec la réponse linéaire des rubis rapportée par d'autres auteurs sur des gammes de pression plus étendues.

**Erreur aux basses températures**

Les premières expériences destinées à déterminer les équilibres liquide − solide dans le système $H_2O - MgSO_4$ semblent avoir mis à jour une imprécision de la loi utilisée aux températures inférieures à 270 K. Lors de ces premières expériences, les points de solidus (points eutectiques sans détermination de composition) obtenus pour la glace $H_2O$ Ih se retrouvaient situés, au-delà de 150 MPa, à des températures supérieures à celle de la courbe de fusion de la glace dans le système unaire. Cette observation, en contradiction avec les résultats d'autres auteurs, amenèrent à vérifier la calibration des sondes Pt100 installées dans le cryostat de la cellule saphir. Cette vérification ne mit cependant à jour aucune erreur notable sur la mesure de température entre 250 et 270 K.

Une expérience fut donc réalisée dans le système unaire $H_2O$ avec la cellule à enclumes de saphir afin d'éclaircir ce problème. Les courbes de fusion des glaces $H_2O$ Ih, V et VI furent suivies entre 0 et 0.7 GPa, de 280 K (plus haut point observé pour la glace VI) à 245 K (plus bas point observé pour la glace Ih métastable). Les résultats de cette expérience sont présentés en figure 2.12, page 91 (données brutes en noir à comparer aux courbes de fusion des différents polymorphes rencontrés). Les vingt-six points acquis à ces conditions ont révélé une erreur systématique des pressions calculées à des températures inférieures à 270 K, l'erreur étant plus importante aux basses températures (50 MPa à 250 K) et indépendante du polymorphe de glace observé (après application de la correction empirique de 45 MPa décrite précédemment). Cette erreur pourrait s'expliquer par la formulation de la loi utilisée. La loi proposée par Grasset (2001) s'appuie sur une dépendance linéaire de la position des raies de fluorescence du rubis en fonction de la température. Cependant, Ragan *et al.* (1992) ont illustré que cette linéarité n'est juste qu'au-delà de 300 K. Sous cette température, l'évolution de la position des rubis pour une même variation de température est moindre. En conséquence, si une loi linéaire est utilisée, la correction appliquée pour traiter la température est erronée. Lors de l'inversion de la position corrigée, la pression est alors sur-estimée. Entre 250 et 300 K, l'effet est suffisant pour expliquer l'erreur observée dans la figure 2.12. Cette explication

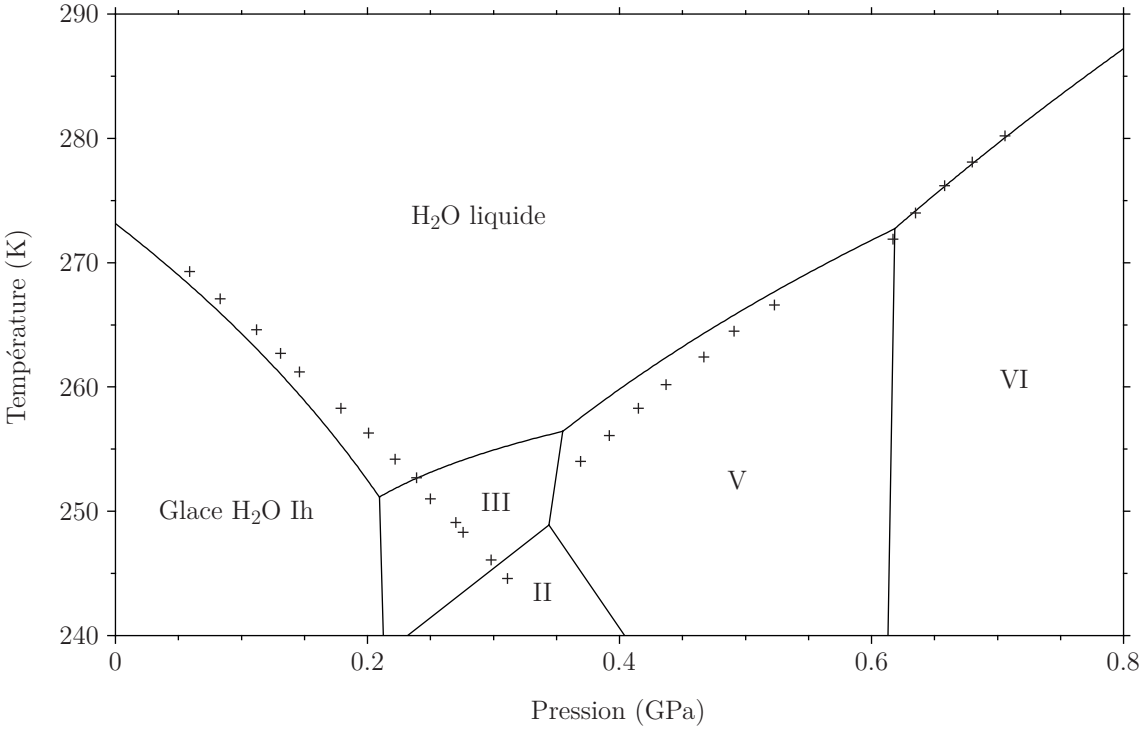



**Figure 2.12** – Surestimation des pressions calculées pour des températures inférieures à 270 K. Les données brutes acquises dans le système unaire $H_2O$ au cours d'une expérience en cellule à enclumes de saphir sont représentées par des croix noires. L'erreur systématique en température est clairement mise en évidence par les décalages similaires observés le long des courbes de fusion des glace $H_2O$ Ih et V.

souffre cependant du fait que la loi originale de Grasset (2001) fut établie entre 250 et 300 K, ce qui a dû limiter cette déviation. Cette erreur observée au cours des dernières expériences menées durant la thèse n'a pas encore été traitée. Cette étape sera nécessaire avant la reprise des prochaines expériences à basse température.

## 2.3 Préparation et analyse des échantillons

### 2.3.1 Composants pour la synthèse des échantillons

Durant la thèse, les hydrates de gaz et échantillons d'eau pure analysés en cellule à enclumes ont été préparés à partir d'eau ultra-pure Milli-Q (système de purification par Merck Millipore, résistivité après purification de 18 MΩ.cm à 298 K). L'eau Milli-Q produite a cependant été stockée dans un flacon en verre et utilisée à de nombreuses reprises au cours de la thèse. Elle peut donc être considérée en équilibre avec les gaz atmosphériques. Les solutions $H_2O - MgSO_4$ ont été réalisées à partir d'eau distillée (résitivité après purification de 15 MΩ.cm à 298 K). L'eau a été utilisée au plus tard dans les quelques jours suivant la distillation. Avant la thèse, les premières synthèses d'hydrates de gaz ont été réalisées à partir d'eau de qualité chromatographique LiChrosolv®, par Merck KGaA (réf. 1.15333.2500, lot HC065126).

| Contaminant | $CO_2 - N45$ (ppm) | $CH_4 - N45$ (ppm) |
|---|---|---|
| $N_2$ | $\leq 25$ | $\leq 15$ |
| $C_2H_6$ | | $\leq 15$ |
| $O_2$ | $\leq 10$ | $\leq 5$ |
| $H_2O$ | $\leq 7$ | $\leq 5$ |
| $C_nH_n$ | $\leq 5$ | |
| $C_nH_m$ | | $\leq 5$ |
| CO | $\leq 2$ | |
| $H_2$ | $\leq 1$ | $\leq 1$ |
| $CO_2$ | | $\leq 1$ |
| TOTAL | $\leq 50$ | $\leq 47$ |

**Tableau 2.1** – Concentrations des contaminants dans les gaz $CO_2$ et $CH_4$ de grade N45 fournis par Air Liquide (données : Air Liquide).

La conductivité de l'eau au conditionnement était inférieure ou égale à $10^{-6}$ S.cm$^{-1}$ et le résidu à l'évaporation inférieur ou égal à 5 mg.L$^{-1}$.

Pour la synthèse des hydrates de $CO_2$ et $CH_4$, le LPG-Nantes se fournit en gaz de grade N45 auprès de la société Air Liquide. Les concentrations en contaminants pour chacun de ces gaz est inférieure à 50 ppm. Les concentrations données par Air Liquide sont résumées dans le tableau 2.1, page 92.

Les solutions $H_2O - MgSO_4$ ont été préparées à l'aide de poudre de sulfate de magnésium hydraté BDH Prolabo® (gamme GPR RECTAPUR) de VWR International (réf. 25169.295, lot 08H190009). Le sel est fourni par le fabriquant sans indication précise du taux d'hydratation ($MgSO_4 \cdot xH_2O$). Le composant, conditionné en 2008, a été utilisé au LPG-Nantes depuis plusieurs années et a donc pu s'hydrater à hygrométrie ambiante lors de l'ouverture du flacon. Les concentrations en contaminants fournies par le fabriquant sont les suivantes : Cl $\leq$ 200 ppm, Fe $\leq$ 10 ppm, métaux lourds $\leq$ 10 ppm, As $\leq$ 5 ppm. Les titrations des solutions de sulfate de magnésium par ICP-AES ont été réalisées à l'aide de deux solutions étalons. La solution multi-élémentaire à 0.2 mg.L$^{-1}$ de Mg a été fournie par Thermo Fisher Scientific (solution multi-élémentaire iCAP 6000, réf. 430122821401, lot 17-159VY). En plus du magnésium, la solution contient des concentrations variables d'autres éléments : P (10 mg.L$^{-1}$), K et Ni (5 mg.L$^{-1}$), Al, Cu et Mn (1 mg.L$^{-1}$), et Ba, Ca et Zn (0.2 mg.L$^{-1}$) dans une solution à 0.2 % de $HNO_3$. La solution mono-élémentaire à 1.001 $\pm$ 0.005 mg.L$^{-1}$ de Mg a été fournie par Inorganic Ventures (réf. CGMG1-1, lot E2-MG03105). Le magnésium est maintenu en solution avec 0.1 % de $HNO_3$.

### 2.3.2 Équipements spécifiques

#### Chambre froide

Le LPG-Nantes a fait l'acquisition en 2009 d'une chambre froide du groupe Cesbron. La chambre froide offre un espace de 2.5 $\times$ 2.5 m$^2$ maintenu à une température

comprise entre 248 et 255 K. L'assèchement de l'air en entrée de la chambre permet de travailler à ces températures sans problème de condensation d'eau. Entre autres équipements, le chambre dispose aujourd'hui d'un microscope, d'un marbre pour balances de pesée, d'un mortier en agate et d'une série de tamis de 0.063 à 0.5 mm. Depuis sa mise en service en 2010, la chambre froide a joué un rôle central dans la préparation, le chargement et l'analyse des matériaux glacés étudiés au laboratoire (Taffin *et al.*, 2012 ; Oancea *et al.*, 2012 ; Bollengier *et al.*, 2013 ; Bezacier *et al.*, 2014). Plus particulièrement durant cette thèse, la chambre froide a offert un environnement privilégié pour la manipulation des hydrates de gaz dans des conditions de métastabilité et ce faisant a offert des perspectives totalement nouvelles pour la préparation et le chargement de ces échantillons dans les cellules à enclumes (voir les protocoles de la section 2.3.3).

### Autoclave

Le LPG-Nantes dispose depuis 2006 d'un autoclave de 50 mL de la gamme Ror O'Clave par Autoclave France (valves et connections par Autoclave Engineers). Cette gamme d'autoclaves est conçue pour une utilisation simplifiée sans système de vissage pour le serrage : le couvercle est maintenu au corps par deux demi-brides et une coiffe de maintien, l'étanchéité étant assurée par joint torique (figure 2.13, page 94). L'autoclave est en acier 316 afin d'offrir une bonne résistance aux composés corrosifs couramment étudiés au laboratoire (sels, ammoniac, dioxyde de carbone...). Trois connections permettent les échanges gazeux avec l'autoclave. Lors des synthèses des hydrates de gaz, la mise sous pression fut réalisée par la connexion pénétrant le plus profondément dans la cellule (contrôlée par la vanne "GAZ"). Le bout de la connexion se situant à 1 cm du fond du corps de la cellule, la mise sous pression par cette entrée permet une agitation de la solution et favorise la dissolution du gaz. En fin de synthèse, la décompression est assurée par une connexion ouverte directement dans le couvercle (non visible sur la photo, contrôlée par la vanne "ECHANTILLON"). Une troisième entrée est disponible pour permettre le raccord de l'autoclave à d'autres systèmes (connexion courte dépassant légèrement du couvercle). Une tige creuse traversant toute la cellule permet d'approcher une sonde de température au plus près de l'échantillon lors des processus de synthèse.

Au début de la thèse, l'étanchéité de l'autoclave était assurée par des joints en silicone recouverts d'une enveloppe en FEP (fournisseur SEPHAT, réf. 1109076). Ces joints étaient adaptés aux atmosphères de $CO_2$ mais ne convenaient pas à l'autoclave en raison de leur faible élasticité. Fragilisés par l'étirement lors de leur installation dans la gorge de l'autoclave, ils n'assuraient pas une étanchéité complète. À plusieurs reprises à la fin de synthèses d'hydrates de $CO_2$, la pression dans l'autoclave avait chuté à 0.1 MPa. Les expériences ultérieures furent réalisées à l'aide de joints plus souples en fluorocarbone (fournisseur SEPHAT, réf. 1002825). L'absorption de $CO_2$ par ce type de joint fut observée lors d'une mise sous pression de l'autoclave entre 4 et 4.5 MPa à température ambiante durant une semaine. Après décompression et ouverture de la cellule, des crépitements et la dilatation du joint témoignèrent du relargage de $CO_2$. Ces joints permettent cependant une bonne tenue en pression.

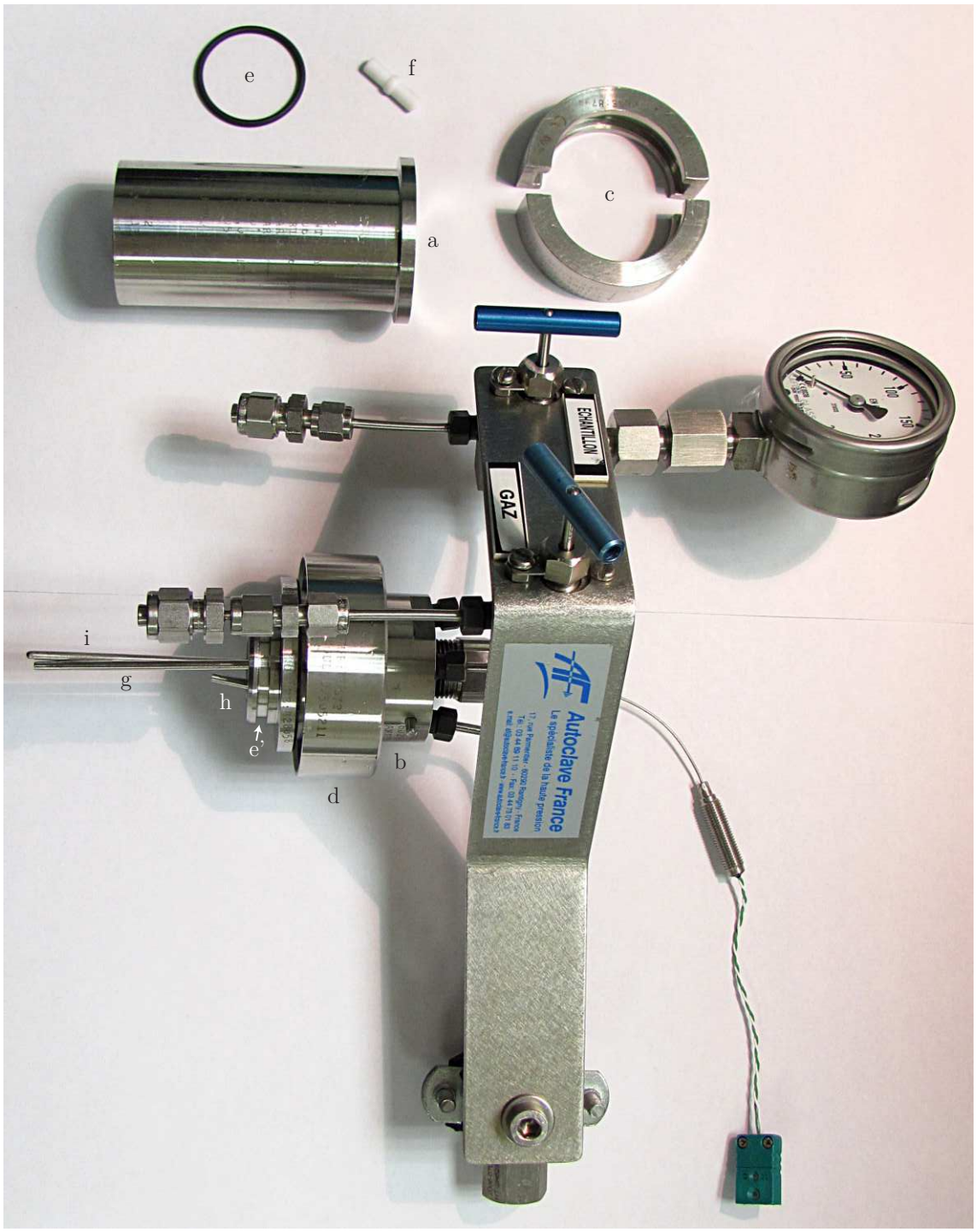



**Figure 2.13** – Vue des différentes parties de l'autoclave utilisé pour la synthèse des hydrates de gaz. Légende : a. corps de l'autoclave ; b. couvercle de l'autoclave ; c. demi-brides de fermeture ; d. coiffe de maintien ; e. joint torique (e' : gorge d'accueil du joint) ; f. agitateur magnétique ; g. voie d'entrée (vanne "ECHANTILLON") ; h. voie de sortie (vanne "GAZ") ; i. tige d'accueil du capteur de température. L'autoclave est en acier 316 massif afin d'offrir une bonne résistance générale aux composés étudiés aux LPG-Nantes. L'autoclave est conçu pour résister à des pressions inférieures ou égales à 35 MPa, mais les processus de synthèse ont été limités à 5 MPa (clathrates de $CO_2$) et 20 MPa (clathrates de $CH_4$) au cours de la thèse.

#### Balances de précision

Deux balances de précision furent utilisées au cours de la thèse. L'essentiel des besoins rencontrés furent couverts à l'aide d'une balance AB135-S/FACT de la gamme Classic Plus de Mettler Toledo. Entre 1 mg et 31 g, cette balance offre une lecture à 0.01 mg (pour une précision de travail inférieure à 0.1 mg). Pour atteindre cette qualité de mesure, la balance est entreposée sur un marbre de pesée dans une salle dédiée climatisée à $292 \pm 1$ K. La technologie de calibration automatique FACT (*Fully Automatic Calibration Technology*) assure à la balance une précision optimale à chaque utilisation. La précision de la balance fut vérifiée à de nombreuses reprises lors des utilisations à l'aide de poids Prolabo. Entre 2 et 20 g, la précision de la balance fut toujours inférieure ou égale à 0.15 mg. À la fin d'expériences de pesée en continue sur des durées de plusieurs dizaines de minutes, la déviation par rapport à la tare n'a jamais excédé 0.2 mg. La balance dispose d'un port de communication RS-232C qui fut mis à profit grâce à Manuel Giraud pour automatiser les expériences de perte de masse (voir section 2.3.3).

Afin de contrôler la stabilité des hydrates de $CO_2$ dans la chambre froide, il fut également nécessaire d'y installer une balance de précision. À cet effet, une balance Sartorius 1465 offrant une lecture à 0.1 mg fut temporairement installée sur le marbre de pesée de la chambre. En amont et en aval des expériences, la précision de la balance fut également vérifiée à l'aide des mêmes poids Prolabo. La précision de la balance fut de 1 à 2 mg entre 1 et 10 g et de 6 mg à 20 g.

### 2.3.3 Synthèse des hydrates de gaz

#### Premières synthèses au LPG-Nantes

Les premières synthèses de clathrates au LPG-Nantes remontent à l'étude des systèmes $H_2O - CO_2$, $H_2O - CH_4$ et $H_2O - NH_3 - CH_4$ lors de la thèse de Mathieu Choukroun. En l'absence de matériel dédié, ces premières synthèses ne pouvaient être réalisées *ex situ* ; en effet, aux conditions de pression les plus favorables en espace ouvert, sous 1 bar de gaz hôte, les hydrates sI de $CO_2$ et $CH_4$ ne sont dans leur champ de stabilité qu'en dessous de 218 K et 193 K, respectivement (Falabella, 1975). À ces basses températures, dans le domaine de stabilité de la glace d'eau, la cinétique de formation des hydrates est peu favorable. Les premiers chargements consistaient donc en un dépôt par condensation de $CO_2$ ou de $CH_4$ à pression ambiante et basse température sur un échantillon $H_2O$ ou $H_2O - NH_3$ solide refroidi au-dessus d'un bain d'azote liquide ; les clathrates étaient ensuite formés *in situ* dans la cellule haute pression au cours des expériences (Choukroun, 2007). Cette première approche présentait deux problèmes majeurs : la composition des échantillons n'était pas contrôlable, et le dépôt par condensation pouvait entraîner l'incorporation d'azote dans l'échantillon.

### Synthèses en autoclave

Pour parer à ces inconvénients, le LPG-Nantes a fait l'acquisition à la fin de la thèse de Mathieu Choukroun d'un autoclave permettant la synthèse de clathrates en conditions contrôlées (voir section 2.3.2). L'autoclave permet de réaliser des mélanges eau-gaz à des pressions modérées (P $\leq$ 25 MPa) et à température ambiante, conditions auxquelles la présence d'eau liquide permet des cinétiques favorables. Les clathrates ainsi formés peuvent être chargés dans les cellules haute pression dans la chambre froide du laboratoire : bien que celle-ci n'offre pas un environnement permettant une préservation à l'équilibre des hydrates sI de $CO_2$ et $CH_4$ aux très basses pressions partielles de ces gaz dans l'atmosphère ($P_{CO_2} = 3.5 \times 10^{-5}$ MPa et $P_{CH_4} = 1.7 \times 10^{-7}$ MPa), sa température est suffisamment basse pour permettre le phénomène d'auto-préservation des clathrates observé sous le point de fusion de la glace (Sloan et Koh, 2008 ; Circone *et al.*, 2003). Ainsi, une partie importante du contenu en $CO_2$ ou $CH_4$ des échantillons peut être préservée durant le temps nécessaire au chargement en cryostat ou cellule à enclumes (Oancea *et al.*, 2012 ; Bollengier *et al.*, 2013).

Le protocole de synthèse usuel appliqué durant la thèse fut le suivant. 1. L'autoclave est rempli de 6 à 10 mL d'eau de qualité chromatographique (eau LiChrosolv®, Merck Chemicals). 2. L'autoclave est pressurisé en $CO_2$ ou $CH_4$ à température ambiante, vers 5 MPa pour le $CO_2$ (la transition liquide − vapeur du $CO_2$ a lieu vers 5.5 MPa à 293 K (Lide, 2004)) ou 20 MPa pour le $CH_4$ ; les gaz utilisés sont de grade N45 (Air Liquide) avec moins de 50 ppm d'impuretés. 3. L'autoclave est ensuite refroidi sur quelques heures à 263 K pour permettre la nucléation des clathrates, puis réchauffé au-dessus du point de fusion de la glace Ih (à un maximum de 280 K pour le $CO_2$) pour ne laisser à ce stade que les clathrates comme seule phase solide dans l'autoclave. Ce cycle en température peut éventuellement être répété. Depuis la pressurisation et durant cette étape, un agitateur magnétique favorise la solubilisation du gaz et l'homogénéisation de la phase aqueuse. 4. L'autoclave est refroidi à une température égale ou inférieure à 255 K dans la chambre froide. Depuis la pressurisation, la durée totale du processus de synthèse est d'un à deux jours. Avant ouverture, la pression dans l'autoclave est habituellement inférieure à 2 MPa pour le $CO_2$. 5. L'autoclave est alors dépressurisé et ouvert dans la chambre froide, et l'échantillon prélevé est broyé dans un mortier en agate en une fine poudre (d $\leq$ 100 microns) pour être chargé dans la cellule à enclumes préalablement refroidie. 6. Afin d'éviter la perte de gaz tant que l'étanchéité de la zone échantillon n'est pas assurée, la cellule est fermée par vis et maintenue à environ 100 K au-dessus d'un bain d'azote durant la montée initiale de la pression membrane.

### Expériences de dissociation

La baisse de pression dans l'autoclave durant le processus de synthèse jusqu'à des conditions hors du champ de stabilité des phases solide et liquide du $CO_2$ et du $CH_4$ témoigne de la formation des clathrates. Lors de l'extraction après ouverture de l'autoclave, le caractère "explosif" de l'échantillon (crépitements, pétillements entre

les doigts ou sous la langue pour le $CO_2$) témoigne également de sa nature. Au-delà de cette caractérisation qualitative, une quantification précise de la teneur en gaz des échantillons synthétisés est nécessaire, soit pour caractériser les échantillons qui seront observés tels quels (Oancea *et al.*, 2012), soit pour contraindre la dimension composition lors de l'exploration des diagrammes de phase (Bollengier *et al.*, 2013 ; Bezacier *et al.*, 2014). En première approche, il fut tenté de quantifier le gain de masse de l'échantillon entre le début (avant pressurisation) et la fin (après dépressurisation) de la synthèse. Cependant, la masse élevée de l'autoclave ($> 3$ kg) en comparaison de celle beaucoup plus modeste des échantillons ($\sim 10$ g) n'a pas permis de mesure précise. Pour contourner ce problème, il a été tenté à plusieurs reprises, sans succès, de récupérer la totalité de l'échantillon formé dans l'autoclave. Deux protocoles de mesure de perte de masse par dissociation ont alors été mis en place afin d'estimer la composition des échantillons non pas à la fin de la synthèse mais après extraction de l'autoclave et préparation pour les chargements. Cette approche suit le principe des expériences de dissociation relatées par Circone *et al.* (2003) : un échantillon clathraté est réchauffé graduellement afin d'entraîner sa dissociation ; la quantité de gaz dégagée par l'échantillon par rapport à la masse totale de celui-ci permet d'estimer sa teneur moyenne en gaz (son nombre d'hydratation) en ignorant la présence éventuelle de glace d'eau dans l'échantillon (sous-estimation du nombre d'hydratation du clathrate).

Le premier protocole fut mis en place avant l'installation d'une balance de précision dans la chambre froide. Pour ces expériences, l'échantillon devait donc être isolé afin de limiter autant que possible son réchauffement (sa dissociation) durant le transport de la chambre froide à la balance Toledo dans une pièce voisine ; le récipient devait être le plus léger possible pour profiter de la précision de la balance (max. 31 g, échantillon compris), suffisamment isolant pour parer aux problèmes de condensation de l'eau atmosphérique rencontrés lors de premiers essais, mais non étanche afin de permettre l'évacuation du gaz libéré. Pour répondre à ces contraintes, il fut choisi un récipient en plastique isolé dans une enceinte en polystyrène et fermé par un bouchon en mousse recouvert d'un couvercle rigide. Une photo du système est présentée en figure 2.14, page 98. Le protocole pour ces expériences de dissociation fut le suivant. 1. Après dépressurisation, une partie de l'échantillon est extraite de l'autoclave. L'échantillon ainsi récupéré est composé de grains d'un diamètre moyen de un à quelques millimètres. 2. Pour la deuxième moitié des expériences (celles communes avec le second protocole), l'échantillon est broyé de la même façon qu'avant chargement en cellule à enclumes ($d \leq 100$ microns) afin de déterminer si cette étape particulière est responsable d'une diminution sensible de la teneur en gaz globale des échantillons. 3. L'échantillon est chargé dans le récipient préalablement refroidi dans la chambre froide. 4. L'échantillon est transféré le plus rapidement possible vers la balance de précision ; quelques dizaines de secondes sont nécessaires entre l'ouverture de la chambre froide et le début de la pesée. 5. L'échantillon est laissé au repos sur la balance. Le réchauffement du récipient de la température de la chambre froide ($T \leq 255$ K) vers la température de la pièce ($T = 293$ K) permet une dissociation progressive sur une dizaine à quelques dizaines de minutes selon la granulométrie de l'échantillon.

**Figure 2.14** – Récipient utilisé lors des expériences de dissociation des échantillons clathrates, avec l'enceinte en polystyrène (haut, gauche), le récipient en plastique (haut, droite), la mousse de fermeture (bas, gauche) et le couvercle (bas, droite).

L'installation de la balance Sartorius dans la chambre froide permit un second protocole plus simple, la masse de l'échantillon pouvant être mesurée sans précaution particulière sans risque de dissociation avant le début des mesures. 1. Après dépressurisation, une partie de l'échantillon est extraite de l'autoclave. 2. L'échantillon subit le même processus de broyage qu'avant un chargement en cellule (d $\leq$ 100 microns). 3. L'échantillon est chargé dans un récipient en verre fermé à l'aide de Parafilm®M. L'ensemble est pesé dans la chambre froide. 4. L'échantillon est laissé s'équilibrer à température ambiante hors de la chambre froide. Une fois l'ensemble de l'échantillon fondu, le récipient contenant l'eau est de nouveau pesé. 5. Après séchage, le récipient vide et le parafilm sont pesés afin de déduire les masses initiale et finale de l'échantillon.

Pour chaque expérience de dissociation effectuée, les conditions de synthèse (la masse de $H_2O$ et la pression initiale en $CO_2$ à 293 K) et la granulométrie des échantillons sont récapitulées dans le tableau 2.2, page 99.

| Expérience | $V_{H_2O}$ (mL) | $P_{CO_2}$ (MPa) | Grains (mm) | $m_{init}$ (g) | $m_{fin}$ (g) | $n_{CO_2}/n_{tot}$ (mol/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1[a] | 10 | 5.0 | 1-5 | 3.505 | 2.945 | $7.2 \times 10^{-2}$ |
| 2[a] | 10 | 5.0 | 1-5 | 2.648 | 2.139 | $8.9 \times 10^{-2}$ |
| 3[a] | 10 | 5.0 | 1-5 | 2.528 | 1.959 | $10.6 \times 10^{-2}$ |
| 4[a] | 10 | 5.0 | ≤0.1 | 0.733 | 0.616 | $7.2 \times 10^{-2}$ |
| 4[b] | | | | 0.363 | 0.296 | $8.5 \times 10^{-2}$ |
| 5[a] | 10 | 5.0 | ≤0.1 | 1.582 | 1.361 | $6.2 \times 10^{-2}$ |
| 5[b] | | | | 0.486 | 0.391 | $9.0 \times 10^{-2}$ |
| 6[a] | 6 | 5.0 | ≤0.1 | 2.523 | 2.172 | $6.2 \times 10^{-2}$ |
| 6[b] | | | | 0.500 | 0.393 | $10.0 \times 10^{-2}$ |

**Tableau 2.2** – Paramètres et résultats des expériences de quantification par perte de masse de la composition des échantillons de clathrates sI de $CO_2$. (a) Résultats issus du premier protocole. (b) Résultats issus du second protocole (Oancea *et al.*, 2012).

### Composition des échantillons

Les résultats des six expériences de dissociation obtenus selon le premier protocole sont présentés en figure 2.15, page 100. Pour chaque expérience est représentée en fonction du temps l'évolution de la masse de l'échantillon (déduction faite de la masse du récipient). Le temps $t_0$ correspond au moment de l'ouverture de l'autoclave, après la dépressurisation ; l'absence de données au début de chaque profil correspond au temps nécessaire à l'extraction et la préparation de l'échantillon et à son transfert jusqu'à la balance. Pour les expériences 1 à 3, les points manquants au milieu des profils correspondent à des arrêts dans le relevé manuscrit de la masse. À partir de l'expérience 4, une interface de contrôle de la balance programmée par Manuel Giraud a permis un suivi automatisé, continu et régulier, de la masse de l'échantillon ; les trous dans les profils correspondent aux pesées de masses étalon effectuées afin d'assurer l'absence de déviation de la balance (données supprimées des profils présentés). Pour la dernière expérience, $t_0$ n'est pas connu et le manque de données est dû à un arrêt de l'ordinateur. Sur chaque profil, la masse du récipient a été déduite de la masse totale (la masse reportée est la masse de l'échantillon seul). Pour chaque expérience, la masse initiale de l'échantillon est la première masse apparaissant sur chaque profil. La fin de la dissociation correspond à la stabilisation de la masse de l'échantillon. La masse finale est relevée sur ce plateau, à t = 3000 s pour les profils (a) à (c), et à t = 2000 s pour les profils (d) à (f) ; cette masse correspond à la quantité de $H_2O$ formant l'échantillon initial, et la différence entre la masse initiale et la masse finale est considérée comme la masse de $CO_2$ perdue. Les valeurs relevées pour chaque échantillon sont reportées dans le tableau 2.2, page 99, et comparées aux résultats obtenus par le second protocole (données issues de Oancea *et al.*, 2012 ; les nombres d'hydratation de la publication ont été convertis en quantités molaires de $CO_2$ par rapport à l'échantillon total).

Des biais propres à chaque méthode peuvent expliquer les différences entre les résultats obtenus. Concernant le premier protocole, la dissociation de l'échantillon

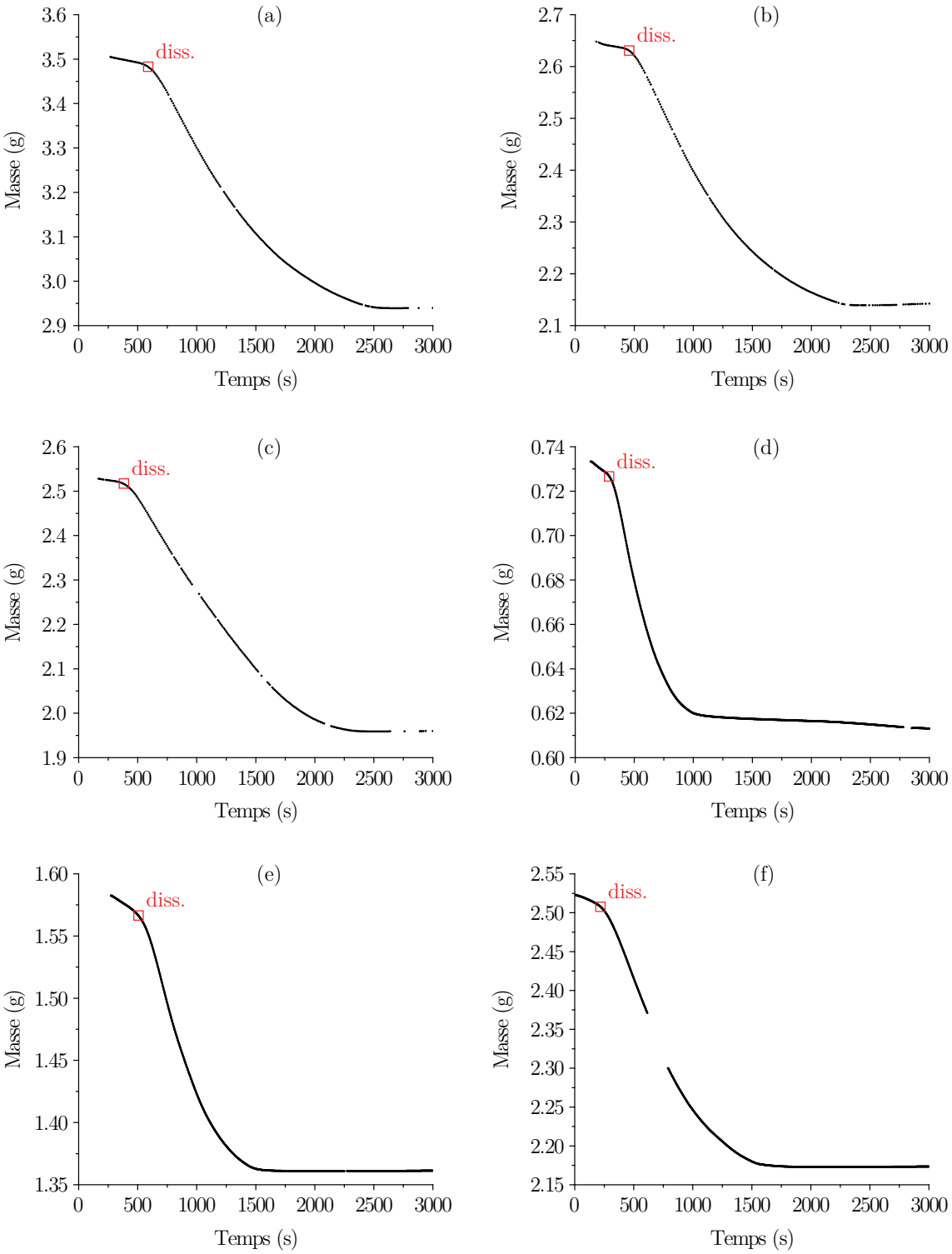



**Figure 2.15** – Résultats des expériences de perte de masse destinées à estimer la teneur en gaz d'échantillons $H_2O - CO_2$ (expériences correspondant au premier protocole, voir texte). Les labels (a) à (f) se réfèrent aux échantillons 1ª à 6ª, respectivement (voir tableau 2.2, page 99). Sur chaque profil, le début de la dissociation est reporté en rouge.

pourrait avoir débuté avant le début de la pesée. Cependant, le dispositif utilisé semble avoir protéger efficacement l'échantillon lors du transport entre la chambre froide et la salle de pesée. En effet, des mesures complémentaires de perte de masse en chambre froide ont montré ultérieurement qu'après broyage, les échantillons laissés dans la chambre froide perdaient environ 1 % de leur masse en 5 minutes. En début de pesée, les pertes de masse des échantillons de granulométries comparables ($d \leq 100$ microns), ramenée à 5 minutes, sont de 1.6, 1.2, et 0.8 % pour les échantillons (d), (e) et (f), respectivement. Sur les profils, ces taux correspondent aux pentes des deux à trois premières minutes de mesure, avant l'accélération caractéristique du début de la dissociation rapide. Ces valeurs suggèrent que le dispositif offre un environnement aussi favorable que la chambre froide pour la conservation des clathrates pendant ces toutes premières minutes. Les données issues du premier protocole pourraient également être affectées par la condensation d'eau atmosphérique sur l'échantillon hors de la chambre froide. Ceci contribuerait à diminuer le taux de perte de masse (en cachant une plus forte dissociation dans les premières minutes) et à augmenter la masse totale de l'échantillon relevée à la fin de la dissociation. Aucune quantification de cet effet ne peut être offerte aujourd'hui ; cependant, au vu du faible volume du récipient contenant l'échantillon, des protections en place pour éviter les contacts entre l'échantillon et l'atmosphère, et de la légère surpression dans le récipient que la dissociation du clathrate doit entraîner, cette contribution n'est pas attendue importante. Dans les deux cas, une dissociation précoce ou un dépôt de givre sur l'échantillon à tout moment des expériences contribuent à diminuer la quantité de $CO_2$ perdue observée ou à augmenter la quantité d'eau de l'échantillon. Les mesures issues du premier protocole permettent donc d'estimer la fraction minimale de $CO_2$ contenue dans les échantillons. Le second protocole offre l'avantage de permettre une mesure des masses directement dans la chambre froide. Il fut veillé au moment des pesées effectuées après la dissociation à l'absence de condensation extérieure pouvant augmenter la masse finale de l'échantillon. Cependant, il ne peut être exclu qu'une partie de l'eau liquide formée lors de la fonte de l'échantillon se soit évaporée (dans le récipient en verre lui-même, ou dans l'atmosphère si l'étanchéité assurée par le film plastique n'était pas parfaite). Ce biais contribuerait à diminuer la masse finale relevée. Les mesures issues de ce second protocole peuvent donc être considérées comme les quantités maximales de $CO_2$ contenues dans les échantillons.

À partir des seuls échantillons de faible granulométrie, la composition des échantillons régulièrement chargés en cellule à enclumes peut être estimée à $8.1 \pm 1.9$ % molaires de $CO_2$. Une valeur de $8 \pm 1.5$ % molaires (obtenue avant l'exploitation totale des présentes données) fut retenue pour la publication (Bollengier *et al.*, 2013).

### 2.3.4 Préparation des solutions aqueuses de $MgSO_4$

#### Préparation de la solution-mère

Afin de mener à bien les expériences dans le système $H_2O - MgSO_4$, il était nécessaire d'avoir à disposition une série de solutions à des concentrations inférieures ou égales à 4 % molaires ($\sim 22$ % en masse). Cependant, la dépendance à l'hygromé-

trie de la stabilité des sulfates de magnésium hydratés a compliqué notablement la préparation des solutions. La composition exacte de la poudre de sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot xH_2O$) à disposition au laboratoire n'étant pas connue, il n'était pas possible de préparer des solutions de concentrations voulues par mesure de masse. Il fut tenté en première approche de produire du sulfate de magnésium anhydre par chauffage des hydrates disponibles au-delà de 600 K (Ruiz-Agudo *et al.*, 2007). Cependant, aucune méthode fiable ne fut trouvée pour mesurer les masses de poudre anhydre ainsi produites en écartant tout risque de réhydratation au contact de l'air ou pour parer à l'évaporation de l'eau portée au contact d'un récipient ou d'un échantillon à plusieurs centaines de degrés. Les solutions produites lors de ces premiers essais présentaient des conductivités déviant d'au moins 20 % par rapport aux conductivités attendues aux concentrations visées (données de conductivité d'après Tomšič *et al.*, 2002).

Il fut donc choisi de réaliser une solution-mère aussi concentrée que possible en tirant parti des équilibres de phase dans le système $H_2O - MgSO_4$. À 0.1 MPa, entre 292 et 294 K, le liquidus de l'epsomite se situe entre 25 et 26 % en masse ($\sim$ 5 % molaires), une concentration au-delà de celles requises pour nos expériences. La solution fut préparée en suivant le protocole suivant. 1. Dans un bécher de 250 mL, du sulfate de magnésium hydraté $MgSO_4 \cdot xH_2O$ fut incorporé progressivement à 150 mL d'eau distillée mélangée par agitateur. La solution fut considérée saturée lorsqu'après 30 minutes d'agitation du sulfate de magnésium était encore observé en suspension. 2. Afin d'obtenir une solution en équilibre avec des macrocristaux, la solution fut soumise à plusieurs cycles en température. La solution fut chauffée une première fois à 350 K afin de permettre la dissolution de tous les microcristaux en suspension. 3. La solution est ensuite laissée à refroidir à température ambiante afin de permettre la cristallisation d'epsomite à partir de la solution froide sursaturée. 4. La solution a ensuite été soumise sur plusieurs jours à quelques cycles de chauffage à 320 K et refroidissement à température ambiante. À la fin des cycles en température, la solution dans le bécher est prisonnière entre un amas de cristaux d'epsomite à la base (l'epsomite étant plus dense que la solution saturée) et une croûte de cristaux d'epsomite au sommet (maintenue par adhésion aux bords du bécher). Une vue de la solution à la fin de ces cycles est présentée en figure 2.16, page 103. 5. Lors d'une agitation manuelle, les troubles apparaissant dans la partie inférieure de la solution témoignent d'une concentration non homogène. La solution du bécher fut donc prélevée à l'aide d'une pipette, filtrée, et homogénéisée dans une fiole en verre de 100 mL. Quelques macrocristaux prélevés dans le bécher sont également placés dans la fiole. 6. La solution est conservée une semaine en salle climatisée à $292 \pm 1$ K et agitée manuellement chaque jour. À la fin de cette période, la présence des cristaux d'epsomite au fond de la solution atteste de sa saturation (figure 2.16, page 103). 7. La solution est finalement transvasée dans une fiole sans les cristaux.

### Densité de la solution-mère

Le titrage de la solution-mère fut réalisé par spectroscopie d'émission atomique. Pour obtenir des analyses fiables dans la gamme de linéarité du spectromètre ICP-

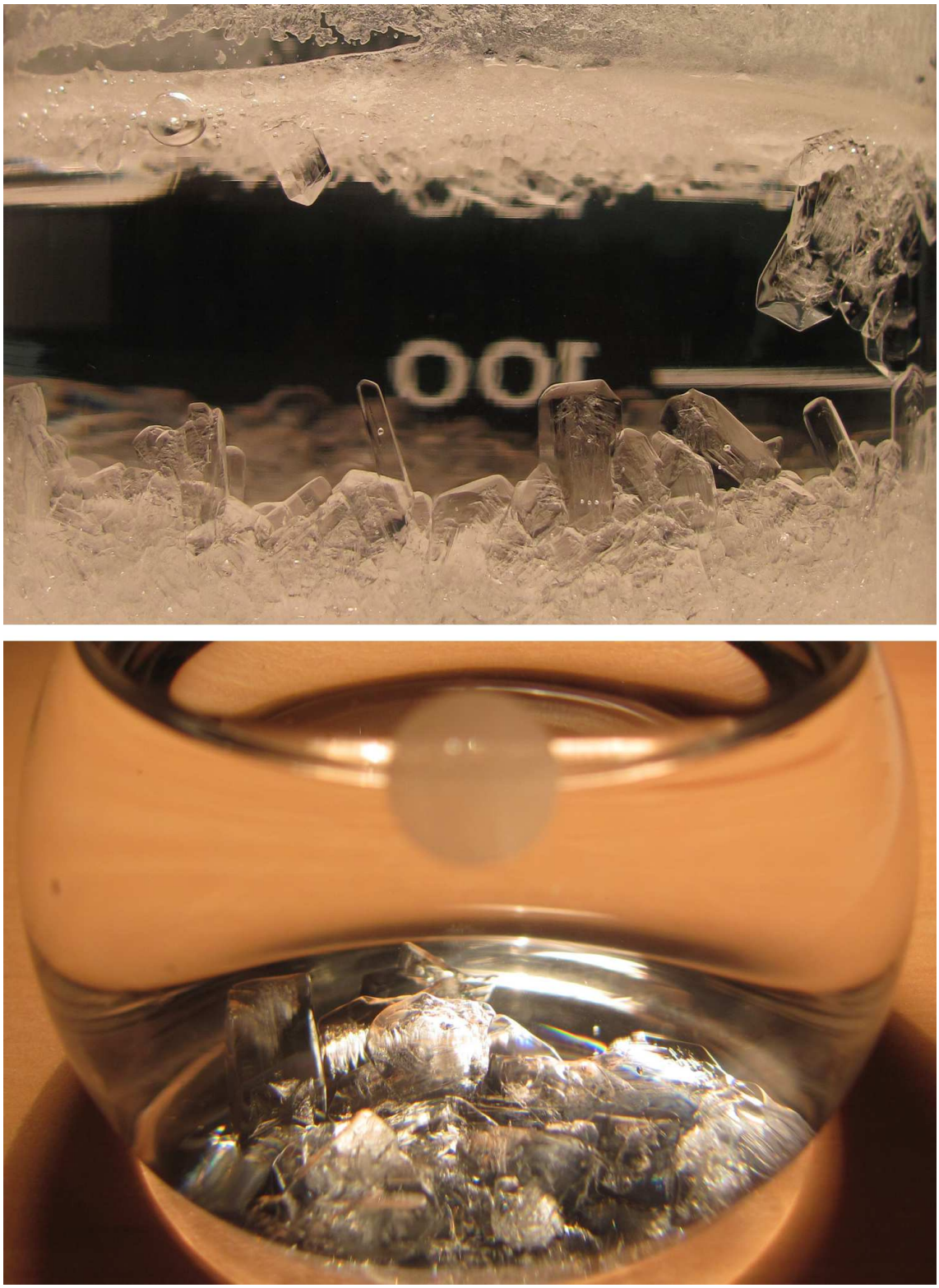


**Figure 2.16** – Préparation de la solution mère $H_2O - MgSO_4$ saturée à 293 K. (a) Solution obtenue après plusieurs cycles en température (haut), et (b) solution filtrée en équilibre avec des cristaux d'epsomite à 293 K (bas).

AES, les concentrations des solutions analysées doivent idéalement s'échelonner entre 0.5 et 1 mg.L$^{-1}$. Une mesure de la densité de la solution a donc été effectuée afin de convertir les concentrations massiques (g.kg$^{-1}$) des diagrammes de phase en concentrations volumiques (g.L$^{-1}$) afin de pouvoir réaliser la dilution adéquate. La mesure de densité fut réalisée suivant le protocole ci-après. 1. Un flacon d'eau distillée et la fiole contenant la solution-mère à titrer sont placés quelques dizaines de minutes à l'avance dans la salle de pesée climatisée à $292 \pm 1$ K. 2. Le flacon d'eau distillée est placé sur la balance Mettler Toledo AB 135-S. À l'aide d'une pipette automatique réglée pour prélever un volume de 5 mL, l'eau distillée est prélevée puis relâchée dans le flacon à trente reprises. La masse du flacon est relevée dès la balance stabilisée, avant, pendant et après le prélèvement. 3. Une dizaine de mL de la solution saturée sont versés dans un second flacon, et la même procédure de pesée est répétée à trente reprises sur la solution aqueuse.

Suivant cette méthode, la différence de masse moyenne du flacon d'eau distillée avant et pendant chaque pesée est de 5.0078 g (min. 4.9939 g, max. 5.0218 g, écart-type $7.56 \times 10^{-3}$ g). L'écart moyen pour la solution saturée est de 6.3845 g (min. 6.3563 g, max. 6.4084 g, écart-type $1.35 \times 10^{-2}$ g). À partir de ces valeurs, la densité de la solution saturée peut être estimée à 1.2749. En considérant pour l'eau distillée une masse volumique de 998.4073 g.L$^{-1}$ à $292 \pm 1$ K (valeur pour la *Standard Mean Ocean Water*, d'après Lide, 2004), la masse volumique de la solution saturée est de 1.2729 g.L$^{-1}$. En partant de l'hypothèse de composition issue du diagramme de phase (concentration de 25.5 % en masse pour la solution saturée), un litre de solution saturée contient donc 324.59 g de $MgSO_4$, ou 65.54 g d'ions $Mg^{2+}$. La solution mère a donc été diluée 100000 fois avant analyse par émission atomique.

### Titrage de la solution-mère

Toutes les dilutions nécessaires ont été réalisées avec une solution à 1 % de $HNO_3$, procédure standard permettant d'assurer un maintien en solution optimal des ions à analyser. La dilution de la solution-mère saturée a été réalisée en cascade. Une solution-fille 1 a été réalisée par dilution d'un facteur 200 de la solution-mère saturée (0.5 mL de solution-mère dans une fiole de 100 mL). Cette solution-fille 1 a ensuite été diluée par un facteur 500 (0.2 mL dans une fiole de 100 mL), de façons indépendantes à deux reprises afin de donner deux solutions-filles jumelles 2a et 2b. La réalisation de deux solutions-filles 2 a été motivée par la volonté d'estimer l'erreur liée à l'opération de dilution. Pour le titrage des ions $Mg^{2+}$, deux solutions étalons étaient à disposition : une solution multi-élémentaire à 0.2 mg.L$^{-1}$ d'ions $Mg^{2+}$ et une solution mono-élémentaire à 1 g.L$^{-1}$. La solution multi-élémentaire, de concentration d'origine adéquate, a été utilisée en l'état. Trois solutions étalons furent réalisées en diluant en cascade la solution mono-élémentaire par des facteurs 1000, 2000, et 5000 : une première solution fille à 100 mg.L$^{-1}$ (5 mL dans une fiole de 50 mL) fut diluée 100, 200 et 500 fois (respectivement 1 mL, 0.5 mL et 0.2 mL dans trois fioles de 100 mL). Afin d'offrir une approche complémentaire, une titration par ajouts dosés fut également adoptée. Deux solutions furent réalisées en diluant, dans deux fioles de 100 mL, 0.2 mL de la solution-fille 1 + 0.2 mL ou + 0.5 mL de la

| Solution | Concentration $Mg^{2+}$ ($mg.L^{-1}$ ) |
|---|---|
| solution-fille 2a | $x$ (0.66 ?) |
| solution-fille 2b | $x$ (0.66 ?) |
| solution mono-élémentaire 0.2 | 0.2 |
| solution mono-élémentaire 0.5 | 0.5 |
| solution mono-élémentaire 1.0 | 1.0 |
| solution multi-élémentaire | 0.2 |
| ajout dosé 1 | $x + 0.2$ (0.86 ?) |
| ajout dosé 2 | $x + 0.5$ (1.16 ?) |

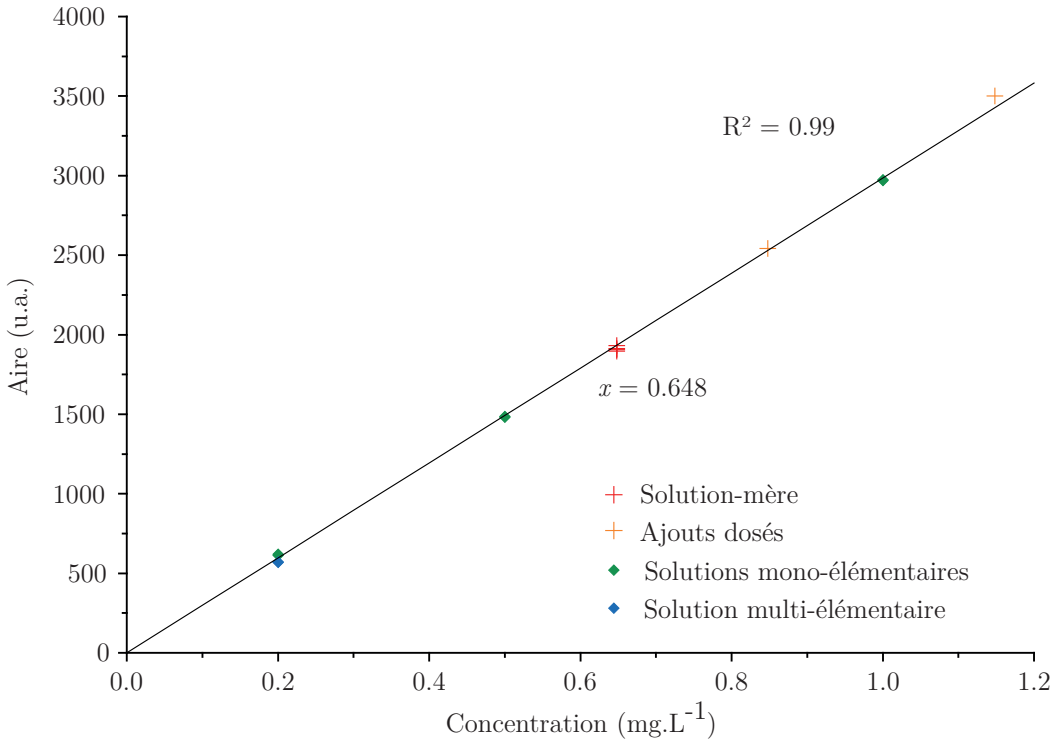
**Tableau 2.3** – Dénomination et teneur en ions $Mg^{2+}$ des solutions analysés pour la titration de la solution-mère $H_2O - MgSO_4$. L'objectif des analyses par spectroscopie d'émission atomique est de déterminer la concentration $x$ des solutions-filles estimée en première approche à l'aide des équilibres de phase dans le système $H_2O - MgSO_4$ (valeur entre parenthèse).

première solution-fille mono-élémentaire. La liste complète des solutions analysées (avec pour chacune sa concentration calculée ou supposée) est présentée dans le tableau 2.3, page 105.

Les paramètres pour l'analyse automatique des solutions furent les suivants. La torche plasma fut mise en chauffe quinze minutes avant le début des analyses. Le cycle d'analyses a débuté et s'est terminé par un rinçage du circuit avec la solution de routine à 1 % de $HNO_3$. L'analyse de chaque solution fut répétée trois fois. Entre chaque analyse, une purge de quarante secondes fut effectuée avec la solution à analyser. Durant les analyses, la température de la pièce est restée stable entre 292.5 et 293.0 K. À l'exception des solutions réalisées par ajouts dosés qui ne furent analysées que lors d'un seul cycle, les analyses de toutes les autres solutions ont été doublées sur deux cycles consécutifs. Le programme total a consisté en un cycle de seize analyses :

1. Blanc (solution $HNO_3$ à 1 %)
2. Solution mono-élémentaire 0.2
3. Solution mono-élémentaire 0.5
4. Solution mono-élémentaire 1.0
5. Solution-fille 2a
6. Solution-fille 2b
7. Solution multi-élémentaire
8. Blanc (solution $HNO_3$ à 1 %)
9. Solution mono-élémentaire 0.2
10. Solution mono-élémentaire 0.5
11. Solution mono-élémentaire 1.0
12. Solution-fille 2a
13. Solution-fille 2b
14. Solution multi-élémentaire
15. Ajout dosé 1
16. Ajout dosé 2

a. Titration de la solution-mère avec la bande {121} à 279.553 nm.




b. Titration de la solution-mère avec la bande {120} à 280.27 nm.

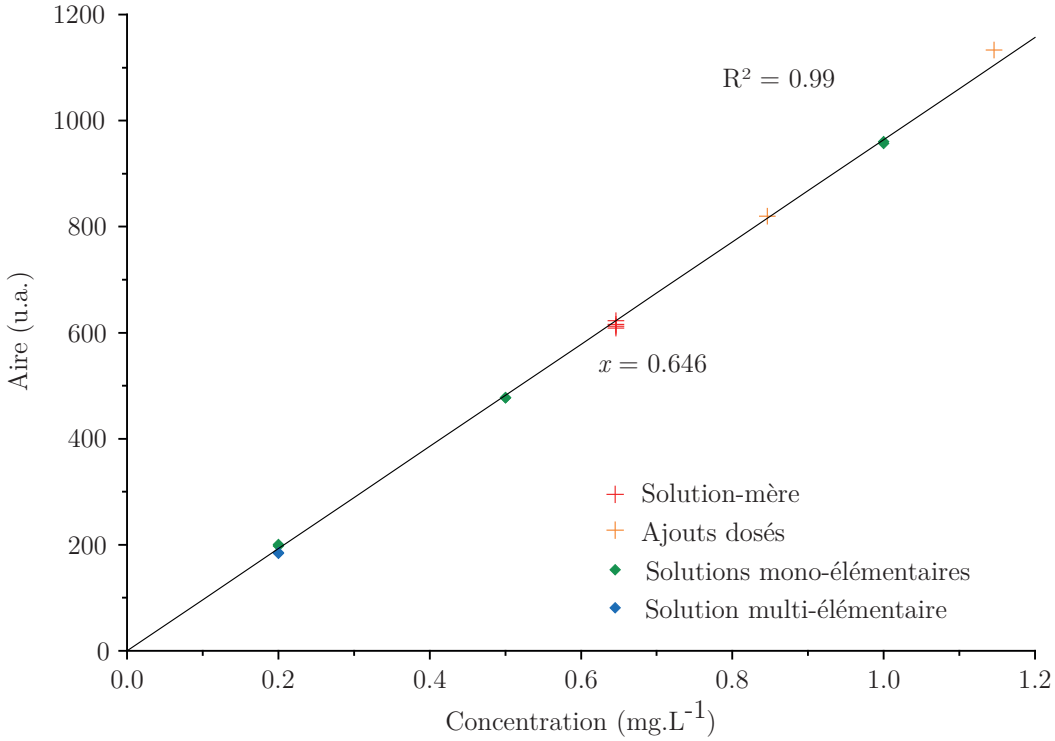



**Figure 2.17** – Titrage de la solution-mère par ICP-AES à l'aide des bandes {121} et {120} du magnésium. Les deux bandes utilisées pour le titrage des ions $Mg^{2+}$ suggèrent une concentration pour la solution-mère de 64.7 $g.L^{-1}$ (soit une solution à $\sim 25$ % en masse de $MgSO_4$).

Les analyses furent focalisées sur les deux bandes les plus intenses des ions $Mg^{2+}$ à 279.553 nm (bande {121}) et 280.27 nm (bande {120}). Les résultats obtenus, en coups par seconde sur des canaux définis en longueur d'onde, ont été modélisés sous OriginPro© 8 SR5 afin d'obtenir les aires de chacune des bandes pour chaque analyse. Il a ensuite été cherché la concentration inconnue $x$ satisfaisant au mieux les conditions suivantes : (1) dans la gamme de linéarité du spectromètre, la concentration des solutions est proportionnelle à l'intensité du signal observé, (2) pour une concentration nulle, le signal doit être nul, et (3) la seule inconnue $x$ doit permettre l'alignement de la solution-mère diluée et des ajouts dosés par rapport aux solutions étalons de concentrations connues. Les résultats de ces inversions sont présentés en figure 2.17, page 106. Les deux bandes utilisées permettent d'estimer la concentration de la solution-mère diluée à 0.647 $mg.L^{-1}$. D'après ces analyses, la solution-mère originale a donc une concentration de 25 % en masse de $MgSO_4$. Cette valeur est en bon accord avec celle de 25.5 % déduite par le diagramme de phase du système binaire $H_2O - MgSO_4$.

# Chapitre 3

# Approche thermodynamique

Le chapitre 3 est dédié à la description du modèle thermodynamique développé au LPG-Nantes pour décrire les systèmes aqueux aux conditions de pression, température et composition attendues dans les grands satellites de glace du système solaire. Un objectif parallèle de la thèse fut de contribuer au développement de ce modèle devant permettre à terme de modéliser les systèmes eau – gaz et eau – sel explorés expérimentalement. Au cours de la thèse, le modèle original de Mathieu Choukroun et Olivier Grasset pour le système $H_2O$ unaire a été étendu au système $H_2O - CO_2$ afin de pouvoir traiter à terme tout système eau – gaz (solubilité et phases clathrates). Ce chapitre expose les équations thermodynamiques au cœur du modèle, décrit son architecture et détaille ses paramètres. Dans la section 3.1, les équations fondamentales employées par le modèle sont formulées. La section 3.2 détaille l'architecture et les paramètres du modèle de référence. La section 3.3 expose enfin l'implémentation des gaz à partir de l'exemple du $CO_2$.

Le modèle de référence de ce chapitre est celui de Choukroun et Grasset (2007, 2010). Le développement des équations de ce modèle est notamment inspiré des ouvrages de Wood et Fraser (1977) et Barbey et Libourel (2003) et, dans une moindre mesure, de Ganguly (2008) et Patiño Douce (2011).

L'implémentation du $CO_2$ dans le modèle suit en grande partie l'étude de Bakker *et al.* (1996) pour la modélisation de la solubilité des gaz (loi de Henry) et des structures clathrate (modèle de van der Waals et Plaatteuw). Dans une moindre mesure, quelques références sont également faites au $CH_4$ dans l'optique d'une modélisation prochaine des clathrates mixtes de $CO_2 - CH_4$. Pour le clathrate de $CH_4$ ou le clathrate mixte à haute pression, les travaux de Lunine et Stevenson (1985), Bakker *et al.* (1996) et Bakker (1998) constituent des références.

Le modèle thermodynamique développé dans ce chapitre s'appuie sur l'expression du potentiel chimique de $H_2O$. Pour cette raison, il peut directement être étendu aux modèles d'interactions ioniques basés sur le coefficient osmotique de la solution. L'implémentation du modèle de Pitzer prévue pour le traitement des systèmes eau – sel n'a à ce jour pas encore été effectuée. Des éléments de ce développement sont présentés en perspective dans le chapitre 6.

# 3.1 Éléments de thermodynamique

## 3.1.1 Symboles

### Paramètres généraux du modèle

$R$ constante universelle des gaz parfaits (8.3144621 J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$)

$\alpha_P$ coefficient de dilatation thermique isobare (K$^{-1}$)
$\beta_T$ coefficient de compressibilité isotherme (Pa$^{-1}$)
$\gamma$ coefficient d'activité du constituant $i$ dans la phase $j$ (1)
$\mu_i^*$ potentiel chimique standard du constituant $i$ (J.mol$^{-1}$)
$\mu_i^j$ potentiel chimique du constituant $i$ dans la phase $j$ (J.mol$^{-1}$)

$a_i^j$ activité du constituant $i$ dans la phase $j$ (1)
$C_P$ capacité thermique isobare (J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$)
$G$ enthalpie libre (J.mol$^{-1}$)
$H$ enthalpie (J.mol$^{-1}$)
$m$ masse (g)
$M$ masse molaire (g.mol$^{-1}$)
$n$ quantité de matière (mol)
$P$ pression (Pa)
$S$ entropie (J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$)
$T$ température (K)
$V$ volume (m$^3$)
$x$ fraction molaire (1)

### Paramètres de l'implémentation des gaz et des phases clathrates

$k$ constante de Boltzmann ($1.38065 \times 10^{-23}$ J.K$^{-1}$)

$\gamma_{Mi}$ probabilité de remplissage par l'espèce $M$ d'une cavité de type $i$ (1)
$\delta$ paramètre du potentiel moléculaire (J)
$\epsilon$ paramètre de Kihara (J)
$\nu_i$ nombre de cavités de type $i$ par molécule d'eau du squelette (1)
$\sigma$ paramètre de Kihara (m)

$a$ distance d'interaction moléculaire (m)
$C_{Mi}$ constante de Langmuir de l'espèce $M$ dans une cavité de type $i$ (Pa$^{-1}$)
$f_M$ fugacité de l'espèce $M$ (Pa)
$H_{M,n}$ constante de Henry de l'espèce $M$ dans le solvant $n$ (Pa)
$r$ distance au centre de la cavité (m)
$R$ rayon de la cavité (m)
$v^\infty$ volume molaire partiel à dilution infinie (m$^3$.mol$^{-1}$)
$w$ potentiel moléculaire (J)
$Z$ nombre de coordination de la cavité (1)

### 3.1.2 Principe général de l'approche thermodynamique

Le modèle de Choukroun et Grasset (2007, 2010) autour duquel s'articule ce chapitre s'appuie sur une description du potentiel chimique du constituant $H_2O$. De la même façon qu'un objet en chute libre minimise son potentiel gravitationnel ou qu'une différence de potentiel électrique ou de température (potentiel thermique) est responsable d'un transfert électrique ou thermique, le potentiel chimique caractérise la propension à évoluer et le sens d'évolution d'un système chimique.

En prenant comme exemple un système chimique formé du seul constituant $H_2O$, l'équilibre thermodynamique de ce système correspond à une égalité en tout point du potentiel chimique. Cette propriété est particulièrement intéressante pour décrire les transitions de phase. La figure 3.1, page 111, illustre la coexistence d'une phase de glace et de la phase liquide lors d'une expérience en cellule à enclumes menée dans le système unaire $H_2O$. Lorsqu'une telle observation est conduite à l'équilibre, le potentiel chimique du constituant $H_2O$ est égal en tout point de l'échantillon, dans les deux phases en présence. Dans cette situation, une élévation de la température de l'échantillon entraînerait une fusion du cristal de glace. D'un point de

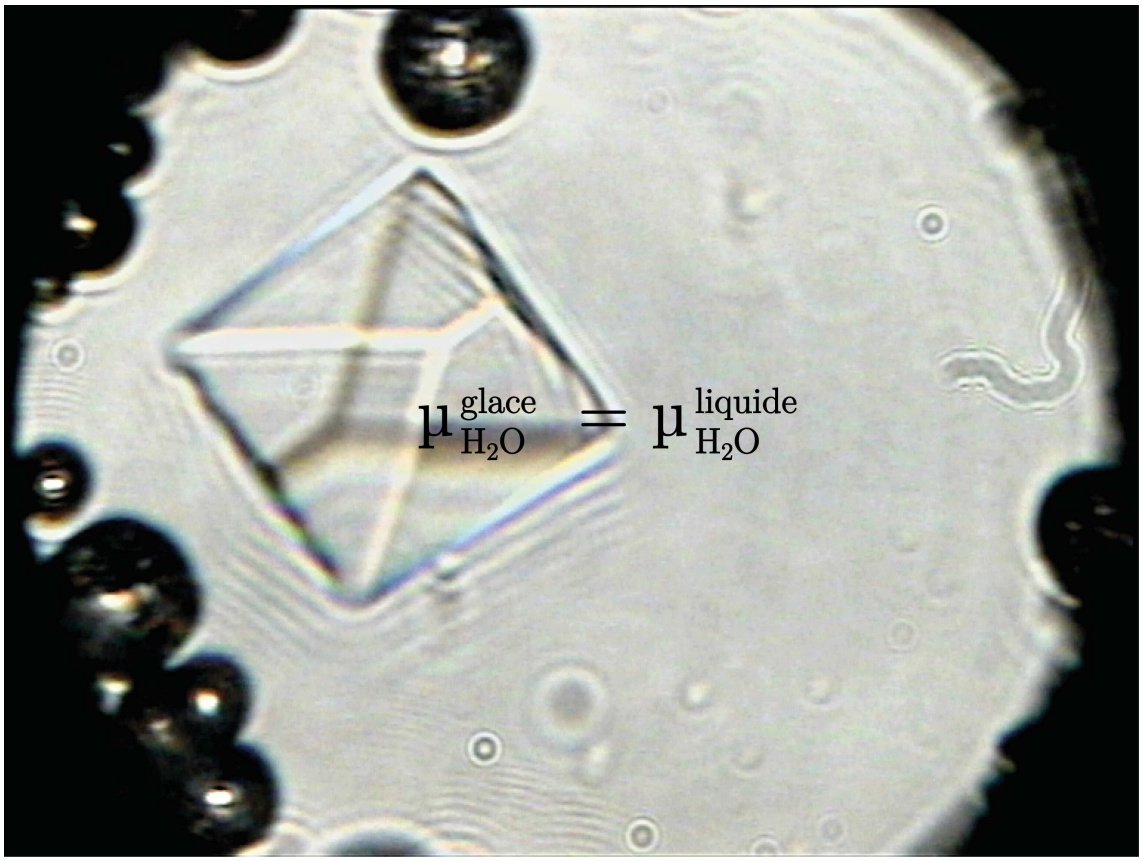



**Figure 3.1** – Équilibre entre un cristal de glace et de l'eau liquide observé au cours d'une expérience en cellule à enclumes de diamant dans le système unaire $H_2O$. Lorsque le système est à l'équilibre, le potentiel chimique du constituant $H_2O$ dans chacune des deux phases est identique. L'évolution du potentiel chimique de $H_2O$ dans chaque phase lors de la perturbation du système (e.g. une élévation de température) va définir l'évolution de la réaction (dans ce cas fonte du cristal).

vue thermodynamique, l'effet de la température n'est donc pas le même sur les potentiels chimiques de l'eau et de la phase de glace : le différentiel de potentiel résultant favoriserait la phase liquide (potentiel chimique de $H_2O$ inférieur dans la phase liquide). Ce différentiel conditionne l'évolution de la transition (fusion de la glace favorisée) ; à l'échelle individuelle de la molécule, une molécule d'eau pourra minimiser son potentiel chimique lors d'une élévation de température en passant de l'état solide à l'état liquide (aucune phase au potentiel chimique inférieur à la phase liquide n'existe dans le système à ces conditions).

La présence de plusieurs constituants dans un système complexifie ces raisonnements. Lorsque des transitions impliquant plusieurs constituants sont mises en jeu, le système global ne s'équilibre plus par la minimisation du potentiel d'un constituant entre deux phases mais par la minimisation de l'ensemble des potentiels chimiques de tous les constituants dans toutes les phases présentes. Cependant, quelle que soit sa complexité, tout système répond toujours à la même règle : à l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique d'un constituant est le même dans toutes les phases dans lesquelles il est présent. Lors de la fusion d'un hydrate de $CO_2$ en présence d'un fluide riche en eau (saturé en $CO_2$) et d'un fluide riche en $CO_2$ (saturé en eau), le potentiel chimique de $H_2O$ à l'équilibre est le même dans le fluide riche en eau, dans le fluide riche en $CO_2$ et dans l'hydrate. Ainsi, dans le cadre d'une chimie "riche en eau" telle que celle attendue dans les hydrosphères des satellites de glace, le seul calcul du potentiel chimique de $H_2O$ dans les différentes phases rencontrées permet de décrire tous les équilibres d'intérêt.

Le modèle de Choukroun et Grasset (2007, 2010) étant apte à calculer le potentiel chimique de $H_2O$ dans la phase liquide et les phases de glace dans le système unaire aux pressions et températures voulues, l'enjeu du présent chapitre est donc d'implémenter l'effet du $CO_2$ dissous sur le potentiel chimique dans ces différentes phases et de calculer le potentiel chimique de $H_2O$ dans l'hydrate de $CO_2$. Les raisonnements mis à œuvre ci-après sont valables pour toute composition de la solution aqueuse ou pour tout autre hydrate de gaz (autres systèmes eau $-$ gaz $-$ sel). La suite de cette section reprend les développements thermodynamiques amenant à la définition du potentiel chimique afin d'éclairer ces implémentations.

### 3.1.3 Système thermodynamique

En thermodynamique, un système est une portion définie de l'univers dont on suit l'évolution par rapport à l'environnement (le reste de l'univers, en interaction ou non avec ce système). Un système n'existe pas *a priori*, il est défini pour sa pertinence dans le cadre d'une étude donnée. Le système doit être suffisamment étendu pour comprendre les évolutions et transferts jugés importants pour le problème mais suffisamment restreint pour ne pas compliquer inutilement ce problème. En sciences de la Terre, le système correspond couramment à un objet dont on suit l'évolution (e.g. un assemblage minéralogique, une chambre magmatique...). Un système est dit isolé s'il n'échange ni matière ni énergie avec son environnement. Un système est dit fermé s'il n'échange que de l'énergie (pas de matière) avec son environnement. Au

cours des expériences à haute pression relatées dans cette thèse, le système correspond à la zone échantillon prisonnière des deux enclumes et du joint de confinement. En l'absence de réaction entre l'échantillon et le joint, cette zone échantillon constitue un système fermé sur lequel les effets de la pression et la température sont observés à composition fixe. Un système est dit ouvert s'il peut échanger matière et énergie avec son environnement. À travers l'étude et la modélisation de systèmes de compositions variées, l'objectif des expériences menées au cours de cette thèse est de contraindre le développement d'un modèle thermodynamique ayant à terme pour objectif de décrire les équilibres attendus dans les hydrosphères des satellites de glace. Couplé à un modèle d'évolution simulant les transferts d'énergie et de matière au sein de ces satellites, le modèle global résultant permettrait de décrire ces hydrosphères comme des systèmes ouverts au sein des satellites.

Un système thermodynamique est composé de phases, portions du système aux propriétés spécifiques, elles-mêmes formées de constituants. Cette étude est centrée sur la phase aqueuse et certaines phases cristallines formées par les constituants $H_2O$, $CO_2$ et $CH_4$. Le système est caractérisé par des variables d'état définissant ses propriétés. Dans le cadre général des Sciences de la Terre et dans celui plus particulier de cette étude, la température et la pression sont des variables centrales en raison de leur influence sur l'état de la matière et de leur variabilité au sein des objets étudiés. Laissé au repos, tout système tend vers l'équilibre, état particulier dont cette étude relève exclusivement. Dans un système à l'équilibre, la pression et la température sont constantes en tout point, les potentiels thermodynamiques sont minimisés et le potentiel chimique de chaque constituant est identique dans toutes les phases dans lesquelles il est présent. Les phases sont homogènes physiquement et chimiquement, impliquant que leurs propriétés sont identiques en tout point.

La notion d'équilibre porte des contraintes capitales dans l'approche expérimentale et à des conséquences également importantes dans l'interprétation des diagrammes de phases. Expérimentalement, l'état d'équilibre entre deux phases d'un système ne peut être assuré qu'à travers des observations de réversibilité. Ceci rend les expériences de laboratoire dépendantes des problèmes de cinétique et de métastabilité, plus particulièrement à basse température et pour la caractérisation d'équilibres ne mettant en jeu que des phases solides. Finalement, les diagrammes de phase ne décrivent pas la dimension cinétique des réactions. Leur exploitation pour la compréhension de phénomènes dynamiques à l'intérieur des corps planétaires n'est donc pertinente que si le processus dont il est question est suffisamment lent pour être considéré à l'équilibre.

Les potentiels thermodynamiques sont des grandeurs scalaires permettant de caractériser la direction d'évolution et le point d'équilibre d'un système. Tous dérivent de l'énergie interne, potentiel fondamental, et sont caractérisés par des variables d'état. Des potentiels thermodynamiques permettant de décrire l'évolution d'un système en fonction du flux de chaleur et du travail de forces, l'enthalpie libre est le seul à avoir pour variables naturelles la pression et la température. C'est donc le potentiel fondamental derrière tous les développements adoptés dans cette étude et présentés dans la suite de ce chapitre.

### 3.1.4 Enthalpie libre

L'enthalpie $H$ est l'énergie totale du système. L'enthalpie comprend l'énergie interne du système et l'énergie nécessaire au système pour occuper son volume à une pression donnée :

$$H = U + P.V \tag{3.1}$$

avec $U$ l'énergie interne du système et $V$ le volume occupé par le système à sa pression $P$. Pression et volume étant des variables conjuguées, l'enthalpie conserve la dimension d'énergie de l'énergie interne. L'enthalpie libre $G$ représente l'énergie disponible du système. À toute température non nulle, une partie de l'énergie totale du système (l'enthalpie) a été mobilisée pour lui conférer son état thermique (au travers des capacités thermiques) et permettre les transitions de phase (au travers des enthalpies de transition) :

$$G = H - T.S \tag{3.2}$$

avec $H$ l'enthalpie, $T$ la température et $S$ l'entropie. Température et entropie étant des variables conjuguées, l'enthalpie libre conserve la dimension d'énergie de l'enthalpie. En prenant en compte pression, volume, température et entropie, l'enthalpie libre permet une prédiction directe du sens d'une réaction chimique ou transition de phase : un système tendant toujours à minimiser son énergie potentielle et maximiser son entropie, l'enthalpie libre a donc une valeur minimale lorsque le système atteint l'équilibre.

Le calcul de l'enthalpie libre à une pression et une température quelconques fait appel aux valeurs de l'enthalpie et de l'entropie aux mêmes conditions. À toutes pression et température, l'expression de l'enthalpie libre peut donc être formalisée comme suit :

$$G(P,T) = H(P,T) - T.S(P,T) \tag{3.3}$$

En pratique, les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie nécessaires à la détermination de l'enthalpie libre sont calculées à partir de valeurs standards définies à des conditions de pression et température de référence ($P_0$ et $T_0$, respectivement). Ces valeurs doivent donc être calculées aux conditions du système. À toutes pression et température, l'enthalpie peut être exprimée en fonction de l'enthalpie standard en intégrant sa variation entre les conditions de référence ($P_0$, $T_0$) et les conditions voulues ($P$, $T$) grâce aux valeurs de ses dérivées partielles en pression à entropie constante et en température à pression constante (relations de Maxwell) :

$$H(P,T) = H(P_0,T_0) + \int_{P_0}^{P} \left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_S .dP + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P .dT \tag{3.4a}$$

$$\left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_S = C_P \tag{3.4b}$$

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P = V \tag{3.4c}$$

où les dérivées partielles introduisent la capacité thermique isobare $C_P$ et le volume $V$. De façon analogue, l'entropie peut être calculée à toutes pression et température à partir de sa valeur aux conditions standards et de ses dérivées partielles en pression (à température constante) et température (à pression constante) :

$$S(P,T) = S(P_0,T_0) + \int_{P_0}^{P} \left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_T .dP + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P .dT \tag{3.5a}$$

$$\left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_T = -V.\alpha_P \tag{3.5b}$$

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{3.5c}$$

où les dérivées partielles introduisent le volume $V$, le coefficient de dilatation thermique isobare $\alpha_P$ et la capacité thermique isobare $C_P$.

Dans le cadre de cette étude, la variation entre les coefficients de dilatation thermique mise en jeu au cours des réactions est négligée. L'effet de la pression sur l'entropie n'est donc pas prise en compte. Avec les équations 3.4 et 3.5, l'enthalpie libre à toutes pression et température peut donc être exprimée :

$$\begin{aligned} G(P,T) = H(P_0,T_0) &+ \int_{P_0}^{P} V.dP + \int_{T_0}^{T} C_P.dT \\ &- T.\left(S(P_0,T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{T}.dT\right) \end{aligned} \tag{3.6}$$

L'énergie interne d'un système dont dépend l'enthalpie n'est pas déterminée de façon absolue. En pratique, la valeur de l'enthalpie libre n'est donc pas connue. Ceci n'empêche cependant pas de déterminer l'état d'un système, puisque les seules variations de l'enthalpie libre sont suffisantes pour déterminer le sens d'une réaction. Un système tendant toujours à minimiser son enthalpie libre, la phase ou l'assemblage de phases présentant la plus faible enthalpie libre sera privilégié(e). L'enthalpie et l'entropie étant des variables extensives, proportionnelles à la quantité de matière, l'enthalpie libre d'un système est la résultante des contributions additives de l'enthalpie et de l'entropie de chaque phase du système. Dans un système fermé, la variation d'enthalpie libre induite par une réaction entre des produits et des réactifs peut donc être formulée comme suit :

$$\Delta G(P,T) = \Delta H(P,T) - T.\Delta S(P,T) \tag{3.7}$$

l'opérateur $\Delta$ exprimant, pour chacun des termes décrits précédemment, la différence entre la somme des produits et la somme des réactifs. Une réaction est à l'équilibre entre deux phases (ou deux assemblages de phases) lorsque ces deux phases (assemblages de phases) sont également favorables pour le système, autrement dit, lorsque la variation d'enthalpie libre induite par la réaction mise en jeu est nulle.

### 3.1.5 Potentiel chimique

De même que l'enthalpie libre décrit le potentiel énergétique du système dans son ensemble, le potentiel chimique $\mu_i^n$ décrit le potentiel énergétique de chaque constituant $i$ dans chaque phase $n$ du système. Lorsque le système est à l'équilibre, le potentiel chimique de chaque constituant est égal dans toutes les phases. Dans un système comprenant plusieurs constituants, l'enthalpie libre totale du système résulte de la somme des contributions individuelles de chaque constituant, proportionnellement à leur quantité :

$$G(P,T) = \sum_j \sum_i n_i^j . \mu_i^j \tag{3.8}$$

avec $n$ la quantité de matière et $\mu$ le potentiel chimique de chaque constituant $i$ dans chaque phase $j$.

Dans la lignée de l'approche de Choukroun et Grasset (2007, 2010), le cadre de cette étude permet de simplifier considérablement les calculs d'équilibre. En effet, les principales phases attendues dans les hydrosphères des satellites de glace sont celles formées (en partie) par le constituant dominant $H_2O$ aux conditions variables de pression et température impliquées : l'eau sous forme liquide, ses différentes phases de glace, et les structures clathrates. Toutes ces phases peuvent être décrites dans le système unaire $H_2O$, l'effet des autres constituants éventuellement présents dans le système pouvant être pris en compte dans un second temps par l'intermédiaire de l'activité. Dans le système unaire, l'expression 3.8 peut être normalisée en quantité de matière, puisque le constituant $H_2O$ représente la totalité du système et que toute transition de phase implique la même quantité de constituant du côté des réactifs comme de celui des produits. Avec les expressions 3.8, 3.7 et 3.6, la différence de potentiel chimique molaire induite par toute transition ou réaction dans le système unaire $H_2O$ peut être formulée telle que :

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\mathrm{H_2O}}(P,T) = \Delta H(P_0,T_0) + \int_{P_0}^{P} \Delta V.dP + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P.dT \\ - T.\left( \Delta S(P_0,T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P}{T}.dT \right) \end{aligned} \tag{3.9}$$

L'équation 3.9 est au cœur des calculs du modèle thermodynamique détaillé ci-après (Choukroun et Grasset, 2007). Lorsque d'autres constituants que $H_2O$ sont présents dans le système, leur effet sur la stabilité des phases peut être pris en compte par le calcul de l'activité de $H_2O$. Cette approche mise en place dans la deuxième version du modèle pour décrire l'effet de $NH_3$ sur les équilibres liquide-glace (Choukroun et Grasset, 2010) a été poursuivie durant cette thèse pour l'implémentation des gaz et des sels. Le potentiel chimique de $H_2O$ dans toute phase peut être exprimé en fonction de l'activité comme suit :

$$\mu_{\mathrm{H_2O}}(P,T) = \mu^*_{\mathrm{H_2O}}(P,T) + R.T.ln(a_{\mathrm{H_2O}}) \tag{3.10}$$

avec $\mu^*_{H_2O}(P,T)$ le potentiel chimique de référence (système unaire) et $a_{H_2O}$ l'activité du constituant dans la phase, définie par :

$$a_{H_2O} = \gamma_{H_2O}.x_{H_2O} \tag{3.11}$$

où $\gamma_{H_2O}$ et $x_{H_2O}$ désignent respectivement le coefficient d'activité et la fraction molaire du constituant $H_2O$ dans la phase considérée.

Dans une phase pure ($x = 1$), le comportement chimique du constituant est idéal et son coefficient d'activité a alors valeur unitaire ($y = 1$). Dans une phase formée de plusieurs constituants, un constituant donné peut conserver un comportement idéal ($y = 1$) : son activité est alors égale à sa fraction molaire dans la phase (loi de Raoult). Dans ces phases, tout constituant tend vers un comportement idéal quand sa fraction molaire approche l'unité. Aucun constituant d'une phase à plusieurs constituants n'adopte cependant un comportement strictement idéal, et l'estimation de la déviation du comportement précis du constituant par rapport au cas idéal (détermination des coefficients d'activité) est un enjeu important des études thermodynamiques.

## 3.2 Modèle de référence

### 3.2.1 Architecture

Dans le système unaire $H_2O$, lorsqu'une phase de glace est en équilibre avec la phase liquide, le potentiel chimique de $H_2O$ dans ces deux phases est égal, et la différence de potentiel entre les deux phases est donc nulle. À l'équilibre, cette différence peut donc être formulée :

$$\Delta\mu_{H_2O}(P,T) = \mu^j_{H_2O}(P,T) - \mu^{liq}_{H_2O}(P,T) = 0 \tag{3.12}$$

avec $\Delta\mu_{H_2O}(P,T)$ la différence de potentiel chimique du constituant $H_2O$ entre une phase de glace $j$ et la phase liquide $liq$. Pour rechercher les transitions de phase dans le système unaire $H_2O$, le modèle thermodynamique développé par Choukroun et Grasset (2007, 2010) repose donc sur l'égalisation des potentiels chimiques du constituant $H_2O$ dans chacune des phases. En partant d'un point de référence connu de l'équilibre liquide − solide où la différence de potentiel entre les deux phases est nulle, et à l'aide des expressions en pression et température des différents paramètres propres à chaque phase influant sur le potentiel chimique (e.g. $C_P$, $V$...), il est possible de rechercher quel couple de valeurs $P$ et $T$ permet de conserver l'égalité des potentiels (éq. 3.12). En procédant par itération, il est alors possible de décrire l'équilibre entre les deux phases sur les intervalles de pression et température voulus.

En octobre 2010, l'architecture du modèle repose sur un programme principal faisant appel à neuf routines et deux fichiers de paramètres. Du côté utilisateur, le programme nécessite en entrée (`main.f`) l'indication des deux phases pour lesquelles l'équilibre doit être calculé (phase liquide et/ou phase(s) de glace Ih, II, III, V et VI). Le programme principal `MAIN` lit alors le fichier d'entrée `input.dat` afin de

prendre connaissance des intervalles de pression et température à explorer (et leur pas de discrétisation respectif) et le fichier de paramètres `parameters.in` contenant les paramètres thermodynamiques nécessaires au calcul des potentiels chimiques. Bien que chacun des fichiers d'entrée et de paramètres puisse être modifié au besoin, seule l'indication des phases mises en jeu (de l'équilibre à calculer) est nécessaire lors de l'utilisation courante du modèle.

Le programme principal va alors chercher à chaque température sur l'intervalle à parcourir quelle pression permet une égalité des potentiels chimiques. Pour ce faire, la routine `CALCDMU` au cœur du modèle estime à tout couple P-T la différence de potentiel chimique entre les deux phases. Une première position de l'équilibre est déterminée à l'aide du pas de parcours défini dans `input.in` : à la température de parcours, le franchissement de l'équilibre (i.e. le passage du champ de stabilité d'une phase à un autre) est repéré par le changement de signe du $\Delta\mu$ calculé aux deux pressions $P$ et $P + dP$. Une valeur plus précise entre ces deux pressions est ensuite obtenue par bijection jusqu'à satisfaction d'un critère d'erreur. Une position précise de l'équilibre en pression et température est ainsi obtenue. Le programme effectue alors un dernier balayage des équilibres entre la phase liquide et toutes les phases solides afin de déterminer si l'équilibre calculé n'est pas dans le champ de stabilité d'une phase au potentiel thermodynamique plus faible, auquel cas l'équilibre calculé précédemment est métastable.

La routine `CALCDMU` calcule la valeur de $\Delta\mu$ à une pression et température données en suivant l'expression 3.9. Pour chaque transition liquide − solide décrite par le modèle, le fichier `parameters.in` contient un point d'ancrage défini par une pression et une température. Ce point d'ancrage correspond à un point connu de l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide, point auquel la variation de potentiel chimique entre les deux phases est nulle. Ces conditions de référence sont les paramètres $P_0$ et $T_0$ de l'équation. L'enthalpie de cristallisation $\Delta H(P,T)$ est calculée à partir de l'équation 3.7 :

$$\Delta H(P,T) - \Delta G(P,T) = T.\Delta S(P,T) \tag{3.13}$$

avec la condition d'équilibre impliquant $\Delta G(P,T) = 0$, et $\Delta S(P,T)$ l'entropie associée à la transition connue en paramètre d'entrée. Les variations de volume $\Delta V$ entre $P_0$ et $P$ et de capacité thermique $\Delta C_P$ entre $T_0$ et $T$ sont calculées à partir des valeurs absolues de ces paramètres connues pour chaque phase. Les trois intégrales de l'équation 3.9 sont calculées respectivement par les routines `ROMBVV`, `ROMBCP` et `ROMBCPT` suivant la méthode de Romberg. Pour ce faire, chacune de ces fonctions fait appel aux routines `TRAPZD` et `POLINT` intégrant entre deux pas consécutifs de pression ou température la différence entre deux phases des valeurs des éléments $V$, $C_P$ et $C_P/T$. Ces valeurs sont elles-mêmes issues des routines `CALCV` et `CALCCP` calculant le volume et la capacité thermique de chaque phase à une pression et température données grâce aux lois empiriques dont les paramètres sont définis dans `parameters.in` (voir section 3.2.2). Un organigramme de l'architecture du programme est proposé en figure 3.2, page 119. Ce schéma offre un aperçu de l'emplacement des différentes données en entrée nécessaires au fonctionnement du modèle, de la hiérarchisation du programme et des fonctions assurées par ses routines.

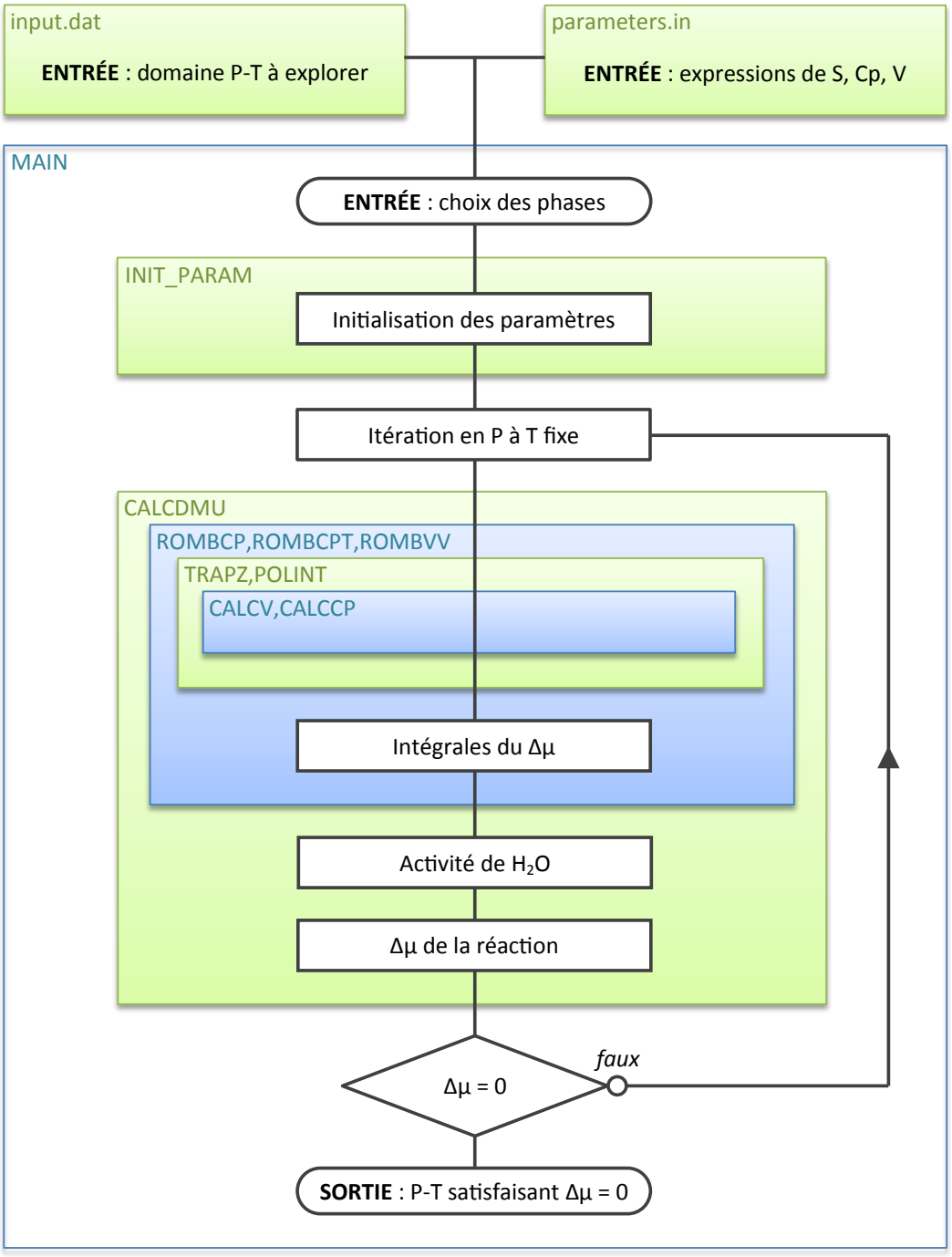



**Figure 3.2** – Architecture du modèle thermodynamique de Choukroun et Grasset (2010). Le modèle est articulé autour du calcul du potentiel thermodynamique de $H_2O$. L'organigramme simplifié du modèle est superposé à une représentation hiérarchique des routines utilisées.

Dans sa forme présente, le modèle n'est paramétré qu'avec des points d'ancrage entre la phase liquide et les différentes phases solides et ne peut donc calculer directement que ces équilibres. Les transitions entre deux phases solides $i$ et $j$ sont résolues indirectement par une succession de deux transitions liquide – solide. Suivant cette démarche, la différence de potentiel chimique à l'équilibre entre deux phases solides

peut être formulée comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\mathrm{H_2O}} &= \Delta\mu^{i}_{\mathrm{H_2O}} - \Delta\mu^{j}_{\mathrm{H_2O}} \\ &= \left(\Delta\mu^{i}_{\mathrm{H_2O}} - \Delta\mu^{liq}_{\mathrm{H_2O}}\right) + \left(\Delta\mu^{liq}_{\mathrm{H_2O}} - \Delta\mu^{j}_{\mathrm{H_2O}}\right) \end{aligned} \tag{3.14}$$

L'articulation du modèle autour du potentiel chimique permet une prise en compte directe de la déviation des équilibres en présence d'autres constituants. Cette correction est prise en compte à la fin de la routine `CALCDMU` par le calcul de l'activité de $H_2O$ dans les phases concernées et l'ajustement conséquent du $\Delta\mu$. En octobre 2010, le programme est à même de reproduire l'effet de $NH_3$ sur l'activité de $H_2O$ jusqu'à des concentrations voisines de l'eutectique (0 à 34 % molaires de $NH_3$). La solubilité de $NH_3$ dans les phases de glace modélisées étant considérée négligeable, seul son effet sur le comportement de la solution a nécessité une prise en compte. L'approche alors retenue fut celle d'un modèle d'activité de Margules basé sur une description empirique des interactions entre les constituants. Les coefficients d'interaction ont été obtenus par inversion de données des liquidus des phases de glaces d'eau à différentes concentrations en $NH_3$. La solubilité élevée de l'ammoniac et l'importante diminution du point de fusion des glaces dont il est responsable ont permis de valider les lois de volume et de capacité thermique de la phase liquide dans son domaine métastable froid à des températures jusqu'à 100 K inférieures aux courbes de fusion des glaces dans le système unaire.

### 3.2.2 Paramètres

Aucune modification n'a été apportée aux paramètres originaux du modèle durant la thèse. Les paramètres présentés ci-après sont donc repris de la publication de Choukroun et Grasset (2010). Suivant l'approche de Bakker *et al.* (1996), l'implémentation des phases clathrates a cependant nécessité l'ajout d'un paramètre $\Delta H_0$ (variation d'enthalpie au point d'ancrage à $P_0$ et $T_0$) dans le fichier de paramètres `parameters.in`. Pour les transitions originellement décrites par le modèle, la valeur de ce paramètre est nulle. Les paramètres du modèle sont reportés dans le tableau 3.1, page 121.

Les capacités thermiques des glaces $j$ Ih, II, III, V et VI sont décrites à l'aide de l'unique équation 3.15 ci-dessous. La capacité thermique de la phase liquide $liq$, présentant une forte variabilité dans le domaine métastable en-dessous de 273 K, est reproduite à l'aide du système d'équations 3.16. Ces expressions négligent l'effet limité de la pression sur la capacité thermique (Choukroun et Grasset, 2010). Les paramètres de ces équations sont résumés dans le tableau 3.2, page 121.

$$C_P^j(T) = c_0 + c_1.T + \frac{c_2}{T^2} \tag{3.15}$$

$$\begin{cases} \mathrm{T} \geq 231\ \mathrm{K} & C_P^{liq}(T) = c_0 + c_1.\exp(c_2(T - T_{ref})) \\ \mathrm{T} \leq 231\ \mathrm{K} & C_P^{liq}(T) = \sum_{i=0}^{7} c_i.T^i \end{cases} \tag{3.16}$$

À l'instar des capacités thermiques, les volumes spécifiques de la phase liquide et des différentes phases de glace sont décrits à l'aide d'équations empiriques. Le même jeu d'équations permet de reproduire le volume des glaces et de la phase liquide en considérant des effets indépendants de la température et de la pression (éqs. 3.17). Les paramètres pour ces équations sont présentés dans le tableau 3.3, page 121.

$$V(P,T) = V_0.\zeta_1(T).\zeta_2(P) \tag{3.17a}$$

$$\zeta_1(T) = 1 + a_0.\tanh(a_1(T - T_{ref})) \tag{3.17b}$$

$$\zeta_2(P) = b_0 + b_1(1 - \tanh(b_2.P)) \tag{3.17c}$$

| Transition | $T_0$ (K) | $P_0$ (MPa) | $\Delta S_0$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| liq−Ih | 251.16 | 209.9 | -18.79 |
| liq−II | 252.32 | 300.0 | -21.82 |
| liq−III | 256.16 | 350.1 | -16.19 |
| liq−V | 256.16 | 350.1 | -17.43 |
| liq−VI | 273.31 | 632.4 | -18.78 |

**Tableau 3.1** – Paramètres de référence du modèle thermodynamique aux points d'ancrage entre la phase liquide et les phases de glace Ih, II, III, V et VI (d'après Choukroun et Grasset, 2010).

| Phase | $c_0$ ($J.K^{-1}.kg^{-1}$) | $c_1$ ($J.K^{-2}.kg^{-1}$) | $c_2$ ($J.kg^{-1}$) | $T_{ref}$ (K) |
|---|---|---|---|---|
| Glace Ih | 74.11 | 7.56 | 0 | |
| Glace II | 2200 | 0 | 0 | |
| Glace III | 820 | 7 | 0 | |
| Glace V | 700 | 7.56 | 0 | |
| Glace VI | 940 | 5.5 | 0 | |
| Liquide ($T \geq 231$ K) | 4190 | 9 | -0.11 | 281.6 |
| Liquide ($T \leq 231$ K) | (USI) $c_0$ = 2142511.11 ; $c_1$ = -35312.772 ; $c_2$ = 53.606 ; $c_3$ = 2.025691667 ; $c_4$ = -0.012166 ; $c_5 = 2.33191 \times 10^{-6}$ ; $c_6 = 1.36462 \times 10^{-7}$ ; $c_7 = -2.68836 \times 10^{-10}$ | | | |

**Tableau 3.2** – Paramètres des équations 3.15 et 3.16 pour le calcul des capacités thermiques de la phase liquide et des glaces Ih, II, III, V et VI (d'après Choukroun et Grasset, 2010).

| Phase | $V_0$ ($dm^3.kg^{-1}$) | $T_{ref}$ (K) | $a_0$ | $a_1$ ($K^{-1}$) | $b_0$ | $b_1$ | $b_2$ ($MPa^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Liquide | 0.8150 | 400.00 | 0.1000 | 0.0050 | 1.000 | 0.2840 | 0.00136 |
| Glace Ih | 1.0860 | 273.16 | 0.0190 | 0.0075 | 0.974 | 0.0302 | 0.00395 |
| Glace II | 0.8425 | 238.45 | 0.0600 | 0.0070 | 0.976 | 0.0425 | 0.00220 |
| Glace III | 0.8550 | 256.43 | 0.0375 | 0.0203 | 0.951 | 0.0970 | 0.00200 |
| Glace V | 0.7830 | 273.31 | 0.0050 | 0.0100 | 0.977 | 0.1200 | 0.00160 |
| Glace VI | 0.7430 | 356.15 | 0.0240 | 0.0020 | 0.969 | 0.0500 | 0.00102 |

**Tableau 3.3** – Paramètres des équations 3.17 pour le calcul des volumes spécifiques de la phase liquide et des glaces Ih, II, III, V et VI (d'après Choukroun et Grasset, 2010).

### 3.2.3 Développements

Au cours de la thèse, le développement du modèle a consisté en l'ajout de phases clathrates et la prise en compte de l'effet de composés dissous sur l'activité de la solution aqueuse. Le programme de Choukroun et Grasset (2010), de par sa structure modulaire et son formalisme centré sur l'expression du potentiel chimique de $H_2O$, se prête adéquatement à l'implémentation localisée de ces nouvelles fonctions. La logique de ces modifications par rapport à la structure générale du programme est présentée en figure 3.3, page 123, et illustrés plus en détail en figure 3.4, page 124.

Les structures cristallines des clathrates de gaz telles que la structure sI adoptée par le $CO_2$ et le $CH_4$ sont constituées d'un réseau de molécules d'eau formant des cages stabilisées par la présence de molécules hôtes (figure 1.13, page 52). Bien que cette structure ne soit pas stable en l'absence complète de molécules hôtes (i.e. système unaire $H_2O$), au moins deux arguments permettent de considérer séparément d'un point du vue thermodynamique le squelette hydraté formant la structure et l'espèce hôte la stabilisant. Premièrement, la structure cristalline de l'hydrate n'est pas spécifique à une molécule hôte : si la variabilité des dimensions des molécules hôtes sont effectivement à l'origine de plusieurs géométries distinctes du squelette hydraté (e.g. structure sI, sII et sH (Sloan et Koh, 2008)), une même structure peut accommoder des espèces chimiques différentes. C'est le cas de la structure sI dans les systèmes $H_2O - CO_2$ et $H_2O - CH_4$. Deuxièmement, ces hydrates ne sont pas des composés stœchiométriques : leur composition peut être complexe (emprisonnement d'hôtes différents dans des cages voisines) et leur taux d'occupation peut être partiel (le remplissage d'une fraction des cages permet une stabilisation globale de la structure) ou multiple (à haute pression, plusieurs molécules hôtes peuvent occuper une même cage). Une revue exhaustive des structures clathrates connues est proposée par Sloan et Koh (2008). En conséquence, l'approche développée par van der Waals et Platteeuw (1959) considère d'une part l'existence d'une hypothétique structure clathrate "vide" et d'autre part l'effet stabilisateur des molécules hôtes piégées.

L'étude de Bakker *et al.* (1996) basée sur le modèle de van der Waals et Platteeuw (1959) modélise les équilibres entre les phases clathrates et la solution aqueuse en considérant trois éléments distincts :

- la définition des structures clathrates "vides", de façon analogue à toute phase de glace (phases aux propriétés thermodynamiques distinctes) ;
- la prise en compte de l'effet des espèces hôtes sur la stabilité des structures clathrates, cet effet étant compris comme une diminution de l'activité de l'eau formant le squelette hydraté de la même façon qu'une espèce en solution participe à la diminution de l'activité de l'eau dans la phase aqueuse ;
- la prise en compte de la solubilité non nulle des espèces hôtes dans la solution aqueuse en équilibre avec les structures clathrates, l'effet de ces espèces (diminution de l'activité de l'eau dans la solution) étant comparable sur les équilibres liquide − clathrate que sur les équilibres liquide − glace.

L'implémentation des phases clathrates dans le modèle de Choukroun et Grasset a été effectuée selon cette démarche. De façon analogue aux phases de glace dans

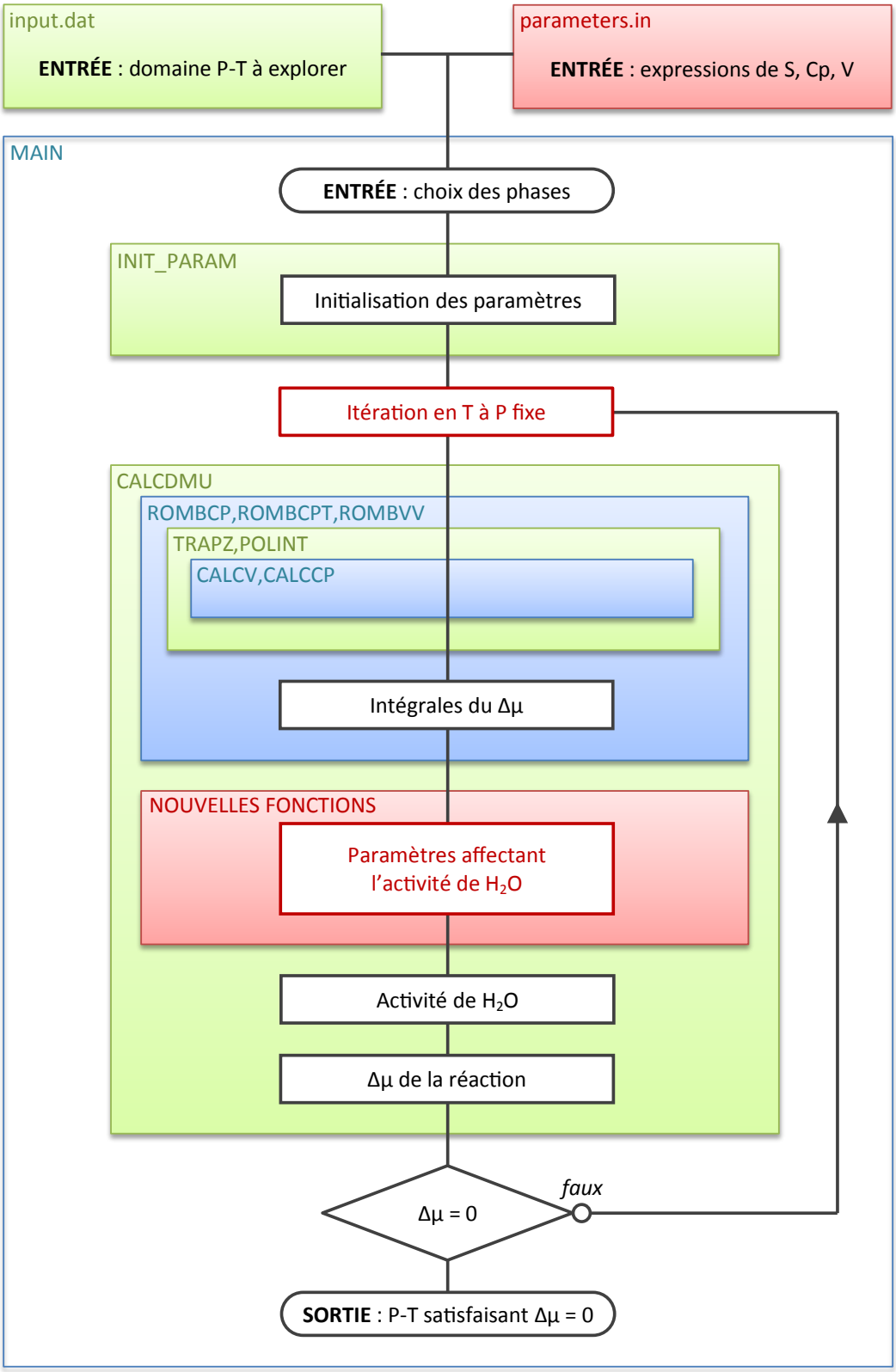



**Figure 3.3** – Modifications générales apportées au modèle thermodynamique. L'implémentation des clathrates nécessite la définition de nouvelles structures cristallines (`parameters.in`) et la prise en compte de l'effet des gaz sur la stabilité des nouvelles structures et sur le comportement de la solution aqueuse (nouvelles fonctions, détail en figure 3.4). Le schéma exploratoire a été modifié en réponse à la topologie des courbes de dissociation des clathrates aux pressions explorées.

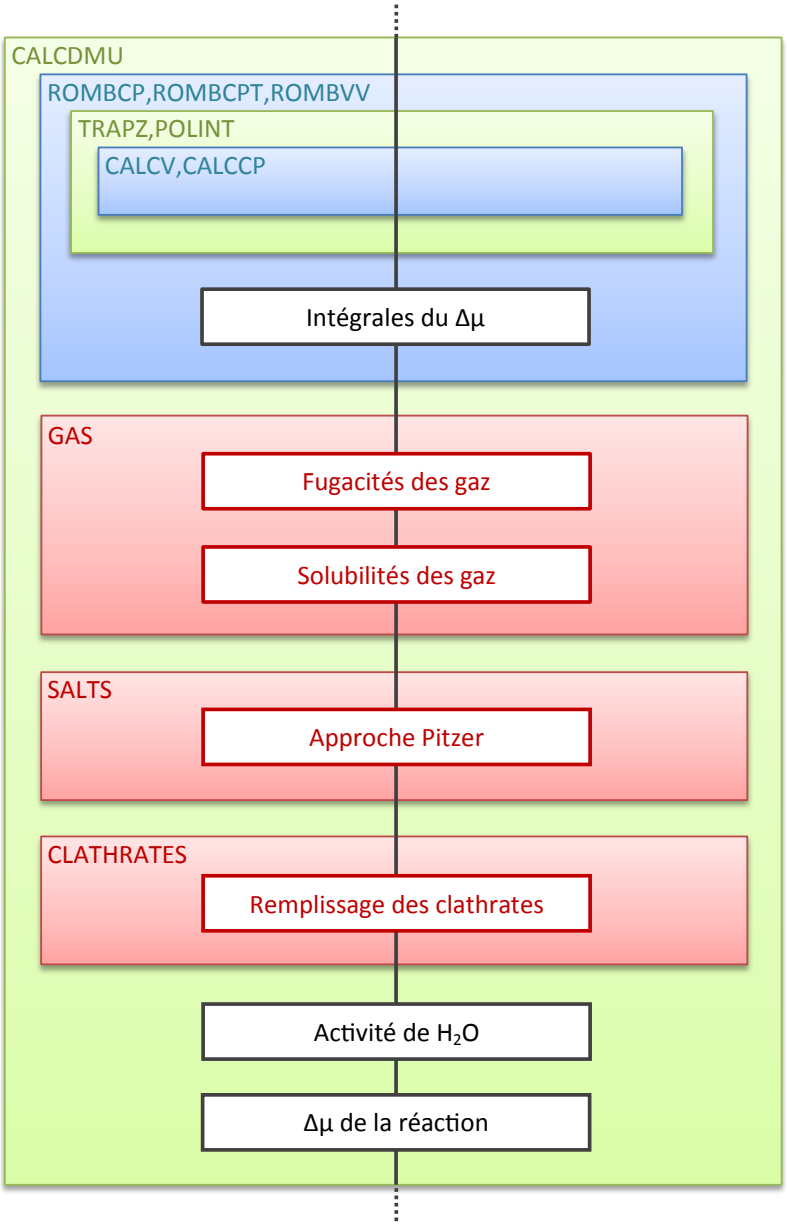



**Figure 3.4** – Détail de l'implémentation des gaz (calcul des fugacités et modèle de Henry), phases clathrates (modèle de van der Waals et Platteeuw) et sels (modèle de Pitzer) dans le modèle thermodynamique (détail de la figure 3.3). L'implémentation des sels, non effective à ce jour, est présentée ici à titre d'illustration.

la version originale du programme, les nouvelles structures clathrates sont définies dans le fichier de paramètres interrogé par le programme principal (modification de `parameters.in`, figure 3.3). Les déviations des activités de $H_2O$ dans la structure clathrate (en présence de $CO_2$ piégé) et dans la solution (en présence de $CO_2$ dissous) doivent être prises en compte dans le calcul du $\Delta\mu$ de la réaction à la fin des opérations de la routine `CALCDMU` ; le calcul de ces déviations a donc lieu en amont à la suite des fonctions de calcul dans le système unaire (ajout de nouvelles fonctions, figure 3.3). Plus en détail, les calculs de la stabilité des clathrates et de la solubilité des gaz font appel à la fugacité des espèces volatiles concernées. Le calcul de cette

fugacité est donc la première des nouvelles opérations effectuées, en préambule des deux calculs qu'elle régit (figure 3.4). L'implémentation prochaine des sels affectant le potentiel chimique de $H_2O$ dans la solution répondra à la même logique et sera donc localisée parmi ces nouvelles fonctions (figure 3.4). La présence simultanée de plusieurs espèces en solution affecte la solubilité de chacune d'entre elles. Les approches empiriques adoptées par Bakker *et al.* (1996) permettent une prise en compte directe de ces effets. Pour une approche plus fine, un processus itératif pourra être mis en place entre les différentes fonctions calculant la solubilité des espèces présentes dans le système.

La topologie de la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ a également imposé une légère modification du schéma exploratoire en pression et température du programme. En effet, la version originale du modèle explorait les intervalles définis par l'utilisateur selon un maillage en température et un sous-maillage en pression. Le modèle cherchant une solution unique, ce parcours n'était pas adapté aux équilibres présentant plusieurs "pressions solutions" à une température donnée. Dans la version originale du programme, cette limitation n'affectait que le calcul de l'équilibre métastable entre le liquide et la glace III, aucune autre phase ne présentant d'inflexion selon un parcours en pression. Pour répondre à ce problème, la hiérarchie des parcours en pression et température a été inversée (modification des itérations, figure 3.3). Cette approche offre une réponse adaptée au problème puisque les phases d'intérêt pour le développement prochain du modèle ne présentent qu'une unique "température solution" dans les gammes de pressions et températures considérées. Cette réponse simple permet de contourner le problème rencontré sans alourdir la charge de calcul comme l'aurait fait la recherche de solutions multiples.

Un futur développement du modèle pourrait consister en l'implémentation d'autres phases hydratées n'existant pas dans le système unaire (e.g. la famille des hydrates de magnésium) ou de phases anhydres (e.g. glaces d'autres éléments volatils, sels anhydres, carbonates...). Les équilibres impliquant de telles phases, cependant, ne pourraient plus être décrits par un simple calcul du potentiel chimique de $H_2O$ dans les différentes phases du système. Afin de permettre au modèle de conserver une approche prédictive basée exclusivement sur la minimisation de l'enthalpie libre ou sur l'égalisation des potentiels chimiques (et non sur des descriptions empiriques de paramètres tels que la solubilité), il serait alors nécessaire de prendre en compte la contribution de chaque constituant à l'enthalpie libre du système (relation de Gibbs-Duhem, éq. 3.8). Le modèle FREZCHEM de Marion (Marion et Kargel, 2008) est basé sur cette approche et calcule pour une quantité de constituants en entrée la quantité de chaque phase présente à l'équilibre à des conditions de pression et température données. Cette approche nécessiterait de connaître les paramètres de volume et capacité thermique de toutes les espèces fluides, solides et ioniques envisagées ainsi que les paramètres d'interaction des espèces ioniques dans la solution. Bien que d'importantes bases de données soient disponibles pour contraindre ces paramètres à relativement basse pression (la version 9 de FREZCHEM reproduit le comportement de seize composants dans 58 phases jusqu'à 100 MPa (Marion *et. al*, 2010)), l'implémentation de ces phases aux conditions de pression du modèle sera confrontée au manque de données au-delà de quelques centaines de MPa.

## 3.3 Implémentation des clathrates

### 3.3.1 Fugacités du $CO_2$ et du $CH_4$

En suivant l'approche de Bakker *et al.* (1996), l'implémentation des gaz dans le modèle thermodynamique repose sur le modèle de Henry pour le calcul des solubilités et sur le modèle de van der Waals et Platteeuw pour la modélisation des phases clathrates (les équations mises en œuvre par ces deux modèles sont présentées plus loin dans cette section). Ces deux approches font appel à la fugacité des gaz présents dans le système. Il est donc nécessaire de faire appel à des équations d'état permettant de calculer le coefficient de fugacité des gaz voulus aux conditions explorées par le modèle, à des pressions de 0 à 1.5 GPa et des températures de 250 à 350 K. Afin de contraindre les données expérimentales acquises dans le système $H_2O - CO_2$, l'implémentation du $CO_2$ constitua l'objectif prioritaire du développement du modèle. Cependant, en raison de l'intérêt des clathrates de $CH_4$ et des clathrates mixtes de $CO_2 - CH_4$ pour l'étude des satellites de glace, la recherche d'équations décrivant la fugacité des gaz fut dès l'origine orientée vers ces deux volatils.

Le nombre de publications décrivant le comportement du $CO_2$ ou du $CH_4$ aux hautes pressions et basses températures d'intérêt à cette étude est limité, en partie par manque d'intérêt de la communauté scientifique à cette gamme particulière de conditions. Si la bonne caractérisation du comportement de ces espèces (et particulièrement du $CO_2$) à haute pression présente en effet un intérêt majeur pour l'étude des fluides géologiques terrestres, de telles études sont essentiellement dédiées à des températures voisines ou supérieures à la température critique de l'eau (e.g. voir les études jumelles de Duan et Zhang (2006) et Zhang *et al.* (2007) dédiées respectivement aux systèmes $H_2O - CO_2$ et $H_2O - CH_4$ ; à titre d'exemple, la figure 1.12 page 50 illustre cette exploration partielle du système $H_2O - CO_2$). À l'inverse, les travaux dédiés à la chimie marine terrestre sont bien concernés par les mêmes températures que cette étude mais sont limités à un domaine de pressions relativement basses de quelques centaines de MPa (e.g. voir les études de Duan et Sun (2003) et Duan et Mao (2006) dédiées respectivement aux systèmes $H_2O - CO_2 - NaCl$ et $H_2O - CH_4 - NaCl$). Cette considération mise à part, il a également été signalé la difficulté à reproduire le comportement du $CO_2$ par une loi unique en deçà et au-delà de sa température critique, environ 304 K (Angus *et al.*, 1976), et tant le système $H_2O - CO_2$ que le système $H_2O - CH_4$ s'illustrent par un comportement non-idéal sous pression (e.g. Duan *et al.*, 1992a, 1992b).

L'étude de Duan *et al.* (1992a) offre la première équation d'état décrivant le comportement du $CO_2$ et du $CH_4$ à des conditions proches du GPa ($0 - 1$ GPa) à basse température ($273 - 1273$ K). Duan *et al.* soulignent que leur équation d'état est légèrement moins précise que celles de l'IUPAC (Angus *et al.* (1976) pour le $CO_2$ ; Angus *et al.* (1978) pour le $CH_4$) à proximité de la température critique du volatil pour le $CO_2$ ($T_C = 304.2$ K) et sous 70 MPa pour le $CH_4$. Leur équation est cependant beaucoup plus simple, directement transposable à d'autres espèces gazeuses, et traduit plus fidèlement les quelques données disponibles jusqu'à 0.8 GPa. Les données faisant défaut au-delà de cette pression, les mêmes auteurs rapportent la même

année leurs premiers essais de simulations de dynamique moléculaire (Duan *et al.*, 1992c). Devant la capacité prédictive de ces simulations aux conditions auxquelles sont disponibles des données expérimentales et devant les résultats remarquables obtenus par d'autres auteurs avec cette méthode (e.g. Belonoshko et Saxena (1991) entre 0.5 et 100 GPa), Duan *et al.* intègrent ces données synthétiques dans l'inversion des paramètres de leur équation d'état. Avec pour seules variables les paramètres du potentiel de Lennard-Jones propres à chaque espèce, l'équation proposée par ces auteurs est suggérée apte à reproduire le comportement du $CO_2$ et du $CH_4$ jusqu'à 2.2 GPa. Cette équation et ces simulations de dynamique moléculaire constituent le cœur des futures publications des mêmes auteurs. Leur équation reste à ce jour une des seules disponibles dans les gammes de pressions et températures visées. Au cours des années suivantes, ces auteurs proposeront une paramétrisation de leur équation jusqu'à des températures de 100 K (Duan *et al.*, 1995) et une modélisation du comportement de $H_2O$ et de mélanges de fluides supercritiques jusqu'à 2.5 GPa (Duan *et al.*, 1996) et 10 GPa (Duan *et al.*, 2000).

Pour le $CO_2$, le modèle de Sterner et Pitzer (1994) constitue une réelle alternative aux modèles de Duan *et al.* en couvrant des gammes de pressions et températures comparables ($215 - 2000$ K ; $0 - 10$ GPa) avec une précision similaire. Comme Duan *et al.*, Sterner et Pitzer ont paramétré leur modèle grâce aux données expérimentales classiques obtenues jusqu'à 0.8 GPa et grâce à des simulations de dynamique moléculaire et des expériences d'ondes de choc au-delà de cette pression. La nouvelle étude pour l'IUPAC de Span et Wagner (1996), motivée par les fortes déviations constatées entre l'équation précédente de l'IUPAC (Angus *et al.*, 1976) et les contraintes disponibles à très haute pression, offre en moyenne une précision légèrement supérieure aux deux études précédentes. Bien que définie sur le domaine relativement limité des données expérimentales "classiques" utilisées pour son établissement ($216.6 - 1100$ K ; $0.5 - 800$ MPa), cette nouvelle équation d'état reproduit de façon satisfaisante les contraintes disponibles jusqu'à 34 GPa. Cette équation faisant appel à 42 paramètres, elle est toutefois notablement plus complexe que ses concurrentes (quatorze paramètres pour l'équation de Duan *et al.* ou vingt-huit pour l'équation de Sterner et Pitzer). L'exploration de la bibliographie pour le $CH_4$ n'a pas encore été menée aussi complètement que pour le $CO_2$ mais les alternatives aux modèles de Duan *et al.* pour ce second gaz semblent également limitées. La mise à jour de l'équation de l'IUPAC par Setzmann et Wagner (1991), comme l'étude de Span et Wagner (1996), a permis une bien meilleure traduction du comportement du $CH_4$ jusqu'à 20 GPa. Cette équation complexe (plus de 40 paramètres) est une référence sur les gammes de pressions et températures de $0 - 1$ GPa et $90 - 620$ K.

Bakker (1998) a comparé les fugacités calculées par le modèle de Duan *et al.* (1992a) avec les modèles de référence de Span et Wagner (1996) pour le $CO_2$ et de Setzmann et Wagner (1991) pour le $CH_4$. Bakker (1998) rapporte des écarts entre ces deux modèles inférieurs au pourcent entre 270 et 300 K (il n'est pas précisé à quelle(s) pression(s) ces comparaisons ont été effectuées). En première approche pour le développement du modèle, l'étude de Duan *et al.* (1992a) a été retenue pour sa couverture relativement appropriée en pression et en température, ainsi que pour

sa précision et sa simplicité d'implémentation, une loi unique permettant de modéliser le comportement du $CO_2$ et du $CH_4$. Pour la suite du développement du modèle, cette équation présente également le mérite d'être semblable à celle de Duan *et al.* (1995) adaptée à de nombreux gaz faiblement polaires ou non polaires d'intérêt pour les satellites de glace (e.g. $N_2$, $O_2$, CO, He, Ar, Xe...) et basée sur les seuls paramètres du potentiel de Lennard-Jones de chaque espèce. Avec des équations similaires, les travaux de Duan *et al.* (1996) offriront la possibilité de modéliser des mélanges de volatils, dans un premier temps au moins le système binaire $CO_2 - CH_4$ constituant l'essentiel de la phase vapeur dans le ternaire $H_2O - CO_2 - CH_4$ aux températures explorées. En raison de la quantité d'eau négligeable en phase vapeur à ces températures (Bakker *et al.*, 1996) et en conséquence du comportement relativement idéal du $CO_2$ dans cette phase vapeur dans le système binaire (Duan *et al.*, 1992b), la fugacité du $CO_2$ prise en compte aujourd'hui dans le modèle est celle du $CO_2$ pur (Duan *et al.*, 1992a) sans modification.

L'implémentation du $CO_2$, bien qu'aujourd'hui effective et appuyée sur une équation robuste, n'est donc pas finalisée. L'équation de Duan *et al.* (1992a) n'est en effet donnée valide que jusqu'à 0.8 GPa, et sa précision sur toute la gamme de températures explorée n'a pas été complètement testée. Les dernières équations de l'IUPAC, bien qu'elles soient les plus précises et qu'elles couvrent adéquatement les conditions P-T explorées par le modèle thermodynamique, ne sont adaptées qu'aux systèmes unaires et ne constituent donc pas une solution à moyen terme. Lors des comparaisons des différents modèles effectuées par Bakker (1998), la précision du modèle de Duan *et al.* (1996) pour les systèmes purs fut également testée. La déviation de ce modèle est beaucoup plus importante (supérieure à 20 % à 290 K), illustrant peut-être les limites d'une équation définie par un nombre limité de paramètres sur une gamme trop étendue de pressions et de températures. Selon la même démarche, les équations de référence de l'IUPAC pourront être utilisées pour déterminer lequel des modèles de Duan *et al.* présente la meilleure précision dans chaque système unaire sur les gammes de pressions et températures d'intérêt.

### 3.3.2 Solubilité des gaz : le modèle de Henry

Suivant la même approche que Bakker *et al.* (1996) et Bakker (1998), la solubilité du $CO_2$ en phase aqueuse est calculée avec la loi de Henry. En l'absence d'autres modèles permettant de décrire cette solubilité aux hautes pressions et basses températures explorées, la loi de Henry et son développement en pression (équations de Krichevsky-Kasarnovki) offrent une approche simple, aisément paramétrable et bien contrainte en température par de précédentes études.

La loi de Henry établit une relation de proportionnalité entre la quantité de gaz dissoute dans une solution et la pression partielle de ce gaz en équilibre avec la solution. Le coefficient de proportionnalité entre la pression du gaz et la fraction dissoute en solution, de valeur fixe le long d'un isotherme, est nommé constante de Henry. Pour traduire l'écart à l'idéalité du comportement du gaz, la relation peut être exprimée non pas en fonction de la pression mais en fonction de la fugacité

(pression efficace) du gaz mis en jeu. Appliquée au cadre des solutions aqueuses, cette loi peut être formulée :

$$x_M^{liq} = \frac{f_M}{H_{M,\mathrm{H_2O}}} \tag{3.18}$$

avec $x_M^{liq}$ la fraction molaire de gaz $M$ dissoute dans la solution aqueuse, $f_M$ la fugacité du gaz $M$ et $H_{M,\mathrm{H_2O}}$ la constante de Henry du gaz $M$ dissous dans le solvant $H_2O$. Suivant l'approche de Bakker *et al.* (1996), la dépendance de la constante de Henry à la température $T$ est prise en compte comme suit :

$$\ln\left(H_{M,\mathrm{H_2O}}\right) = -6.8346 + \frac{1.2817 \times 10^4}{T} - \frac{3.7668 \times 10^6}{T^2} + \frac{2.997 \times 10^8}{T^3} \tag{3.19}$$

L'équation 3.18 implique une proportionnalité directe entre la pression (fugacité) du gaz et sa solubilité dans la solution : l'augmentation de la pression favorise la solvatation des molécules, et un doublement de la pression (fugacité) entraîne, indépendamment de la nature du gaz, un doublement de la quantité présente en solution. À plus haute pression, cette relation est perturbée par l'effet de la solvatation de la molécule volatile sur le volume de la solution. Pour permettre une reproduction des données expérimentales acquises à plusieurs centaines d'atmosphères, Krichevsky et Kasarnovski (1935) intègrent à la constante de Henry une prise en compte du volume excédentaire de la solution en présence du gaz :

$$\ln\left(H_{M,\mathrm{H_2O}}\right)(P,T) = \ln\left(H_{M,\mathrm{H_2O}}\right)(P_{ref},T) + \int_{P_{ref}}^{P} \left(\frac{\upsilon_M^{\infty}}{R.T}\right).dP \tag{3.20}$$

avec $\upsilon_M^{\infty}$ le volume molaire partiel du gaz $M$ à dilution infinie spécifique au solvant considéré (ici $H_2O$), $R$ la constante universelle des gaz parfaits, et $T$ la température. Le volume molaire partiel $\upsilon_M^{\infty}$ ne correspond au volume du gaz seul mais à son volume *dans la solution*, autrement dit à la variation de volume de la solution lors de la dissolution du gaz. Ce paramètre est donc spécifique au couple solvant-soluté et peut adopter une valeur négative (e.g. systèmes eau − sel) ou positive (e.g. le système $H_2O - CO_2$) respectivement favorable ou défavorable à la dilution du soluté (en conséquence, les approches en spectroscopie Raman permettant de contraindre la densité du $CO_2$ (e.g. Wang *et al.*, 2011) sont inappropriées à la détermination de ce paramètre).

Ce développement est spécifiquement dédié aux systèmes présentant une espèce volatile peu soluble (faible concentration du soluté dans la solution) et une faible pression partielle du solvant (faible concentration du solvant dans la phase vapeur) impliquant des coefficients d'activité unitaires (Krichevsky et Kasarnovsky, 1935 ; Carroll et Mather, 1992). En confrontant ces équations aux données disponibles, Carroll et Mather (1992) ont démontré l'applicabilité de l'approche de Krichevsky-Kasarnovsky au système $H_2O - CO_2$ à des températures inférieures à 373 K.

Si l'équation originale de Krichevsky-Kasarnovsky considère une valeur constante du volume molaire partiel à dilution infinie du gaz, ce formalisme simple se prête aisément à un développement. Ainsi, Bakker *et al.* (1996) proposent, à partir des

quelques points expérimentaux disponibles au moment de leur étude, une dépendance en température du volume molaire partiel du $CO_2$ telle que :

$$v^{\infty}_{CO_2} = 58.9 - 0.08 \times T \tag{3.21}$$

avec $v^{\infty}_{CO_2}$ le volume en $cm^3.mol^{-1}$ et $T$ la température en K.

La valeur du volume molaire partiel proposée par Bakker *et al.* (1996) est surprenante en raison de sa dépendance négative en température (dilatation thermique négative) et de sa forte variabilité. Cette loi a été obtenue à partir d'un nombre très limité de points (quatre valeurs entre 300 et 380 K). La compilation de Dhima *et al.* (1999) met en évidence des écarts importants entre les valeurs des volumes molaires partiels du $CO_2$ obtenus expérimentalement (écarts de $\sim 10$ $cm^3.mol^{-1}$ à une température donnée), illustrant que la tendance déterminée par Bakker *et al.* (1996) résulte seulement d'une dispersion des données utilisées (figure 3.5, page 131). Les données rassemblées par Dhima *et al.* (1999) ne mettent pas en évidence d'effet de la température sur le volume molaire partiel du $CO_2$ entre 270 et 370 K. Les données présentées par ces auteurs suggèrent une valeur constante proche de $32 \sim 33$ $cm^3.mol^{-1}$ à ces conditions (figure 3.5, page 131). Cette valeur est cohérente avec celle de 34 $cm^3.mol^{-1}$ obtenue par Carroll et Mather (1992) lors de leur ajustement de l'approche de Krichevsky-Kasarnovsky.

Les expériences réalisées dans le système $H_2O - CO_2$ pendant la thèse furent l'occasion de tenter de contraindre davantage la valeur du volume molaire partiel du $CO_2$ en solution aqueuse et sa dépendance en pression encore inexplorée à ce jour. Au-delà de 0.8 GPa, hors du champ de stabilité des hydrates de $CO_2$, les expériences réalisées (chapitre 4) ont apporté deux contraintes importantes sur la solubilité du $CO_2$ en solution aqueuse. Premièrement, la baisse du point de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$ est à peu près constante entre 0.8 et 1.4 GPa ($\sim 5$ K). En utilisant le modèle de Choukroun et Grasset (2010) et en adoptant l'hypothèse d'un comportement idéal de $H_2O$ dans la solution aqueuse, cette baisse du point de fusion a permis de quantifier la baisse d'activité de $H_2O$ dans la solution (Bollengier *et al.*, 2013). Sur l'intervalle de pression considéré, cette baisse est d'environ 4 % ($a_{H_2O} \approx 0.96$) et correspond donc, pour un coefficient d'activité unitaire de $H_2O$ dans la solution, à une solubilité de 4 % molaires du $CO_2$. Cette estimation est compatible avec l'observation vers 1.7 GPa de la persistance de cristaux de $CO_2$ dans la solution aqueuse après une fonte complète de la glace d'eau dans l'échantillon, persistance impliquant que la solubilité du $CO_2$ à cette pression est inférieure à la composition de l'échantillon étudié (concentration de $8 \pm 2$ % molaires. Deuxièmement, une autre expérience menée avec un échantillon de composition similaire à mis en évidence une dissolution presque complète des cristaux de $CO_2$ vers 2.3 GPa et 350 K : cette observation suggère que la solubilité du $CO_2$ à ces conditions avoisine la composition de l'échantillon.

Avec l'équation de fugacité retenue (Duan *et al.*, 1992a) et la loi de Henry et son développement en pression (équations 3.18 à 3.20), il a été tenté de reproduire la solubilité du $CO_2$ en solution aqueuse entre 0 et 2.3 GPa en utilisant pour contraintes (1) des profils de solubilité isothermes connus précisément entre 0 et 0.2 GPa grâce au modèle de Duan et Sun (2003) reproduisant les données expérimentales disponibles

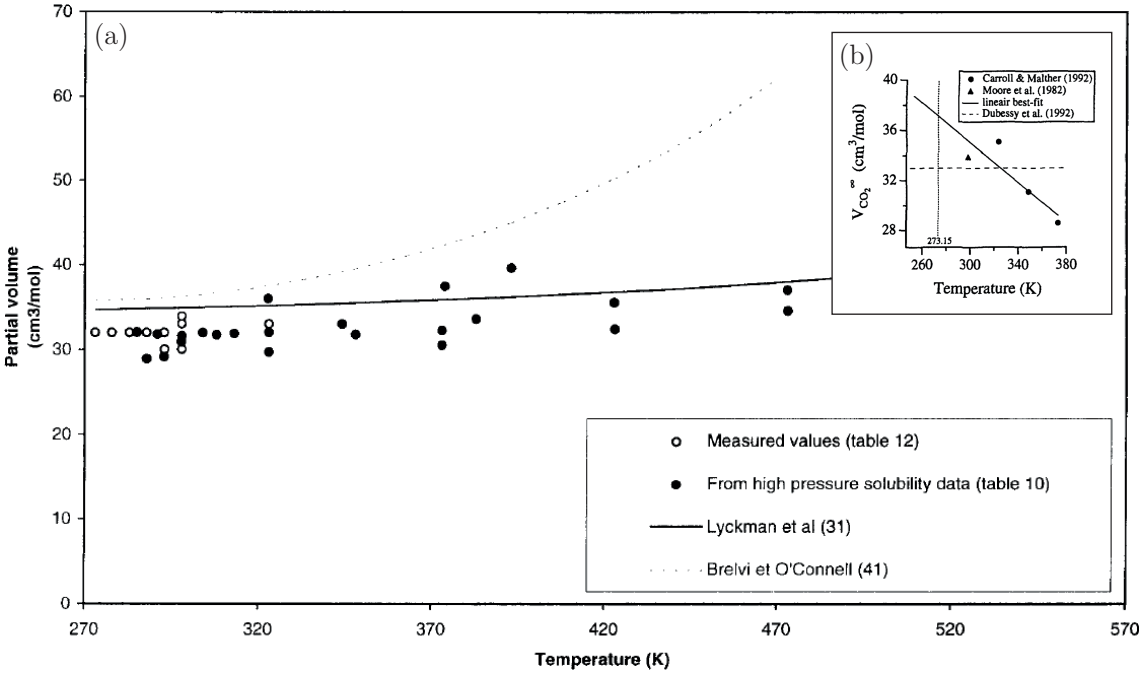



**Figure 3.5** – Déterminations expérimentales du volume molaire partiel à dilution infinie du $CO_2$ dans l'eau. a. Bien que les données disponibles présentent une certaine dispersion, la compilation de Dhima *et al.* (1999) illustre une valeur relativement constante de $v^{\infty}_{CO_2}$ vers $32 \sim 33$ cm$^3$.mol$^{-1}$ entre 270 et 370 K. b. La tendance observée par Bakker *et al.* (1996) sur un nombre réduit de points semble avoir été sensible à cette dispersion et n'est pas compatible avec le plus large jeu de données de Dhima *et al.* (1999).

sur cette gamme de pression, (2) l'interprétation en solubilité de la baisse de point de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$ entre 0.8 et 1.4 GPa, et (3) la valeur de solubilité de $8 \pm 2$ % molaires à 2.3 GPa. En utilisant les équations 3.18 à 3.20, le seul paramètre inconnu devant être ajusté pour satisfaire à ces contraintes est le volume molaire partiel à dilution infinie du $CO_2$ dans l'eau, $v^{\infty}_{CO_2}$, et ses éventuelles dépendances en température et en pression.

Pour toute l'approche, il n'a été considéré aucune dépendance en température de $v^{\infty}_{CO_2}$, en accord avec les données présentées par Dhima *et al.* (1999) entre 270 et 370 K. Seule une valeur de $v^{\infty}_{CO_2}$ comprise entre 31.5 et 32 cm$^3$.mol$^{-1}$ a permis de reproduire les profils de solubilité isothermes de Duan et Sun (2003) entre 0 et 0.2 GPa à 303, 333, et 363 K. Pour une valeur de 32 cm$^3$.mol$^{-1}$, l'erreur moyenne du modèle par rapport aux valeurs de Duan et Sun (2003) est de 0.5 % molaire à 0.2 GPa (erreur absolue sur la solubilité), pression à laquelle les écarts les plus importants sont observés (erreur observée croissante avec la pression). Pour des valeurs de $v^{\infty}_{CO_2}$ supérieures, l'erreur pour l'isotherme le plus froid (303 K) augmente fortement (erreur de 1 % molaire à 33 cm$^3$.mol$^{-1}$). Inversement, des valeurs inférieures entraînent une erreur plus importante pour l'isotherme le plus chaud (363 K). Les résultats obtenus avec la valeur de 32 cm$^3$.mol$^{-1}$ apportent une amélioration significative par rapport à ceux obtenus avec les paramètres originaux de Bakker *et al.* (1996) : à 303 K, l'utilisation de l'équation 3.21 résulte en une erreur absolue de 2 % molaires à 0.2 GPa. Ces résultats sont présentés en figure 3.6, page 132. Les

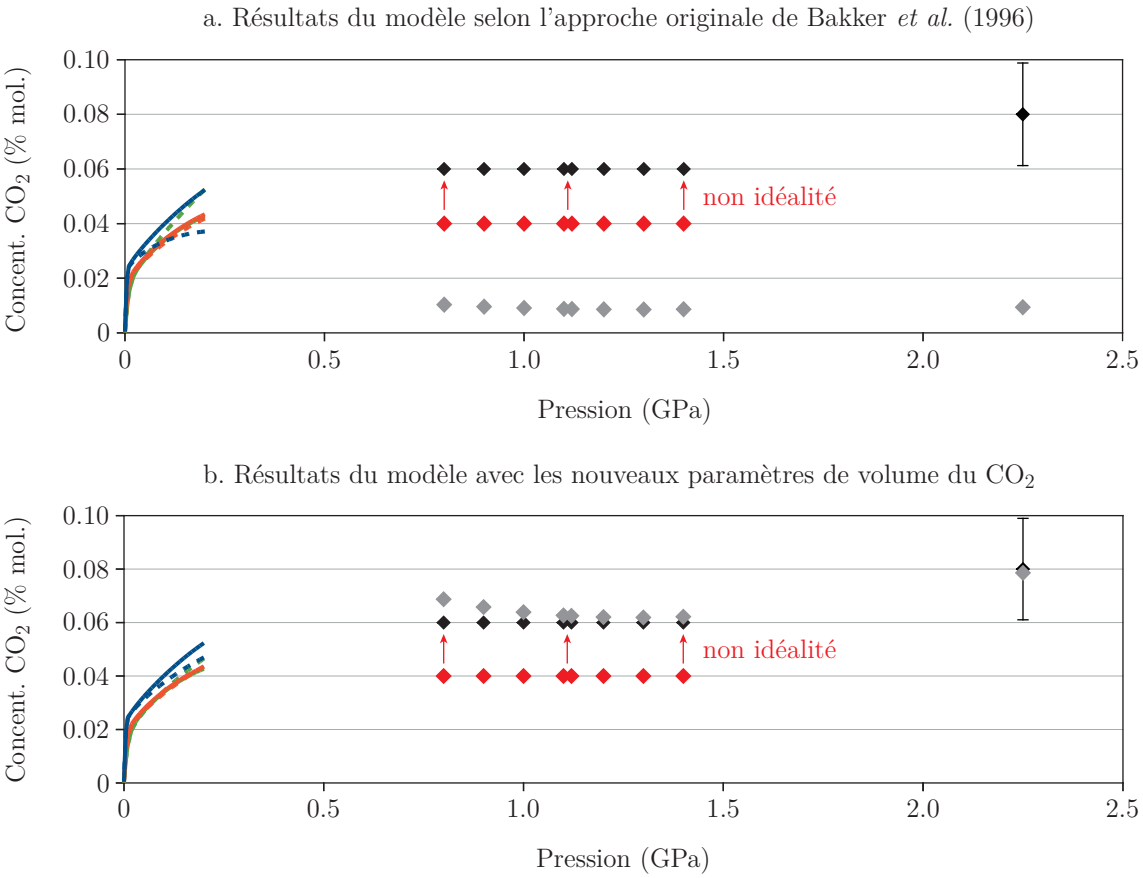



**Figure 3.6** – Calcul de la solubilité du $CO_2$ à haute pression avec la loi de Henry et le développement de Krichevsky-Kasarnovsky. a. Résultats obtenus selon l'approche de Bakker *et al.* (1996) avec $v^{\infty}_{CO_2} = 58.9 - 0.08 \times T$ (T en K). b. Résultats obtenus avec la nouvelle valeur $v^{\infty}_{CO_2} = 32.0 - 3.2 \times P$ (P en GPa). Pour les deux études, les résultats des modèles entre 0 et 0.2 GPa (profils pointillés) sont comparés aux profils de solubilité de Duan et Sun (2003) (profils pleins) à 303 K (profils bleus), 333 K (profils orange) et 363 K (profils verts). Entre 0.8 et 1.4 GPa, les prédictions des modèles (losanges gris) peuvent être comparées aux baisses du point de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation interprétées en concentrations selon une approche idéale (losanges rouges) ou en prenant en compte une plus grande activité de $H_2O$ (losanges noirs). À 2.3 GPa, la solubilité du $CO_2$ est contrainte expérimentalement à $8 \pm 2$ % molaires (losange noir).

profils de solubilité de Duan et Sun (2003) sont représentés par des traits pleins bleu (303 K), orange (333 K) et vert (363 K) et comparés aux résultats issus du modèle (profils pointillés suivant le même code couleur) suivant les paramètres de Bakker *et al.* (figure 3.6a) ou les nouveaux paramètres de la présente étude (figure 3.6b).

Aucune des deux approches (équation 3.21 ou valeur fixe de $v^{\infty}_{CO_2}$) ne permet de reproduire les contraintes entre 0.8 et 2.3 GPa : chacune prédit une chute importante de la solubilité du $CO_2$ à une valeur d'environ 1 % molaire vers 1 GPa (figure 3.6a). Ceci suggère qu'un effet important de la pression sur $v^{\infty}_{CO_2}$ doit être pris en compte. Aucune étude abordant l'influence de la pression sur le volume molaire partiel à dilution infinie du $CO_2$ dans l'eau n'a été trouvée. Duncan et Agee (2009) présentent une estimation de l'évolution de ce paramètre dans un fluide péridotitique entre 0 et 20 GPa à 2073 K. Bien que le système chimique et la température de cette

étude diffèrent de ceux du présent problème, le volume du $CO_2$ à 0 GPa présenté par ces auteurs (32 $cm^3.mol^{-1}$) correspond à celui retenu présentement à 1 bar. Les résultats de Duncan et Agee (2009) illustrent un comportement prévisible de $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$, à savoir une diminution du volume lors de l'augmentation de la pression. Plus en détail, ces résultats illustrent une diminution relativement monotone de $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$ entre 0 et 3 GPa d'environ 5 $cm^3.mol^{-1}.GPa^{-1}$. Une dépendance linéaire de $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$ à la pression permettant de reproduire les données entre 0.8 et 2.3 GPa a donc été cherchée à partir de ce premier repère. La calcul de la solubilité s'avère très sensible à ce paramètre, et la valeur de Duncan et Agee (2009) ne permet pas d'arriver à des résultats réalistes. Une diminution de $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$ de 3.2 $cm^3.mol^{-1}.GPa^{-1}$ permet toutefois d'approcher la solubilité suggérée par le suivi de la courbe de fusion entre 0.8 et 1.4 GPa et permet de reproduire la solubilité estimée à 2.3 GPa (aux températures correspondantes).

Les résultats du modèle entre 0.8 et 1.4 GPa lorsque l'effet de la pression sur $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$ est pris en compte sont intéressants puisque s'ils semblent effectivement surestimer la solubilité du $CO_2$ déduite le long de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI, ils retranscrivent relativement bien le comportement monotone de cette solubilité. Les valeurs de solubilité à ces pressions ayant été estimées dans le cadre de l'hypothèse d'un comportement idéal de la solution, des considérations de non-idéalité peuvent les éclairer. À titre d'exemple, l'étude de Duan *et al.* (1992b) illustre qu'à 50 MPa et 573 K l'activité de $H_2O$ dans une solution aqueuse contenant 6 % molaires de $CO_2$ est de 0.96 (et non de 0.94 comme l'imposerait l'hypothèse idéale). Toutes les études disponibles dans le système $H_2O - CO_2$ suggèrent que celui-ci est irrégulier à haute pression et basse température (Bollengier *et al.*, 2013). Les valeurs de Duan *et al.* (1992b) peuvent être transposées aux présents résultats. En reconsidérant la baisse d'activité de 4 % observée (la réelle observable des expériences de Bollengier *et al.* (2013), reportée en losanges rouges sur la figure 3.6) en une solubilité de 6 % du $CO_2$ (losanges noirs), les nouvelles valeurs de solubilité correspondent alors bien aux valeurs prédites par le modèle.

Deux points méritent d'être précisés en conclusion de cette modélisation du $CO_2$ à haute pression. Premièrement, les valeurs de solubilité calculées à 0.1 et 0.3 GPa pour établir les diagrammes de phase du système binaire (chapitre 4) n'ont pas pris en compte de dépendance en pression du volume molaire partiel du $CO_2$ dans l'expression 3.20. Ces résultats ont été obtenus en considérant un $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$ de 32 $cm^3.mol^{-1}$, valeur permettant une bonne reproduction des résultats de Duan *et al.* (2003) jusqu'à 0.2 GPa et compatible avec l'étude de Dhima *et al.* (1999). Les différentes étapes des calculs à l'origine de la figure 3.6 (page 132) ont démontré que l'effet de la pression sur $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$ n'avait pas d'influence notable sur les résultats de l'approche jusqu'à 0.2 GPa.

Deuxièmement, si l'approche présentée en figure 3.6 semble suggérer un effet de la pression sur $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$, effet prévisible (diminution de $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$ lorsque la pression augmente) devant significativement contribuer à favoriser la solubilité du $CO_2$ à des pressions de l'ordre du GPa, cette approche reste aujourd'hui très préliminaire. D'une part, l'équation d'état décrivant la fugacité du $CO_2$ utilisée pour cette approche (Duan *et al.*, 1992a) n'est donnée valide que jusqu'à 1 GPa. Si la plupart

des équations d'état du $CO_2$ décrites précédemment s'avèrent prédictives au-delà de leur gamme de pression de référence (e.g. Duan *et al.*, 1995 ; Span et Wagner, 1996), l'utilisation d'une loi à l'applicabilité avérée à ces pressions (notamment jusqu'au point contraint à 2.3 GPa) sera un pré-requis de toute poursuite ultérieure de cette approche. D'autre part, l'activité du constituant $H_2O$ dans la solution aqueuse à ces conditions est inconnue. Si un effet de non-idéalité telle que celui donné par Duan *et al.* (1992b) cohérent avec les autres études disponibles semble effectivement rapprocher les prévisions du modèle des données expérimentales, une détermination précise du coefficient d'activité de $H_2O$ s'avérera nécessaire pour valider définitivement cette approche. Une méthode de quantification précise de la concentration du $CO_2$ en solution lors d'expériences du type de celles menées durant la thèse est proposée en perspective (chapitre 6). De telles données (solubilité) couplées à la baisse du point de fusion observée (activité) permettront une détermination directe du coefficient d'activité de $H_2O$ à ces conditions. Enfin, l'expression de la constante de Henry utilisée pour décrire la solubilité du $CO_2$ ne semble plus adaptée lorsque le $CO_2$ dissous est en équilibre avec du $CO_2$ sous forme solide. L'augmentation de la solubilité avec la diminution de température suggérée par le modèle, bien que cohérente avec le comportement observé durant les expériences lorsque le $CO_2$ fut présent en phase fluide, a été contredite par l'observation au cours des mêmes expériences de la croissance des cristaux de $CO_2$ lors de la même baisse de température à plus haute pression. Si cette observation ne remet pas nécessairement en cause l'ordre de grandeur offert par l'approche, elle illustre néanmoins que la loi sous sa forme présente est incapable de prédire deux effets antagonistes de la température suivant la pression du système.

### 3.3.3 Clathrates : le modèle de van der Waals et Platteeuw

La modélisation des hydrates clathrates selon l'approche de van der Waals et Platteeuw (1959) repose sur la définition dans le système unaire $H_2O$ de structures théoriques "vides" correspondant aux squelettes de molécules d'eau de ces phases (figure 1.13, page 52). La stabilité de chaque structure est assurée par le remplissage variable des cages formant le squelette de molécules d'eau :

$$\mu_{\mathrm{H_2O}}^{clath} = \mu_{\mathrm{H_2O}}^{vide} + R.T. \sum_i \nu_i \ln\left(1 - \sum_M \gamma_{Mi}\right) \tag{3.22}$$

avec $\mu_{\mathrm{H_2O}}^{clath}$ le potentiel chimique de $H_2O$ dans la phase clathrate, valeur correspondant au potentiel chimique de $H_2O$ dans l'hypothétique structure vide $\mu_{\mathrm{H_2O}}^{vide}$ modéré par le taux de remplissage $\gamma_{Mi}$ de chaque type de cavité $i$ par chaque type d'hôte $M$ et par la stœchiométrie $\nu_i$ de chaque cavité ($\nu_i$ représentant le nombre de cages de type $i$ par molécule d'eau).

L'équation 3.22 suit un formalisme très similaire à la prise en compte générale de l'influence de l'activité sur le potentiel chimique (équation 3.10). Dans l'équation 3.22, le potentiel chimique de chaque molécule d'eau est diminué d'autant que la contribution de cette molécule à la formation d'une cavité est grande et que le

remplissage de cette cavité est important. La stabilité de la structure clathrate ne dépend pas du remplissage individuel de chaque cavité de la structure mais bien du remplissage moyen des cavités dans l'environnement d'une molécule d'eau. Cette capacité permet aux phases clathrates de ne pas être des composés stœchiométriques quand bien même le remplissage de chaque cavité est en première approximation binaire. Le taux moyen de remplissage de chaque type de cavité correspond ainsi à la probabilité de remplissage de chaque type de cavité. Cette formulation illustre habilement la capacité de la thermodynamique statistique à prédire des propriétés macroscopiques (pression, température, composition de stabilité) à partir de caractéristiques microscopiques (Sloan et Koh, 2008).

Le formalisme proposé par van der Waals et Platteeuw (1959) repose sur le modèle d'adsorption de Langmuir (1918) pour décrire la probabilité de remplissage de chaque type de cavité :

$$\gamma_{Mi}(P,T) = \frac{C_{Mi}.f_M}{1+\sum_K (C_{Ki}.f_K)} \tag{3.23}$$

avec $C_{Mi}$ la constante de Langmuir du gaz $M$ dans une cavité de type $i$ et $f_M$ la fugacité du gaz $M$. La sommation sur toutes les espèces hôtes $K$ permet à ce formalisme de prendre en compte la présence de plusieurs gaz dans une même structure formée de plusieurs types de cages de géométries différentes (à titre d'exemple, la structure cristalline du clathrate sI est formée d'un agencement de deux types de cages pouvant toutes deux accueillir du $CO_2$, du $CH_4$ ou du Xe (Sloan et Koh, 2008)). La constante de Langmuir est définie telle que :

$$C_{Mi}(T) = \frac{4\pi}{k.T}\int_0^\infty \exp\left(\frac{-w(r)}{k.T}\right).r^2.dr \tag{3.24}$$

avec $k$ la constante de Boltzmann, $r$ le rayon d'intégration ($r = 0$ étant le centre de la cavité) et $w(r)$ le potentiel moléculaire de symétrie sphérique décrivant les interactions entre la molécule hôte et les molécules d'eau formant la cavité. En partant de l'expression de Tee *et al.* (1966), Bakker *et al.* (1996) proposent l'équation suivante pour le calcul des potentiels moléculaires des cavités :

$$\begin{aligned} w(r) = 2Z.\epsilon_{ij}\Bigg\{ & \frac{(\sigma_{ij}-2a_{ij})^{12}}{r.R^{11}}\left(\delta^{10}+\frac{2a_{ij}}{R}\delta^{11}\right) \\ & -\frac{(\sigma_{ij}-2a_{ij})^{6}}{r.R^{5}}\left(\delta^{4}+\frac{2a_{ij}}{R}\delta^{5}\right)\Bigg\} \end{aligned} \tag{3.25a}$$

$$\delta^n = \frac{1}{n}\left\{\left(1-\frac{r}{R}-\frac{2a_{ij}}{R}\right)^{-n}-\left(1+\frac{r}{R}-\frac{2a_{ij}}{R}\right)^{-n}\right\} \tag{3.25b}$$

avec $w(r)$ le potentiel moléculaire dépendant de $r$ la distance au centre de la cavité (le rayon d'intégration), et avec $Z$ le nombre de coordination, $R$ le rayon de la cavité, $a_{ij}$ la distance d'interaction moléculaire entre une molécule d'eau et une molécule hôte, et $\epsilon_{ij}$ et $\sigma_{ij}$ les paramètres de Kihara pour la molécule hôte considérée.

Les équations 3.22 à 3.25 permettent de décrire le remplissage et la stabilité du clathrate en fonction de la fugacité des espèces gazeuses présentes dans le système. Ces équations mettent également en jeu plusieurs paramètres spécifiques à la structure et/ou à l'hôte, paramètres devant être déterminés expérimentalement ou obtenus par inversion de données de stabilité (e.g. la courbe de dissociation à haute température du clathrate telle que déterminée dans le chapitre 4). La plupart des paramètres implémentés à ce jour dans le modèle pour le clathrate sI de $CO_2$ sont ceux retenus par Bakker *et al.* (1996) après une revue critique des données disponibles.

Les paramètres de la structure sI "vide" sont issus de l'étude de Bakker *et al.* (1996). La structure sI est définie dans le modèle de façon analogue aux phases de glace avec un point de référence (0.1 MPa, 273.15 K) et une enthalpie de cristallisation (21.67 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$). Cependant, contrairement à l'approche originale de Choukroun et Grasset, ce point de référence ne se situe pas à l'équilibre entre la structure sI hypothétique et la phase liquide. L'écart à l'équilibre réel correspond à un $\Delta\mu$ au niveau du point d'ancrage de 1297 J.mol$^{-1}$. Le volume de la structure (et sa dépendance en pression) est considéré semblable à celui de la glace Ih. Il fut tenté dans un premier temps d'utiliser les valeurs du modèle de Choukroun et Grasset (2010) pour cette phase, mais cette approche ne permit pas la reproduction de la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ à haute pression. En conséquence, les valeurs de Bakker *et al.* (1996), plus adéquates, furent conservées ($V_{H_2O} = V_0 . \exp(-\beta_T(P - P_0))$, avec $V_0 = 19.6$ cm$^3$.mol$^{-1}$ et $\beta_T$, le coefficient de compressibilité isotherme, égal à $10^{-4}$ MPa$^{-1}$). Par souci de cohérence, la capacité calorifique proposée par Bakker *et al.* (1996) a également été conservée ($C_P = -0.3840 + 0.1406\ T$, avec $T$ la température en K). Aucune des équations proposées par Bakker *et al.* (1996) pour les propriétés de la phase liquide ne fut conservée, la modélisation de cette phase étant laissée au modèle thermodynamique éprouvé du LPG-Nantes.

D'après Bakker *et al.* (1996), le paramètre d'interaction $H_2O - CO_2$ (paramètre $a_{ij}$ de l'équation 3.25) vaut 34.025 pm. Les paramètres de Kihara spécifiques au clathrate sI de $CO_2$, obtenus par inversion de données de stabilité, valent $\epsilon_{ij} =$ 365.9 pm et $\sigma_{ij}/k = 174.44$ K (avec k la constante de Boltzmann). Le rayon des cages des deux cavités de la structure sI, issues de Sloan et Koh (2008), valent 3.95 et 4.33 Å pour les petites et les grandes cavités, respectivement.

Les résultats issus du modèle sont comparés aux données expérimentales acquises durant la thèse (chapitre 4) en figure 3.7, page 137. Les résultats obtenus avec l'ensemble des paramètres présentés ci-avant sont figurés par des pointillés noirs ; pour comparaison, les résultats obtenus avec les paramètres de volume de la glace $H_2O$ Ih de Choukroun et Grasset (2010) sont représentés par des pointillés violets. Ces calculs ont été effectués en prenant en compte le modèle de solubilité complet détaillé dans la partie précédente (prise en compte de la dépendance en pression du paramètre $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$ et de l'activité de $H_2O$ dans la solution inspirée de l'étude de Duan *et al.* (1992b)). Dans le cadre d'un comportement idéal, la baisse du point de fusion ainsi calculée (affectant également la température de dissociation du clathrate) équivaut à une solubilité du $CO_2$ à peu près constante de 4 % molaires le long des courbes de fusion du clathrate et de la glace VI.

L'incorporation au modèle originel de l'ensemble des travaux présentés dans cette section permet une reproduction satisfaisante de la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ (figure 3.7, page 137). Sur la gamme de pressions entre 0 et 0.7 GPa où le clathrate présente un équilibre avec la solution aqueuse, l'écart entre les données et les valeurs prédites par le modèle est inférieur à 2 K. La définition de la phase clathrate permet également au modèle de calculer l'équilibre entre cette phase et la glace $H_2O$ VI (figure 3.7, page 137). La différence de volume très importante entre les deux phases, largement défavorable au clathrate à cette pression, est responsable d'une transition presque indépendante de la température. Cette prédiction du modèle correspond aux observations menées à ces pressions et à l'apparition de l'hydrate de haute pression au-delà de 0.8 GPa.

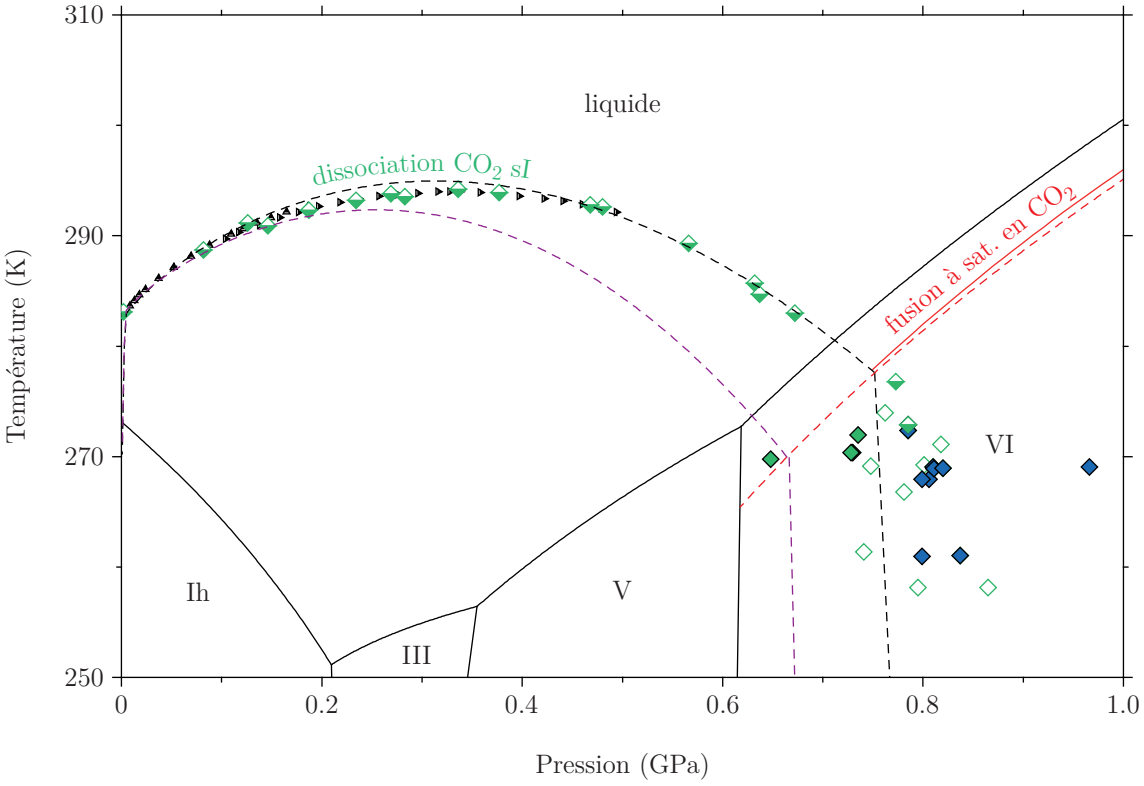



**Figure 3.7** – Calcul de la stabilité du clathrate sI de $CO_2$ grâce au modèle de Choukroun et Grasset (2010) modifié. Les données de stabilité (traits pleins et symboles) sont issues du chapitre 4. Les équilibres liquide – solide dans le système unaire (traits noirs) ont été calculés à l'aide du modèle original de Choukroun et Grasset (2010). La courbe de fusion obtenue à saturation en $CO_2$ (trait rouge) est un lissage empirique des points obtenus au cours des expériences de la thèse. Les données de stabilité du clathrate sI sont issues de la littérature (triangles noirs : Takenouchi et Kennedy, 1965 ; Nakano *et al.* 1998) et des expériences menées au cours de la thèse (losanges verts partiellement remplis - dissociation du clathrate sI de $CO_2$ ; losanges verts pleins - stabilité du clathrate sI de $CO_2$ ; losanges verts vides - clathrate sI de $CO_2$ instable ; losanges bleus - stabilité de l'hydrate de haute pression du $CO_2$). Les équilibres calculés par le modèle sont représentés en traits pointillés (stabilité du clathrate avec les paramètres retenus - pointillés noirs ; stabilité du clathrate avec les paramètres de volume de la glace $H_2O$ Ih de Choukroun et Grasset (2010) - pointillés violets ; courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI avec la dépendance à la pression de $\upsilon^{\infty}_{CO_2}$ et la correction d'activité inspirée de l'étude Duan *et al.* (1992b) - pointillés rouges).

Un objectif important de l'approche thermodynamique est le calcul des équilibres entre le clathrate et la phase liquide sous la température de plus haute stabilité de l'hydrate (i.e. appauvrissement en gaz du liquide en présence du clathrate aux basses températures, ou plus basse température de stabilité du clathrate dans un liquide pauvre en gaz). Pour la construction des diagrammes de phase isobares au cours de cette thèse (voir chapitre 4), ces équilibres furent calculés selon l'approche mise en œuvre par Choukroun *et al.* (2010) : grâce aux équations 3.18 (page 129) et 3.23 (page 135), une diminution de la fugacité du gaz dans le système se traduit par une baisse de sa solubilité dans la phase liquide et par et une diminution de la température de stabilité du clathrate. Ainsi, en explorant une gamme de fugacités inférieures à la fugacité de référence du gaz à la pression du système, il est possible de décrire l'équilibre entre la phase clathrate et le liquidus jusqu'au solidus de la glace d'eau stable à la pression d'intérêt (Bollengier *et al.*, 2013, figure 5). Les résultats issus de cette approche furent comparables à ceux obtenus par Bellino (2012) jusqu'à 0.2 GPa en suivant l'approche de Handa (1990) (écarts absolus sur la solubilité molaire du $CO_2$ inférieurs à quelques dixièmes de pourcent). Bergeron *et al.* (2007, 2010) ont proposé une description thermodynamique plus élaborée de ces équilibres qui pourra être prise en compte dans de futurs développements.

L'implémentation des phases clathrates n'est à ce jour pas terminée. Une attention particulière devra notamment être apportée aux valeurs des différents paramètres utilisés. Si l'étude de Bakker *et al.* (1996) en propose une revue et une sélection critique, des études expérimentales et numériques ultérieures ont poursuivi leur meilleure détermination. L'équation du volume de la phase sI illustre bien ce problème. Bakker *et al.* (1996) utilisent une équation simple pour reproduire le comportement de la glace $H_2O$ Ih. Le jeu d'équations utilisé par Choukroun et Grasset (2010), pourtant plus robuste sur le domaine de stabilité de cette phase, ne permet pas de reproduire la courbe de dissociation du clathrate au-delà de 0.3 GPa. Ceci s'explique par le fait que l'expression plus complexe utilisée par Choukroun et Grasset (2010), bien adaptée sur la gamme de pressions d'existence de la glace $H_2O$ Ih ($0 - 0.2$ GPa), n'a jamais été destinée à être extrapolée à des pressions de l'ordre du GPa. À l'inverse, la formulation de Bakker *et al.* (1996) présente une dépendance à la pression mathématiquement plus simple traduisant davantage le comportement général des glaces et souffrant moins d'une extrapolation aux hautes pressions. Les paramètres de Kihara, obtenus par inversion par ajustement de données de dissociation, constituent également une source d'erreur du modèle : si les valeurs proposées par les différentes études revues sont globalement semblables, elles ne sont cependant jamais identiques en raison de leur dépendance à l'inversion (autres paramètres utilisés conjointement dans le modèle). D'autres paramètres tels que la dilatation thermique des cages du clathrate (paramètre influant sur leur probabilité de remplissage et donc sur la stabilité du clathrate) mériteront également d'être considérés.

Indépendamment de ces travaux futurs, les résultats présentés en figure 3.7 valident l'implémentation de la modélisation des hydrates clathrates. Cette étude valide l'applicabilité du modèle de van der Waals et Platteeuw aux très hautes pressions pour le clathrate sI de $CO_2$. Ces résultats comparables à ceux de Lunine et Stevenson (1985) pour le clathrate sI de $CH_4$ ouvrent la voie à la modélisation

du clathrate mixte de $CO_2 - CH_4$ (voir chapitre 6). Une note détaillant les lois et paramètres rajoutés au modèle a été jointe au programme (`readme.txt`).

# Chapitre 4

# Le système $H_2O - CO_2$

Le chapitre 4 présente l'essentiel des résultats expérimentaux dans le système binaire $H_2O - CO_2$ produits et valorisés au cours des deux premières années de la thèse. Il est articulé autour de l'article publié dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* qui en expose les résultats les plus importants. Au début de la thèse, les rapports de premières expériences jusqu'alors non valorisées ont été analysés afin de préciser au mieux les contraintes expérimentales disponibles en plus de celles publiées dans la littérature. Les expériences complémentaires nécessaires ont alors été menées en parallèle de l'implémentation du clathrate sI de $CO_2$ dans le modèle thermodynamique. Ce chapitre ne traite que des résultats expérimentaux, les résultats de la modélisation étant exposés dans le chapitre 3 dédié au modèle. La section 4.1 expose en objectifs les principaux points devant être éclairés par l'étude des systèmes eau – gaz (et, plus particulièrement, du système $H_2O - CO_2$) dans le cadre de l'étude des satellites de glace. Par rapport à ces points sont présentés les études disponibles dans la littérature et les travaux effectués au LPG-Nantes antérieurement à cette thèse. En section 4.2, les expériences complémentaires menées et le traitement des données réalisé durant la thèse sont détaillés, amenant à la présentation de l'article en section 4.3. Enfin, des informations supplémentaires d'analyse bibliographique et quelques résultats additionnels non présentés dans l'article sont exposés en section 4.4.

## 4.1 Cadre de l'étude

### 4.1.1 Objectifs

La compréhension des équilibres impliquant phases liquides et solides dans les systèmes eau – gaz nécessite d'une part la définition du comportement de la solution aqueuse en équilibre avec les phases solides et d'autre part la définition des domaines de stabilité des glaces des systèmes purs et des hydrates éventuellement présents dans le système. Avec ces deux éléments, il est possible de déterminer, sur les gammes de conditions P-T-X contraintes, la (les) phase(s) à l'équilibre dans le système à des conditions données. En première approche, l'étude des satellites de

glace restreint le besoin de connaissance de ces systèmes aux compositions "riches en eau", soit, pour les systèmes présentant une immiscibilité des deux constituants comme le binaire $H_2O - CO_2$, aux phases rencontrées en présence du liquide riche en $H_2O$ (jusqu'à saturation par l'autre constituant). Ce sont donc ces éléments dans ce cadre spécifique que cette étude va chercher à définir pour le système $H_2O - CO_2$.

En détail, la compréhension du comportement des solutions aqueuses nécessite la connaissance de la composition du fluide et de l'activité du constituant $H_2O$ dans le fluide. La teneur minimale du fluide en $H_2O$ est contrainte par la solubilité du $CO_2$ dans la phase aqueuse. La déviation du comportement de la solution par rapport au cas idéal se traduit alors en fonction de la composition par l'éloignement à la valeur unitaire du coefficient d'activité de $H_2O$ dans cette phase. Si la composition des phases de glace d'eau reste inchangée dans le système binaire (solubilité négligeable du gaz dans les phases de glace), la seule description du comportement du fluide permet de reproduire les écarts observés pour ces phases de glace par rapport au système unaire. Dans le cas contraire, l'estimation de la composition et de l'activité du constituant $H_2O$ dans les phases de glace est alors également nécessaire. L'étendue en pression et température des domaines de stabilité des hydrates peut être déterminée par suivi des transitions de phase à l'équilibre. Dans cette étude, un intérêt particulier est porté aux températures les plus élevées de stabilité des hydrates de $CO_2$ correspondant aux équilibres entre ces hydrates et la phase aqueuse. Également, les possibles transitions à haute pression vers de nouvelles phases ou la dissociation des phases connues à basse pression doivent être déterminées. Ces deux investigations doivent être menées en présence de phases saturées en $CO_2$ afin de déterminer les conditions de stabilité optimale des hydrates. Cependant, la considération de la stabilité moindre des hydrates à sous-saturation est importante pour la compréhension des environnements et processus n'offrant pas des teneurs en $CO_2$ suffisantes pour permettre la saturation ; cet aspect doit donc également être quantifié.

En résumé, la définition P-T-X du système $H_2O - CO_2$ recherchée doit couvrir (a) la solubilité du $CO_2$ dans la phase aqueuse aux équilibres liquide – glace et liquide – hydrate, (b) la solubilité du $CO_2$ dans les phases de glace d'eau, (c) la solubilité du $CO_2$ dans la phase fluide riche en $H_2O$ en-dehors et à l'intérieur du domaine de stabilité des hydrates, (d) la température de dissociation des hydrates à saturation et sous-saturation en $CO_2$ et (e) les limites de stabilité en pression des hydrates. Pour les questions ayant trait à la solubilité du $CO_2$ dans la phase aqueuse et les glaces d'eau (points (a), (b), et (c)), la question de l'activité de $H_2O$ dans ces phases doit également être abordée.

### 4.1.2 Apports de la littérature

#### Solubilité du $CO_2$ dans la phase aqueuse

La quasi-totalité des études menées dans le système $H_2O - CO_2$ ont été dédiées au domaine des basses pressions ($P \leq 0.2$ GPa) et/ou des hautes températures ($T \geq 650$ K). La seule exception notable est le travail de Tödheide et Franck (1963) conduit jusqu'à 0.35 GPa à des températures égales ou supérieures à 325 K (figure

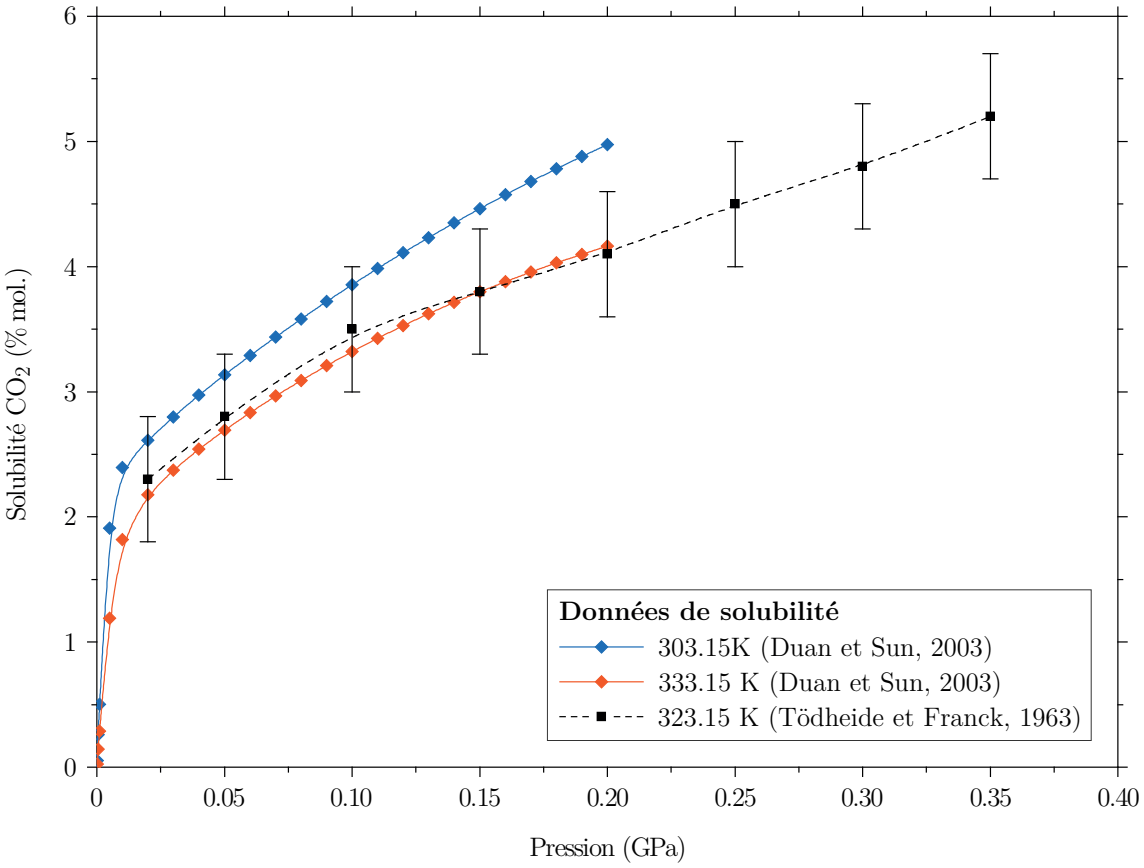



**Figure 4.1** – Solubilité du $CO_2$ dans l'eau (système binaire $H_2O - CO_2$) d'après les données expérimentales de Tödheide et Franck (1963) et d'après les données du modèle de Duan et Sun (2003). Les symboles bleus et oranges représentent les solubilités à 303.15 et 333.15 K, respectivement, d'après le modèle de Duan et Sun (2003). Les symboles noirs sont les données expérimentales disponibles aux plus basses températures explorées par Tödheide et Franck (1963).

1.12, page 50). En conséquence, aux températures proches des domaines d'existence des glaces d'eau et des hydrates de $CO_2$, la solubilité du $CO_2$ dans la phase aqueuse n'est pas connue au-delà de ces pressions modérées. Les modèles thermodynamiques de la littérature reproduisent les données expérimentales disponibles jusqu'à 0.1 GPa (e.g. Duan *et al.*, 1992b ; Diamond et Akinfiev, 2003 ; Sun et Dubessy, 2010), 0.15 GPa (Yan et Chen, 2010), et 0.2 GPa (Duan et Sun, 2003). Les données disponibles suggèrent que la solubilité du $CO_2$ atteint environ 5 % molaires à 0.2 GPa à température ambiante et illustrent l'effet modéré de la pression sur la solubilité du $CO_2$ au-delà de quelques dizaines de MPa (figure 4.1, page 143).

Cet effet de la pression n'est cependant pas négligeable, et la nature irrégulière du système binaire $H_2O - CO_2$ à haute pression et basse température (Duan *et al.*, 1992b ; Joyce et Blencoe, 1994 ; Anovitz *et al.*, 1998 ; Aranovich et Newton, 1999 ; Blencoe *et al.*, 1999) rend hasardeuse toute extrapolation de ces profils de solubilité dans la gamme de pression du GPa. À titre d'illustration, une extrapolation linéaire des profils de la figure 4.1 suggérerait des valeurs de solubilité comprises entre 10 et 13 % molaires à 1 GPa. Ces valeurs sont en contradiction avec les observations de Qin *et al.* (2010) et les nôtres (Bollengier *et al.*, 2013) suggérant, d'après la

composition globale des échantillons étudiés, que la solubilité du $CO_2$ est inférieure à $5 \pm 1$ % et $8 \pm 1.5$ % molaires vers 1.3 et 1.7 GPa, respectivement. Avec les seules données de la littérature, la solubilité du $CO_2$ dans l'eau (de même que l'activité de l'eau dans la phase aqueuse) est donc une réelle inconnue au-delà de 0.35 GPa aux températures d'intérêt de cette étude.

### Solubilité du $CO_2$ dans les glaces d'eau

La solubilité des gaz dans les phases de glace d'eau reste aujourd'hui une inconnue notable, tout particulièrement, ici encore, au-delà de quelques centaines de MPa. Les études climatiques ont été à l'origine d'un nombre important de travaux sur l'emprisonnement et la diffusion des gaz atmosphériques (et plus spécifiquement du $CO_2$) dans les particules et formations de glace (e.g. Dominé et Thibert, 1996 ; Textor *et al.*, 2003 ; Ahn *et al.*, 2008 ; McNeill *et al.*, 2012). Cependant, ces études couvrent la question du piégeage des gaz par des cavités physiques (i.e. non liées à la structure moléculaire du cristal de glace) des particules elles-mêmes ou des structures formées par leur agrégation (glaciers, calottes).

La solubilité des gaz dans le réseau cristallin des glaces est elle moins contrainte. D'une façon générale, cette solubilité est considérée négligeable par rapport aux solubilités en phase aqueuse. Quelques études disponibles, cependant, illustrent des résultats de prime abord contre-intuitifs. Particulièrement, les travaux de Dyadin *et al.* (1994), Kosyakov et Shestakov (2002) et Ildyakov *et al.* (2013) ont montré que la solubilité de l'hélium est plus importante dans la glace $H_2O$ Ih qu'en phase aqueuse entre 0 et 0.2 GPa. Par ce seul effet, la température de fusion de la glace Ih est plus élevée dans le système $H_2O - He$ que dans le système unaire. Cette solubilité particulière dans la phase solide est due à la taille réduite de l'atome d'hélium (rayon de van der Waals de 1.40 Å (Mantina *et al.*, 2009)) par rapport aux dimensions de la maille cristalline de la glace. Pour la même raison, le néon (r = 1.54 Å) exhibe un comportement similaire (Kosyakov et Shestakov, 2002) au contraire de l'argon (r = 1.88 Å) et des autres gaz nobles plus volumineux. La solubilité dans la glace $H_2O$ Ih de l'hélium, le plus soluble de ces gaz, n'excède pas 1.3 % molaire à 0.2 GPa et 253.15 K. En raison du plus grand volume de la molécule de $CO_2$ en comparaison de l'atome d'argon (la liaison double C=O mesure 1.16 Å), la solubilité du $CO_2$ dans les phases de glace d'eau est considérée négligeable dans la présente étude. En conséquence, d'un point de vue thermodynamique, l'activité de $H_2O$ dans ces phases conserve donc sa valeur unitaire.

### Solubilité du $CO_2$ en présence du clathrate sI

La présence du clathrate sI en équilibre avec la phase fluide modifie la teneur en $CO_2$ de cette dernière. Sous la température de dissociation optimale de l'hydrate (température univariante dans la région d'immiscibilité), une diminution de la température entraîne une croissance de l'hydrate au détriment du gaz présent dans la phase aqueuse. Le solvus du système définissant la saturation du gaz dans la phase aqueuse (en l'absence de l'hydrate) devient alors métastable sous cette température

de dissociation univariante. La saturation du gaz dans la phase aqueuse est alors définie par un nouvel équilibre à plus basse concentration s'éloignant progressivement du solvus avec la diminution de température (Huo *et al.*, 2002 ; Huo *et al.*, 2003). Autrement dit, pour des concentrations en gaz notablement inférieures à la concentration du solvus, il est possible de former la phase clathrate si la température du système est suffisamment basse. La température de plus haute stabilité de cet hydrate dépend alors, dans ce cas particulier, de la concentration du gaz dans le système (la température de dissociation devient divariante). Plus la concentration en gaz est importante, plus la température de dissociation est élevée, et la température de dissociation la plus élevée possible est atteinte lorsque le gaz arrive à la valeur de saturation du solvus.

Cette stabilité à plus basse température dans une phase aqueuse sous-saturée au regard du solvus a été mise en évidence expérimentalement (e.g. Choukroun *et al.*, 2010). La diminution de la concentration de saturation à basse température en présence de l'hydrate a été mise en évidence expérimentalement dans le système $H_2O - CO_2$. Someya *et al.* (2005) présentent les quelques références disponibles dans ce système. Cependant, ces données restent limitées à quelques dizaines de MPa. Ce phénomène a toutefois été décrit d'un point de vue thermodynamique pour les systèmes $H_2O - CO_2$, $H_2O - CH_4$, et $H_2O - CO_2 - CH_4$ (Handa, 1990 ; Hashemi *et al.*, 2006 ; Bergeron *et al.*, 2007 ; Bergeron *et al.*, 2010 ; Bruusgaard et Servio, 2011). Pour les présents travaux, cet équilibre divariant hors de la région d'immiscibilité a été calculé d'après la loi de Henry en suivant l'approche adoptée par Choukroun *et al.* (2010). Ce point est détaillé dans le chapitre 3 dédié à l'approche thermodynamique.

### Température de dissociation du clathrate sI de $CO_2$

Jusqu'à de récentes études à haute pression, le clathrate sI de $CO_2$ était le seul hydrate de $CO_2$ connu. En tant qu'objet d'intérêt de l'industrie pétrolière et principal protagoniste des solutions de stockage sous-marin de ce gaz à effet de serre, la stabilité du clathrate sI de $CO_2$ a été étudiée par de nombreux auteurs (voir Sloan et Koh, 2008, et références incluses). Jusqu'à quelques MPa, les équilibres entre le clathrate, la phase aqueuse et la phase gazeuse ont été décrits en détails (e.g. Diamond, 2001 ; Longhi, 2005 ; Longhi, 2006) (figure 4.2, page 146). Au-delà de quelques dizaines de MPa, la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ a été explorée jusqu'à 82 MPa par Ohgaki et Hamanaka (1995) et 0.2 GPa par Takenouchi et Kennedy (1965). Nakano *et al.* (1998) ont exploré cet équilibre jusqu'au point quadruple défini par l'intersection de la courbe de dissociation de l'hydrate et la transition liquide – solide du $CO_2$ vers 0.5 GPa (figure 4.3, page 147). Au-delà de 0.5 GPa, seuls Manakov *et al.* (2009) tentèrent de déterminer la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$. Cependant, les résultats présentés par ces auteurs, bien que topologiquement en accord avec les études précédentes, se sont illustrés par des températures nettement supérieures (figure 4.3). Pour expliquer ce désaccord, Manakov *et al.* (2009) ont proposé que seule leur étude avait été conduite aux conditions permettant au clathrate d'atteindre sa composition d'équilibre univariante, composition à laquelle sa température de dissociation est la plus élevée.

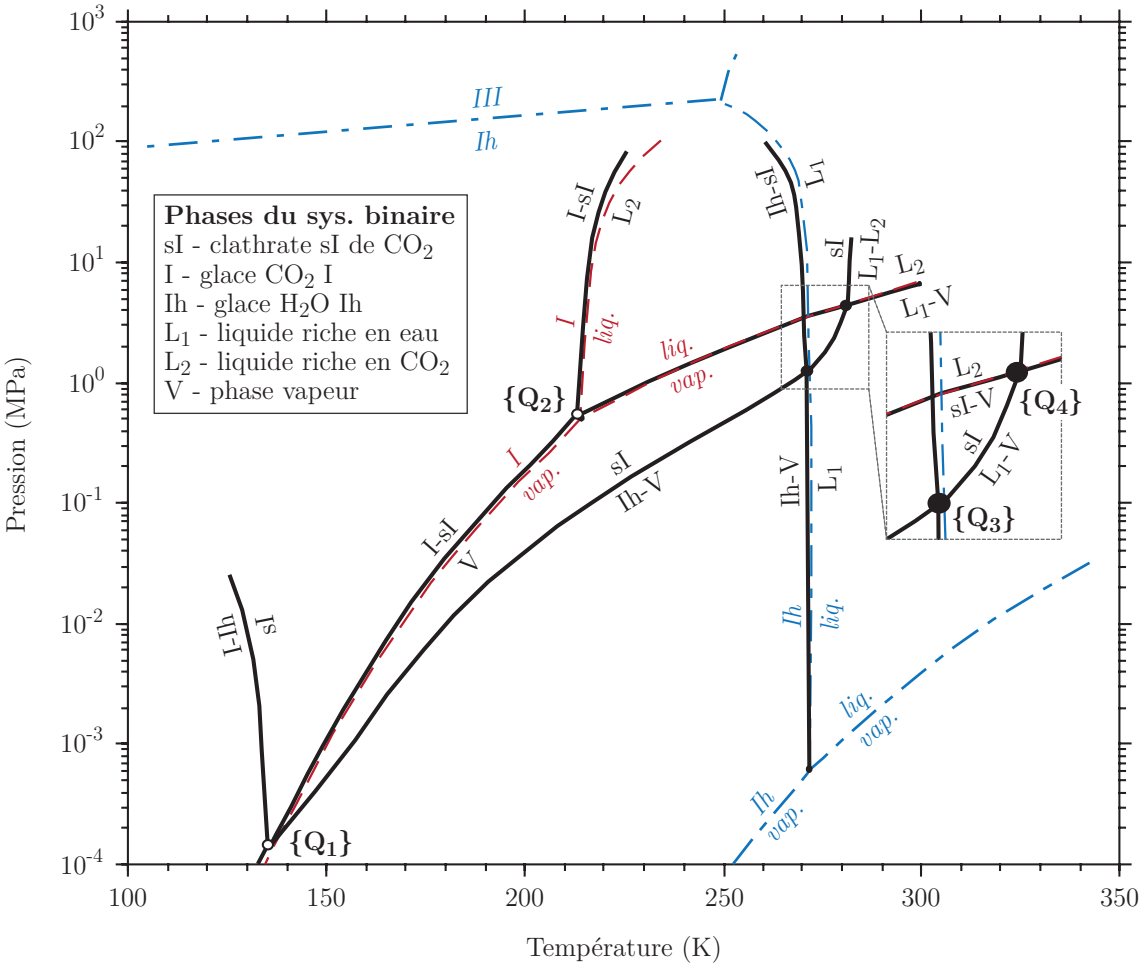



**Figure 4.2** – Figure 2a de Longhi (2006) (modifiée). Diagramme de phase du système $H_2O - CO_2$ à basse température. Les domaines de stabilité des phases dans les systèmes unaires sont délimités par des tirets bleus ($H_2O$) et rouges ($CO_2$). Les phases stables dans chaque domaine sont dénotées en minuscules italiques. Légende : I - glace $CO_2$ I ; Ih, II - glaces $H_2O$ Ih et II ; liq. - liquide ; vap. - vapeur. Les équilibres dans le système binaire sont représentés par des lignes noires. Légende : sI - clathrate sI de $CO_2$ ; I - glace $CO_2$ I ; Ih - glace $H_2O$ Ih ; $L_1$ - liquide riche en $H_2O$ ; $L_2$ - liquide riche en $CO_2$ ; V - phase vapeur. Les points quadruples sont indiqués entre crochets. Légende : $Q_1$ - I, Ih, sI, V ; $Q_2$ - I, $L_2$, sI, V ; $Q_3$ - $L_1$, Ih, sI, V ; $Q_4$ - $L_1$, $L_2$, sI, V.

Cependant, l'hypothèse des auteurs ne semblent pas valable au regard des compositions des échantillons qu'ils ont étudiés, et leurs résultats obtenus à différentes compositions remettent en cause leur méthodologie. Une critique détaillée de cette publication est proposée en section 4.4.2.

### Existence d'un hydrate de haute pression du $CO_2$

L'existence d'un hydrate de haute pression du $CO_2$ est rapportée pour la première fois par Hirai *et al.* (2010). L'étude de Hirai *et al.* (2010) présente une exploration détaillée du système $H_2O - CO_2$ entre 100 et 280 K et 0 et 2 GPa, avec sur ces intervalles plus d'une centaine de points d'équilibre pour le clathrate sI, l'hydrate de haute pression, et les mélanges de glace d'eau et de $CO_2$ observés après la déstabi-

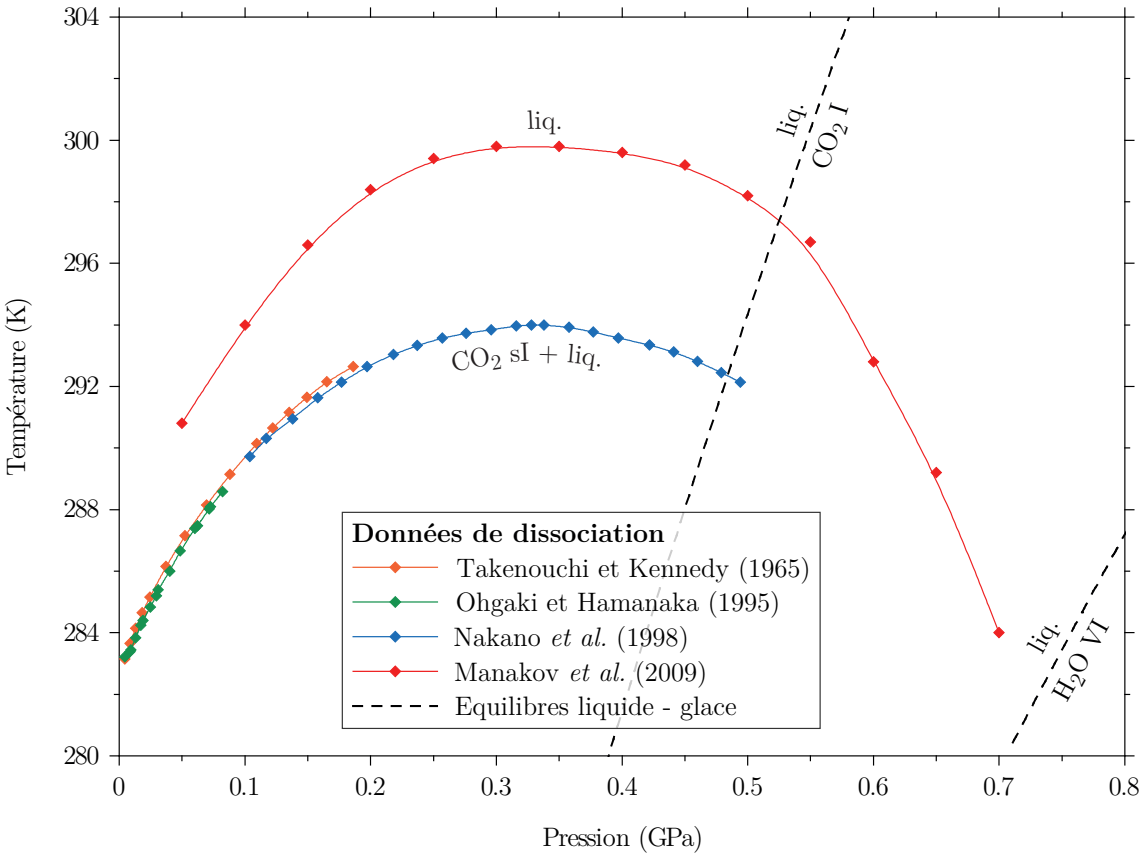



**Figure 4.3** – Température de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ en fonction de la pression. À haute pression, les seules études disponibles sont celles de Ohgaki et Hamanaka (1995) jusqu'à 80 MPa (symboles verts), Takenouchi et Kennedy (1965) jusqu'à 0.2 GPa (symboles oranges), et Nakano *et al.* (1998) jusqu'à 0.5 GPa (symboles bleus). Manakov *et al.* (2009) ont tenté d'explorer la courbe de dissociation jusqu'à 0.7 GPa (symboles rouges). Cependant, leurs résultats inattendus en contradiction avec la description thermodynamique des phases clathrates et les données expérimentales des auteurs précédents posent la question de la validité de leur étude (voir section 4.4.2). Les courbes de fusion des systèmes unaires sont symbolisées par les lignes pointillées noires.

lisation des hydrates (figure 4.4, page 148). Ces données expérimentales permettent de contraindre l'étendue P-T des domaines de stabilité des deux hydrates et constituent à ce jour - en comptant les travaux du LPG-Nantes - la base de données la plus fournie sur la stabilité de l'hydrate de haute pression. Il n'est cependant pas précisé dans la publication de Hirai *et al.* (2010) dans quelles conditions ont été acquises ces données P-T, notamment au regard du schéma exploratoire (profils isothermes ou isobares, augmentation seule ou allers-retours en pression) et du temps d'accommodation (attente de l'équilibre) avant acquisition d'un point P-T. Comme détaillé en section 4.4.2 (voir également section 5.1.3), ces précisions sont importantes pour permettre une estimation de la robustesse des données et un placement plus précis des transitions dans le diagramme de phase, particulièrement quand les points reportés traduisent l'observation d'une phase dans son domaine de stabilité et non l'observation d'un équilibre entre plusieurs phases.

Également, la topologie des équilibres représentés dans cette publication est discutable. Si l'extrapolation de la courbe de dissociation du clathrate sI est cor-

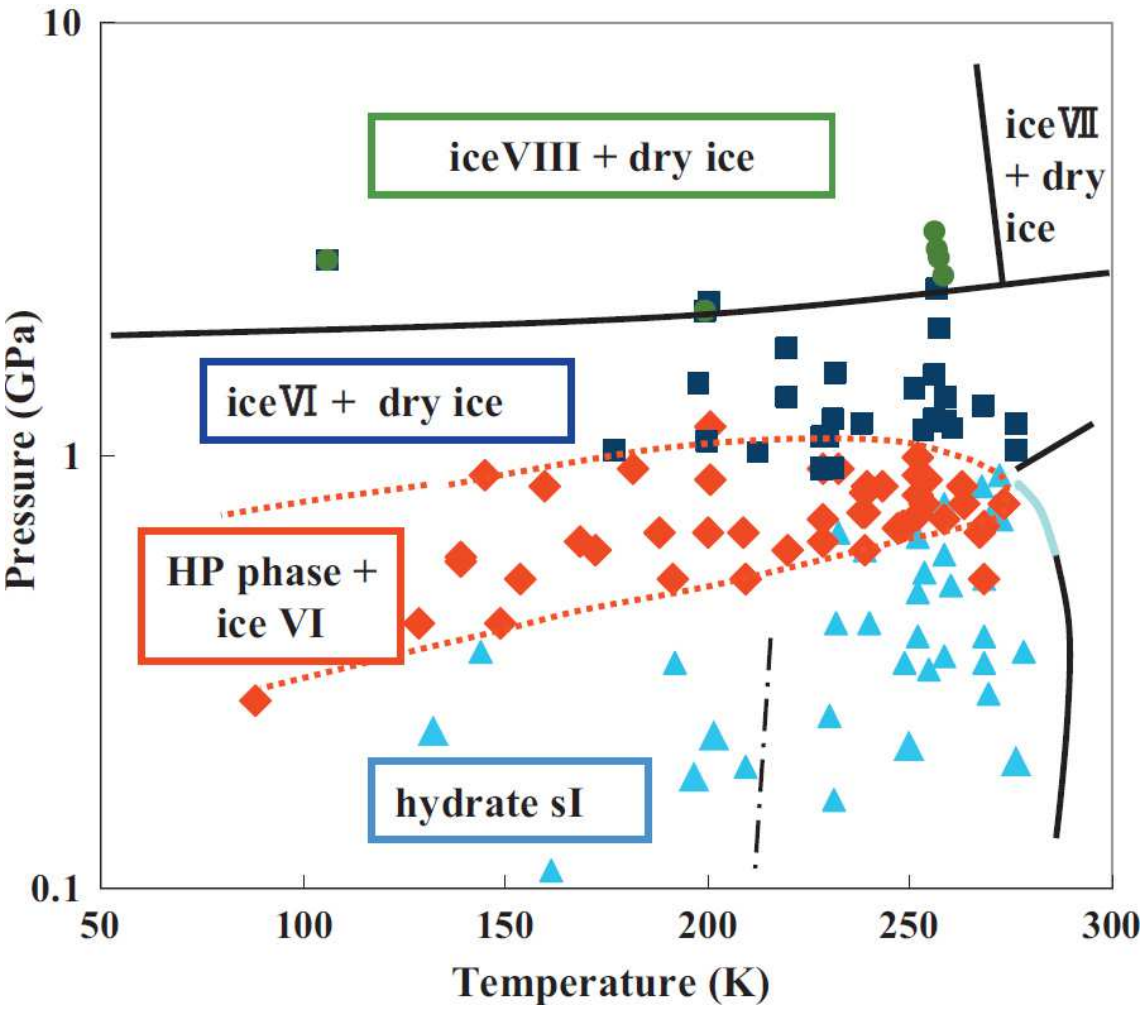



**Figure 4.4** – Figure 2 de Hirai *et al.* (2010) (non modifiée). Diagramme des transitions de phase dans le système $H_2O - CO_2$ à haute pression et basse température. Symboles : triangles bleus clairs - clathrate sI de $CO_2$ ; losanges oranges - hydrate de haute pression du $CO_2$ + glace $H_2O$ VI ; carrés bleus foncés - glace $H_2O$ VI + glace $CO_2$ ; cercles verts - glace $H_2O$ VIII + glace de $CO_2$. La ligne noire pointillée représente la limite approximative en-dessous de laquelle le taux d'hydratation de la phase sI diminue. *Symboles non légendés dans la publication, interprétés :* les lignes noires pleines délimitent les domaines de stabilité des glaces d'eau et symbolisent la courbe de dissociation du clathrate sI ; le segment bleu est une extrapolation de la courbe de dissociation du clathrate sI au-delà des pressions explorées par Nakano *et al.* (1998).

recte (segment bleu clair, figure 4.4, page 148), rien ne justifie qu'elle se prolonge sans rupture pour définir un des équilibres impliquant l'hydrate de haute pression - particulièrement la limite de stabilité en pression de l'hydrate de haute pression (équilibre entre l'hydrate et le mélange de glaces d'eau et de $CO_2$, ligne pointillée orange supérieure). De même, la représentation des différents équilibres délimitant le domaine de stabilité de l'hydrate de haute pression (incluant au moins l'équilibre entre le clathrate sI et l'hydrate et l'équilibre entre l'hydrate et les glaces d'eau et de $CO_2$) par une unique limite sans rupture n'est pas cohérente. L'étude de Hirai *et al.* (2010), bien qu'offrant une preuve indiscutable de l'existence du nouvel hydrate de $CO_2$ et un premier aperçu de son domaine de stabilité, appelle donc à une déter-

mination plus précise des pressions délimitant les domaines de stabilité des hydrates et à une construction P-T-X plus rigoureuse des diagrammes de phase du système $H_2O - CO_2$.

Au cours de leurs expériences, Hirai *et al.* (2010) ont pu déterminer la présence de l'hydrate de haute pression du $CO_2$ grâce à sa signature en diffraction de rayons X distincte de celle, connue, du clathrate sI. Cependant, les auteurs n'ont pu identifier la structure de cette nouvelle phase par comparaison avec les signatures de hydrates de gaz connus. Si la nature d'hydrate de la nouvelle phase est bien avérée, sa structure exacte (clathrate ?) reste donc indéterminée.

### 4.1.3 Les hydrates de $CO_2$ à Nantes au début de la thèse

L'exploration du système $H_2O - CO_2$ au LPG-Nantes a débuté lors de la thèse de Mathieu Choukroun (2007). En tirant parti des techniques mises en place pour l'exploration du binaire $H_2O - CH_4$ avec la cellule à enclumes de saphir, huit expériences furent menées afin de contraindre la dissociation du clathrate sI de $CO_2$ au-delà des résultats publiés précédemment (tableau 4.1, page 150, expériences CO2-1 à CO2-8). Bien que quatre de ces expériences permirent d'observer la dissociation du clathrate (CO2-1, CO2-2, CO2-4 et CO2-8), des problèmes de métrologie encore non élucidés à ce jour ont écarté l'utilisation de ces données dans la présente étude. Ces problèmes de métrologie ont été mis en évidence par (a) la déviation de ces nouvelles données par rapport à celles de Nakano *et al.* (1998) sensible au-delà de 0.4 GPa (figure 4.5, page 153), (b) l'inadéquation entre cette nouvelle courbe de dissociation et les données de stabilité en pression du clathrate obtenues avec la cellule à enclumes de diamant (figure 4.5), et (c) la variabilité des mesures de pression reportées dans le cahier de laboratoire de ces expériences selon les réglages du spectromètre et la référence utilisée pour la calibration (néon ou mercure). Les points (a) et (b) suggèrent tous deux que la nouvelle courbe de dissociation observée sous-estime de façon sensible au-delà de 0.4 GPa les réelles températures de dissociation de l'hydrate. La possible piste d'une sous-saturation en $CO_2$ des échantillons est écartée par la seule expérience CO2-1, expérience dont les données couvrent en pression la totalité de la courbe de dissociation et pour laquelle les observations de saturation (présence de $CO_2$ fluide ou solide) furent récurrentes lors de la dissociation de l'hydrate. L'hypothèse d'un problème de métrologie (c) semble supportée par quelques points plus robustes reportés à 0.4 GPa et au-delà ; cependant, en l'absence de diagnostique précis ou de correction fiable, ces données n'ont pas été retenues.

Sur ces huit expériences en cellule à enclumes de saphir, cinq se sont soldées par la casse d'une des enclumes, parfois même avant l'acquisition d'un seul point de donnée. Les enclumes en saphir ne laissant que peu de marge de manœuvre pour l'exploration des pressions au-delà de 0.5 GPa, le relais de l'exploration du système binaire $H_2O - CO_2$ fut assuré par la nouvelle cellule à enclumes de diamant à partir de mai 2008. Avant le début de cette thèse, dix expériences furent menées par Jean-Yves Bonnet, Cécile Dupire (Taffin), Mathieu Choukroun, Erwan Le Menn et Thibaud Chevalier dans le binaire $H_2O - CO_2$ à l'aide de la nouvelle cellule (tableau

| Expérience | Composition | Données P-T (stabilité, *fusion*) |
|---|---|---|
| 18/04/2007 CO2-1 | $H_2O - CO_2$ (saturation) | sI, $CO_2$-I ; *sI*[14], *$CO_2$-I* [m,r] |
| 25/09/2007 CO2-2 | $H_2O - CO_2$ | *sI*[12] [m,r] |
| 12/10/2007 CO2-3 | $H_2O - CO_2$ | ABANDON [r] |
| 16/10/2007 CO2-4 | $H_2O - CO_2$ (saturation) | sI, $CO_2$-I ; *sI*[1] [m,r] |
| 18/02/2008 CO2-5 | $H_2O - CO_2$ (sous-saturation) | ABANDON [c] |
| 21/02/2008 CO2-6 | $H_2O - CO_2$ (saturation) | ABANDON [r] |
| 22/02/2008 CO2-7 | $H_2O - CO_2$ | sI [m] |
| 06/03/2008 CO2-8 | $H_2O - CO_2$ (saturation) | sI, *sI*[1] [m] |
| TOTAL | | *sI*[28] [m] |

**Tableau 4.1** – Expériences en cellule à enclumes de saphir dans le système binaire $H_2O - CO_2$ menées au LPG-Nantes avant la présente thèse. Sont considérés comme données tous les points P-T auxquels sont observées des phases (police droite) ou des équilibres mettant en jeu une phase donnée (dissociation ou fusion, police italique). Phases : sI - clathrate sI de $CO_2$ ; I - glace I de $CO_2$. Chaque valeur entre crochets indique le nombre de points expérimentaux retenus pour l'observation concernée. Les données reportées en rouges sont celles n'ayant pas été exploitées ; les exposants indiquent les problèmes rencontrés lors des expériences ou affectant les données. Exposants : c - composition ; m - métrologie ; r - rupture d'enclume.

4.2, page 151, expériences DiamCO2-2 à DiamCO2-11). Deux expériences supplémentaires furent également dédiées à l'analyse des systèmes unaires $CO_2$ et $H_2O$ (tableau 4.2, expériences DiamCO2-1 et DiamH2O-1). Au début de ces expériences, le seul hydrate de $CO_2$ connu était le clathrate sI (l'existence de l'hydrate de haute pression ne serait reportée par Hirai *et al.* (2010) que deux années plus tard). Délaissant à un point de mesure près la courbe de dissociation de l'hydrate de basse pression, cette nouvelle série d'expériences fut donc dès l'origine orientée vers les hautes pressions, au-delà de $0.6 \sim 0.7$ GPa, afin de mettre en évidence l'existence (ou l'absence) d'un hydrate de haute pression du $CO_2$. Le 19 décembre 2008, dès la première expérience dans le système binaire (DiamCO2-2), Mathieu Choukroun et Cécile Dupire rapportent la première observation d'un saut des modes inter- et intramoléculaires de la signature Raman des hydrates de $CO_2$ à 0.8 GPa, saut témoignant sans ambiguïté de l'existence d'un nouvel hydrate à cette pression. Les expériences suivantes confirmeraient ce succès en contraignant la pression de transition entre les deux hydrates et apporteraient les premiers points de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$. Cependant, par manque de temps et de données plus fournies, ces résultats ne seraient pas valorisés dans l'immédiat.

Les tableaux 4.1 (page 150) et 4.2 (page 151) récapitulent l'ensemble des expériences en cellules à enclumes de saphir et enclumes de diamant menées au LPG-

| Expérience | Composition | Données P-T (stabilité, *fusion*, **spectres**) |
|---|---|---|
| 15/05/2008<br>DiamCO2-1 | $CO_2$<br>(traces d'eau) | I ; *I* [T] |
| 27/05/2008<br>DiamH2O-1 | $H_2O$ | VI ; *VI*, *VII* [P] |
| 17/12/2008<br>DiamCO2-2 | $H_2O - CO_2$<br>($X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. ?) | sI[3], HP[2], VI+I[1], I ; *HP*[1]<br>**sI**[7], **HP**[4], **VI+I**[3] |
| 23/01/2009<br>DiamCO2-3 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \geq 15$ % mol. | sI, HP, I ; *VI*[13], *I* |
| 07/04/2009<br>DiamCO2-4 | $H_2O - CO_2$ | sI[12], HP[2], VI+I[1]<br>**sI**[15], **HP**[6] |
| 28/04/2009<br>DiamCO2-5 | $H_2O - CO_2$<br>(sous-saturation) | VI+I[1] |
| 29/04/2009<br>DiamCO2-6 | $H_2O - CO_2$ | sI[15], HP[6], VI+I[4]<br>**sI**[26], **HP**[10], **VI+I**[1] |
| 25/05/2009<br>DiamCO2-7 | $H_2O - CO_2$ | ABANDON [j] |
| 26/05/2009<br>DiamCO2-8 | $H_2O - CO_2$ | ABANDON [r] |
| 29/05/2009<br>DiamCO2-9 | $H_2O - CO_2$<br>(sous-saturation) | ABANDON [c] |
| 01/04/2010<br>DiamCO2-10 | $H_2O - CO_2$<br>(sous-saturation) | ABANDON [c] |
| 06/04/2010<br>DiamCO2-11 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | sI[10], HP[2], VI+I[3], I ; *sI*[1], *VI*[1]<br>**sI**[13], **HP**[4], **VI+I**[2] |
| TOTAL | | sI[40], HP[12], VI+I[10] ; *sI*[1], *HP*[1], *VI*[14]<br>**sI**[61], **HP**[24], **VI+I**[6] |

**Tableau 4.2** – Expériences en cellule à enclumes de diamant dans les systèmes unaires $CO_2$ et $H_2O$ et dans le système binaire $H_2O - CO_2$ menées au LPG-Nantes antérieurement aux présents travaux. Sont considérés comme données tous les points P-T auxquels sont observés des phases ou assemblages de phases (police droite) ou des équilibres mettant en jeu une phase donnée (dissociation ou fusion, police italique). Phases : sI - clathrate sI de $CO_2$ ; HP - hydrate de haute pression du $CO_2$ ; I - glace I de $CO_2$ ; VI, VII - glaces VI et VII de $H_2O$. Les données reportées en rouge sont celles n'ayant pas été exploitées ; les exposants indiquent les problèmes rencontrés lors des expériences ou affectant les données. Exposants : c - composition ; j - problème de joint ou d'étanchéité ; r - absence de rubis ; T - température explorée hors de la gamme d'intérêt ($400 < T < 500$ K) ; P - pression explorée hors de la gamme d'intérêt ($2 < P < 3$ GPa).

Nantes avant cette thèse pour explorer le système $H_2O - CO_2$. Avec les deux tableaux dédiés aux expériences menées durant la thèse (voir section suivante), ces compilations constituent un inventaire exhaustif des expériences nantaises ayant été destinées à ce système. Ces tableaux reprennent les références des expériences (nom et date de début) telles qu'elles apparaissent dans les cahiers de laboratoire, synthétisent les contraintes disponibles sur la composition de chaque chargement, et récapitulent les types de données disponibles (et le nombre de points expérimentaux retenus) pour chaque expérience. Les données compilées ne correspondent qu'à des couples P-T mesurés auxquels l'identification des phases a été permise distincte-

ment par spectroscopie Raman ou suivi optique (depuis un point d'identification par spectroscopie). Seuls sont reportés les points auxquels ont été observées des phases solides (glaces et hydrates) ; ce sont en effet ces points qui sont utilisés pour la reconstruction des diagrammes de phase (figure 4.5, page 153), la forte métastabilité des liquides aqueux interdisant l'utilisation de leur observation isolée pour un tel exercice (à titre d'exemple, voir la critique de l'étude de Nakamura et Ohtani (2011) dans le chapitre 5).

Toutes les expériences antérieures à DiamCO2-10 (totalité des expériences des tableaux 4.1 et 4.2, à l'exception de DiamCO2-10 et DiamCO2-11) furent réalisées avant l'installation de la chambre froide au laboratoire. En conséquence, pour ces expériences, les échantillons chargés dans les cellules étaient constitués d'un mélange de glaces d'eau et de $CO_2$ (voir la description des protocoles de synthèse dans le chapitre 2). En conséquence, la composition de ces échantillons est très mal contrainte. Pour toutes les expériences concernées, seuls des indices qualitatifs de composition sont reportés (entre parenthèses). Une mention de saturation est reportée en cas d'observation de deux phases saturées (fluide aqueux + fluide ou glace de $CO_2$) au cours de toute l'expérience (mention de non-saturation dans le cas contraire). Pour l'expérience DiamCO2-2, une comparaison de l'abondance de la phase fluide riche en $CO_2$ (à 0.40 GPa et 292 K) avec l'expérience DiamCO2-12 (à 0.39 GPa et 277 K) suggère des compositions très similaires pour les deux expériences (la composition proposée pour DiamCO2-2 est donc celle des chargements issus des synthèses en autoclave). De toutes les expériences réalisées, DiamCO2-3 est la seule pour laquelle les hydrates furent observés de façon récurrente avec une phase riche en $CO_2$ (fluide ou solide). Ceci implique que la teneur en $CO_2$ de l'échantillon est supérieure à la composition de l'hydrate, soit environ 14.8 % molaires au-delà de quelques dizaines de MPa. Les données issues de cette expérience furent exclusivement destinées à contraindre la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$. Pour plusieurs expériences, les équilibres observés impliquent une sous-saturation en $CO_2$ (volume très réduit de la phase clathrate ou absence de phase fluide ou solide riche en $CO_2$). Ces expériences ont été abandonnées peu après leur début.

Dans les tableaux 4.1 et 4.2 sont reportés le nombre de points expérimentaux de stabilité ou d'équilibre retenus pour chaque phase. Cette base de données des expériences antérieures à la thèse a été établie au cours de la thèse en suivant les mêmes critères (mesure P-T et identification robustes) que pour le traitement des expériences effectuées durant celle-ci (voir section 4.2). Le nombre total de points expérimentaux P-T-phase exploitables à partir des expériences DiamCO2-1 à DiamCO2-11 s'élève à 78, plus 28 points pour les expériences CO2-1 à CO2-8 (points n'ayant par contre pas pu être exploités). Au total, ces points sont issus de dix expériences sur les vingt menées. La figure 4.5, page 153, illustre l'état d'avancement de l'exploration du système $H_2O - CO_2$ à l'issue de ces premières expériences (pour comparaison, le diagramme final établi avec les expériences menées durant la thèse est présenté en figure 4.12, page 169). Au début de cette thèse, le bilan de ces travaux peut être dressé en quatre points. Premièrement, la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ n'est connue précisément que jusqu'à 0.5 GPa (Nakano *et al.*, 1998). Au-delà de cette pression, les expériences menées en cellule à enclumes de saphir ont confirmé la

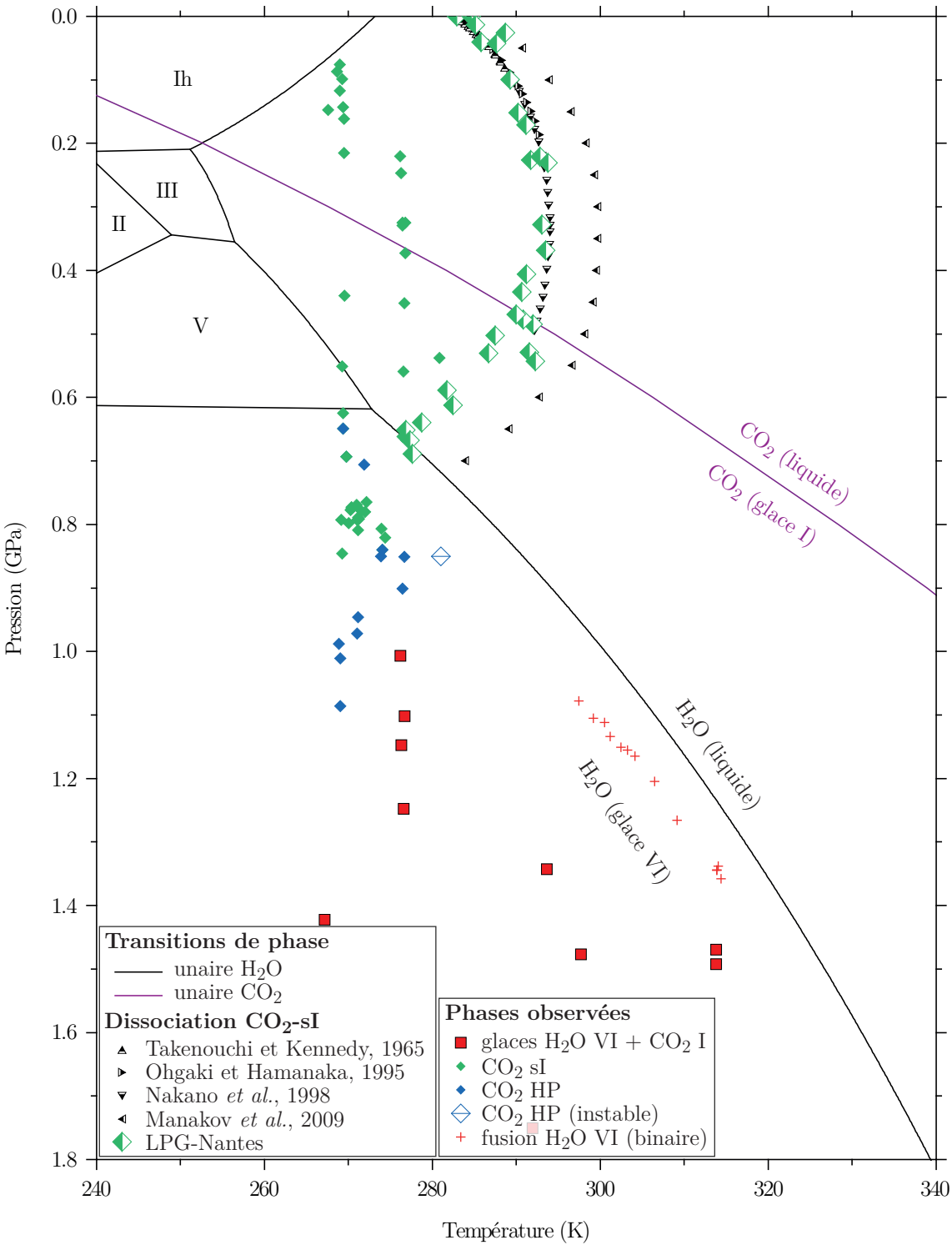



**Figure 4.5** – Exploration du système $H_2O - CO_2$ lors des expériences nantaises antérieures à la thèse et comparaison aux données de la littérature. Ce diagramme reprend l'ensemble des données expérimentales issues des expériences CO2-1 à DiamCO2-11. Les points représentés ne traduisent que l'observation des phases mises en évidence par spectroscopie Raman. Ce diagramme a été construit grâce au diagnostique Raman établi pendant la thèse et traduit donc les contraintes expérimentales telles qu'elles auraient pu être résumées à la fin de DiamCO2-11. En accord avec cette approche, ce diagramme a été établi sans considération des problèmes de métrologie de pression (erreur constante en pression et déviation des données de dissociation au-delà de 0.4 GPa).

topologie générale de cette courbe, mais les mesures de pression (température) de ces données sont affectées d'un décalage sensible au-delà de 0.4 GPa. Deuxièmement, l'existence d'un hydrate de haute pression du $CO_2$ est avérée, mais la pression de transition entre les deux hydrates est mal contrainte et aucune exploration n'a été menée à des températures inférieures à 270 K. Comme détaillé dans la section 2.2.3 dédiée à la métrologie, ces données sont affectées d'une erreur en pression qui ne sera identifiée que plus tard. Troisièmement, le liquidus de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$, nécessaire à la reconstruction de l'espace P-T-X du système binaire, n'a été que brièvement exploré entre 1.05 et 1.35 GPa. De même que les autres expériences effectuées avec la cellule à enclumes de diamant, ces données sont affectées d'une erreur de métrologie. En quatrième point, il peut être remarqué que si l'évolution de la signature Raman à la transition entre les deux hydrates est clairement reconnue, les variations avec la pression et la température des signatures des deux hydrates restent très mal contraintes. Pour cette raison, une détermination précise des phases observées lors des expériences à tout point P-T est impossible.

Au cours de la thèse, les expériences complémentaires menées ont donc eu pour but (a) de contraindre de façon robuste la courbe de dissociation à saturation du clathrate sI de $CO_2$, (b) de déterminer plus précisément la pression de transition entre les deux hydrates de $CO_2$ et d'explorer le domaine des températures sous 270 K, (c) de déterminer le solidus de la glace $H_2O$ VI sur la plus large gamme de pressions possible et (d) d'établir à l'aide des expériences déjà menées et de celles à venir un diagnostic Raman précis permettant d'identifier sans ambiguïté à toutes conditions P-T les phases en présence dans le système (vérification/correction *a posteriori* des premières expériences menées et diagnostic fiable au cours des dernières expériences). Ces différents points doivent pouvoir permettre de contraindre les objectifs présentés au début de cette section.

## 4.2 Étude du système $H_2O - CO_2$ pendant la thèse

### 4.2.1 Contributions apportées durant la thèse

Afin de contraindre davantage la stabilité des phases dans le système binaire, dix-huit nouvelles expériences furent menées en collaboration avec Erwan Le Menn durant les deux premières années de thèse. Avec la cellule à enclumes de diamant, douze expériences furent menées dans le système $H_2O - CO_2$, et cinq expériences complémentaires de calibration furent réalisées dans le système unaire $H_2O$ (tableau 4.3, page 155). Une dernière expérience fut menée dans le système binaire avec la cellule à enclumes de saphir (tableau 4.4, page 156). Neuf de ces dix-huit expériences furent réalisées lors de l'encadrement du stage de Master 1 de Guillaume Bellino (expériences Guillaume-1 à DiamCO2-22). Les tableaux 4.3 et 4.4 récapitulent l'ensemble de ces données sur le même modèle que les tableaux 4.1 et 4.2.

À l'inverse des expériences menées avant la thèse, toutes celles reportées dans les tableaux 4.3 et 4.4 ont profité de la synthèse des hydrates de gaz en autoclave dans la chambre froide, protocole permettant une contrainte plus précise de la composition

| Expérience | Composition | Données P-T (stabilité, *fusion*, **spectres**) |
|---|---|---|
| 01/12/2010<br>DiamCO2-12 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | sI[16], VI+I[5]<br>**sI**[23], **VI+I**[6] |
| 15/12/2010<br>DiamCO2-13 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | sI[6], HP[3], VI+I[3] ; *VI*[1]<br>**sI**[9], **HP**[3], **VI+I**[5] |
| 09/03/2011<br>DiamCO2-14 | $H_2O - CO_2$<br>($X_{CO_2} \leq 8 \pm 1.5$ % mol. ?) | ABANDON [c] |
| 15/03/2011<br>DiamCO2-15 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | sI[12], HP[1], VI+I[5]<br>**sI**[14], **HP**[1], **VI+I**[11] |
| 12/04/2011<br>DiamCO2-16 | $H_2O - CO_2$<br>($X_{CO_2} \leq 8 \pm 1.5$ % mol. ?) | ABANDON [c] |
| 14/04/2011<br>DiamCO2-17 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | ABANDON [c] |
| 24/05/2011<br>Guillaume-1 | $H_2O$ | VI ; *VI*[4] |
| 26/05/2011<br>Guillaume-2 | $H_2O$ | ABANDON [P] |
| 27/05/2011<br>Guillaume-3 | $H_2O$ | ABANDON [P] |
| 31/05/2011<br>Guillaume-4 | $H_2O$ | VI ; *VI*[6] |
| 06/06/2011<br>DiamCO2-18 | $H_2O - CO_2$ | ABANDON [j] |
| 07/06/2011<br>DiamCO2-19 | $H_2O - CO_2$<br>($X_{CO_2} \leq 8 \pm 1.5$ % mol. ?) | ABANDON [c] |
| 07/06/2011<br>DiamCO2-20 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | ABANDON [P] |
| 15/06/2011<br>DiamCO2-21 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | ABANDON [P] |
| 12/07/2011<br>DiamCO2-22 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | sI[2], I ; *VI*[14] |
| 25/06/2012<br>DiamCO2-23 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | *sI*[1] |
| 26/06/2012<br>DiamH2O-1 | $H_2O$ | VI ; *VI*[30] |
| TOTAL | | sI[36], HP[4], VI+I[13] ; *sI*[1], *VI*[55]<br>**sI**[46], **HP**[4], **VI+I**[22] |

**Tableau 4.3** – Expériences en cellule à enclumes de diamant dans le système binaire $H_2O - CO_2$ menées durant la thèse. Sont considérés comme données tous les points P-T auxquels sont observés des phases ou assemblages de phases (police droite) ou des équilibres mettant en jeu une phase donnée (dissociation ou fusion, police italique). Phases : sI - clathrate sI de $CO_2$ ; HP - hydrate de haute pression du $CO_2$ ; I - glace I de $CO_2$ ; VI - glace VI de $H_2O$. Les exposants indiquent les problèmes rencontrés lors des expériences ou affectant les données. Exposants : c - composition ; j - problème de joint ou d'étanchéité ; P - pression explorée hors de la gamme d'intérêt ($P > 2$ GPa).

des échantillons. La teneur moyenne en $CO_2$ de ces échantillons au moment de leur chargement dans les cellules à enclumes est d'environ 8 ± 1.5 % molaires (voir la

| Expérience | Composition | Données P-T (stabilité, *fusion*) |
|---|---|---|
| 19/07/2012<br>SaphH2OCO2-1 | $H_2O - CO_2$<br>$X_{CO_2} \approx 8 \pm 1.5$ % mol. | sI[18], HP[6] ; *sI*[16], *VI*[5] |

**Tableau 4.4** – Expérience en cellule à enclumes de saphir dans le système binaire $H_2O - CO_2$ menée durant la thèse. Sont considérés comme données tous les points P-T auxquels sont observés des phases ou assemblages de phases (police droite) ou des équilibres mettant en jeu une phase donnée (dissociation ou fusion, police italique). Phases : sI - clathrate sI de $CO_2$ ; HP - hydrate de haute pression du $CO_2$ ; VI - glace VI de $H_2O$.

section 2.3.3 sur la préparation des échantillons). Pour toutes ces expériences, cette valeur a donc été considérée comme la composition par défaut. Pour quatre expériences (DiamCO2-14, DiamCO2-16, DiamCO2-17 et DiamCO2-19), le problème de composition reporté dans le tableau 4.3 retranscrit les commentaires inclus sur le moment dans le cahier de laboratoire. Cependant, après une nouvelle analyse des rapports de ces expériences, il semblerait que ces observations de "faible teneur en $CO_2$" soient davantage imputables à une méconnaissance de la composition des échantillons au moment des expériences. Ces expériences furent réalisées au cours de la première année de la thèse, alors que le protocole de dissociation des hydrates sur les balances de précision n'avait pas encore été mis en place (section 2.3.3) : la teneur en $CO_2$ des échantillons produits en autoclave n'avait donc jamais été quantifiée. Au moment des expériences, il était supposé que cette teneur était beaucoup plus proche de la composition "idéale" du clathrate sI de $CO_2$ (14.8 % molaires) car la composition réelle de l'échantillon extrait de l'autoclave et sa modification par dissociation de l'hydrate avant la fermeture des cellules n'étaient pas quantifiées. En conséquence, lors des premières vérifications optiques et spectroscopiques après la fermeture de la cellule, le clathrate de $CO_2$ était la seule phase attendue dans l'échantillon. Lorsqu'une phase riche en eau (liquide ou glace) fut observée lors de ces expériences, il fut donc conclu qu'une partie du $CO_2$ de l'échantillon avait été dégazée avant que l'étanchéité de la cellule n'ait été assurée par une pression membrane suffisante. Ces expériences furent alors abandonnées.

Il est important de préciser cependant que ces seules observations ne permettent pas de conclure au dégazage de $CO_2$ avant étanchéité (et donc à la remise en cause du protocole de chargement). Rétrospectivement, avec les contraintes sur les teneurs en $CO_2$ disponibles aujourd'hui, l'observation d'un mélange d'un clathrate et d'une phase riche en eau est interprétée comme une conséquence inévitable de la composition des échantillons. Par rapport aux expériences précédentes, deux points méritent d'être soulignés. Premièrement, les quatre expériences mises en cause étaient destinées au domaine des basses températures ($T < 270$ K, refroidisseur en fonctionnement avec de l'alcool isopropylique). Ces échantillons n'ont donc pas été observés à des températures impliquant soit la présence d'un hydrate relativement proche de sa température de dissociation, soit la présence de phases fluides seules. Seules de telles observations auraient permis au premier ordre de justifier un problème de composition par comparaison aux expériences précédentes. Deuxièmement, à l'issue du chargement et avant toute réorganisation globale de l'échantillon, il est attendu

que le clathrate et la glace d'eau chargés dans la cellule aient formé des mélanges de grains relativement facilement discernables par spectrométrie. De telles configurations étaient donc très favorables à l'observation d'une phase "riche en eau". Dans les expériences précédentes à plus haute température au contraire, la solubilité notable du $CO_2$ dans la phase aqueuse fut responsable de la formation de clathrate dans l'ensemble des échantillons lors de leur cristallisation brutale par refroidissement. Pour cette raison, la phase clathrate a pu sembler plus abondante lors de ces précédentes expériences, ce qui a pu faciliter l'erreur de jugement pour les expériences DiamCO2-14, DiamCO2-16, DiamCO2-17 et DiamCO2-19. Si ces arguments montrent que ces quatre expériences n'ont pas nécessairement été sujettes à un problème de dégazage, ils ne démontrent cependant pas qu'un tel phénomène n'a pas eu lieu.

En conséquence, la composition pour ces expériences a été considérée inférieure ou égale à celle retenue par défaut. Pour l'expérience DiamCO2-18 et à partir de l'expérience DiamCO2-20, la cellule fut placée au-dessus d'un bain d'azote après chargement directement dans la chambre froide. De cette façon, l'échantillon était maintenu à une température plus favorable à la conservation des hydrates jusqu'à ce que l'étanchéité de la zone échantillon soit assurée. En assurance supplémentaire pour l'expérience SaphH2OCO2-1, la cellule à enclumes de saphir fut fermée par vis directement dans la chambre froide, permettant ainsi une montée en pression de l'échantillon à plusieurs centaines de MPa avant la montée en pression de la membrane. Cette étape écarte définitivement tout risque de modification de la composition de l'échantillon entre la fermeture de la cellule et le début de l'expérience.

Les tableaux 4.3 (page 155) et 4.4 (page 156) récapitulent l'ensemble des points expérimentaux acquis au cours de la thèse dans le système $H_2O - CO_2$. Le nombre total de points exploitables s'élève à 154, issus de neuf des dix-huit expériences menées (ces données sont ajoutées aux précédentes en figure 4.12, page 169, après détail des traitements mis en place durant la thèse). Les nouvelles données ont permis de répondre à la plupart des manques du premier jeu de données, à savoir l'exploration des plus basses températures, la définition de la courbe de dissociation du clathrate sI, une meilleure précision du domaine de stabilité de l'hydrate de haute pression, et une définition complète de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$. Seule la limite supérieure du domaine de stabilité de l'hydrate de haute pression reste à ce jour inexplorée expérimentalement.

Outre l'extension du jeu de données expérimentales, un apport de la thèse fut la correction des pressions mesurées par fluorescence des rubis. Cette erreur fut mise en évidence par a) les expériences de calibration dans le système $H_2O$ unaire illustrant un décalage constant de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI entre 0.6 et 1.8 GPa (voir section 2.2.3), b) par un test de mesure de pression effectué à pression atmosphérique par Cécile Dupire à la fin de l'expérience DiamCO2-2, et c) par l'inadéquation du diagramme de phase global (établissement des domaines de stabilité) avant correction. Le jeu de données étendu issu des expériences Guillaume-1, Guillaume-4 et DiamH2O-1 a mis en évidence un décalage constant d'environ + 45 MPa (point a) supporté par le test effectué à pression atmosphérique (point b). Le test mené par Cécile Dupire, s'il n'est pas aussi conséquent que les expériences dans le système unaire, apporte cependant une contrainte temporelle très précieuse,

puisque l'expérience DiamCO2-2 est la première ayant fourni des résultats exploités dans la présente base de données. En conséquence, l'ensemble des données issues de ces expériences et présentées dans ce manuscrit ont été corrigées d'un facteur de − 45 MPa. Comme détaillé en section 2.2.3, ce décalage n'est pas le seul problème de métrologie ayant été rencontré lors de la thèse ; ceci illustre la nécessité d'effectuer des expériences de calibration en amont et en aval des explorations P-T elles-mêmes.

De même, la source de l'erreur concernant les pressions acquises durant les expériences CO2-1 à CO2-8 en cellule à enclumes de saphir, pressions obtenues par l'observation de la raie à $\sim 1330$ cm$^{-1}$ de diamants placés dans l'échantillon (Grasset *et al.*, 2005), n'a pas pu être identifiée. Aucune expérience effectuée dans le système unaire $H_2O$ à l'époque de ces expériences n'a permis de vérifier l'adéquation de la loi en pression. Ici encore, ce problème est inattendu, aucune erreur n'ayant été repérée dans les feuilles de calcul au regard de la loi originelle (Grasset *et al.*, 2005). La remise en question de ces données est aujourd'hui supportée par deux arguments indirects. Premièrement, bien qu'en accord avec les données de Takenouchi et Kennedy (1965) comme mentionné par Choukroun (2007), ces points de dissociation présentent une déviation par rapport aux données de Nakano *et al.* (1998) à plus haute pression, au-delà du point d'inflexion de la courbe de dissociation vers 0.35 GPa. Les résultats jusqu'à 0.8 GPa de la nouvelle expérience réalisée lors de cette thèse, en bon accord avec les données de Nakano *et al.* (1998), confirment cette déviation aux plus hautes pressions. Deuxièmement, même après correction de la pression des expériences menées en cellule à enclumes de diamant (métrologie rubis), la trop forte inflexion de la courbe de dissociation n'est pas compatible avec la pression de transition supposée entre les deux hydrates de $CO_2$. Les nouvelles données acquises, au contraire, ont complété adéquatement le diagramme. Sans identification satisfaisante du problème à l'origine de l'erreur de métrologie diamant, et sans correction robuste supportée par des expériences de calibration, les données des expériences CO2-1 à CO2-8 n'ont pas été retenues.

### 4.2.2 Spectres Raman des hydrates de $CO_2$

Au cours des expériences en cellule à enclumes, l'identification des phases présentes dans l'échantillon a été assurée par spectroscopie Raman (voir section 2.1). Les analyses Raman ont été menées dans trois régions spectrales présentant des signatures caractéristiques des molécules $H_2O$ et $CO_2$ : le domaine des bas nombres d'onde ($80 - 500$ cm$^{-1}$), ou basses fréquences, porte les signatures des modes externes (vibrations inter-moléculaires) de chacune des deux molécules ; le domaine des nombres d'onde intermédiaires ($1200 - 1500$ cm$^{-1}$) supporte les contributions des modes internes (intra-moléculaires) du $CO_2$ (dans ce domaine spectral, la signature des phases $H_2O$ solides est négligeable) ; enfin, aux hauts nombres d'onde ($2500 - 4000$ cm$^{-1}$), ou hautes fréquences, apparaissent les contributions des modes internes de $H_2O$ (voir la section 2.1.3 pour plus de détails sur les signatures Raman de ces deux molécules). Dans le système $H_2O - CO_2$, sur les gammes de températures ($240 - 340$ K) et de pressions ($0 - 1.8$ GPa) explorées lors de nos expériences, les phases solides rencontrées sont de trois types : les polymorphes de glace d'eau,

la glace I de $CO_2$, et les deux hydrates de $CO_2$. Les signatures Raman des glaces des deux constituants et du clathrate sI de $CO_2$ sont connues (voir références dans l'article), mais celle de l'hydrate de haute pression n'avait encore jamais été décrite.

La signature Raman du squelette du clathrate sI de $CO_2$ est similaire à celle de la glace $H_2O$ Ih ; en conséquence, l'hydrate est très facilement distinguable de tous les polymorphes de haute pression de l'eau. Une description de la signature du $CO_2$ (sous ses formes liquide et glace I) est cependant nécessaire pour permettre une distinction entre l'hydrate et les phases de $CO_2$ (et, par conséquent, entre l'hydrate et le mélange de glace $H_2O$ Ih et d'une phase du $CO_2$). L'hydrate de haute pression du $CO_2$ présente une signature très semblable à celle du clathrate sI ; les remarques précédentes s'appliquent donc également à l'identification de cette phase, et une description précise des signatures des deux hydrates est nécessaire pour les distinguer. En conséquence, la description de la signature des deux hydrates et des phases du $CO_2$ (mais pas des phases de glace d'eau) est nécessaire et suffisante pour identifier sans ambiguïté les phases rencontrées lors de nos expériences.

Les signatures Raman des deux hydrates et de la glace I de $CO_2$ sont reportées à des conditions P-T similaires en figure 4.6, page 160. Comme l'illustre la figure 4.6, la morphologie de la signature de la glace de $CO_2$ est distincte de celles des hydrates. Les quelques spectres de $CO_2$ liquide acquis au LPG-Nantes à des températures similaires (à plus basse pression) présentent dans le domaine des nombres d'onde intermédiaires des pics aussi étroits qu'en phase glace ; le passage des molécules de $CO_2$ en phase clathrate se traduit par un élargissement de leurs pics associés en spectroscopie Raman, autant pour les modes inter- que intra-moléculaires. Aux conditions P-T explorées dans cette étude, cette seule observation est suffisante pour identifier la présence des hydrates. À des conditions P-T données, l'hydrate de haute pression se distingue du clathrate sI par un décalage à plus bas et plus hauts nombres d'onde des modes inter- et intra-moléculaires de $H_2O$, respectivement.

Afin de permettre l'identification claire de chaque hydrate de $CO_2$ aux conditions explorées et afin d'offrir de nouveaux éléments pour contraindre la nature de l'hydrate de haute pression, les spectres Raman acquis lors des expériences menées avant et pendant la thèse ont été modélisés et analysés en fonction de la pression et de la température. À cette fin, chaque région spectrale a été reproduite indépendamment par ajustement de fonctions sous OriginPro© 8 SR5 (figure 4.7, page 161). Une difficulté rencontrée lors de cette étape fut l'absence de référence bibliographique décomposant précisément les contributions Raman des molécules $H_2O$ et $CO_2$ en phase clathrate aux bas et hauts nombres d'onde. Si des travaux éclairent la nature des pics observés et décrivent plus précisément certains de ces principaux pics (position, effet de la pression...), il ne fut trouvé aucune publication (ou groupe de publications) permettant d'indexer le nombre total de contributions (et leur position respective) du squelette du clathrate sI dans ces deux régions spectrales. En conséquence, les régions à bas et haut nombres d'onde ont été reproduites avec le nombre le plus réduit possible de fonctions. À l'inverse, les contributions des modes internes du $CO_2$, bien contraintes, ont pu être modélisées par un nombre justifié de fonctions. Les trois régions spectrales ont été reproduites à l'aide de fonctions lorentziennes, comme attendu en spectroscopie vibrationnelle Raman (Meier, 2005).

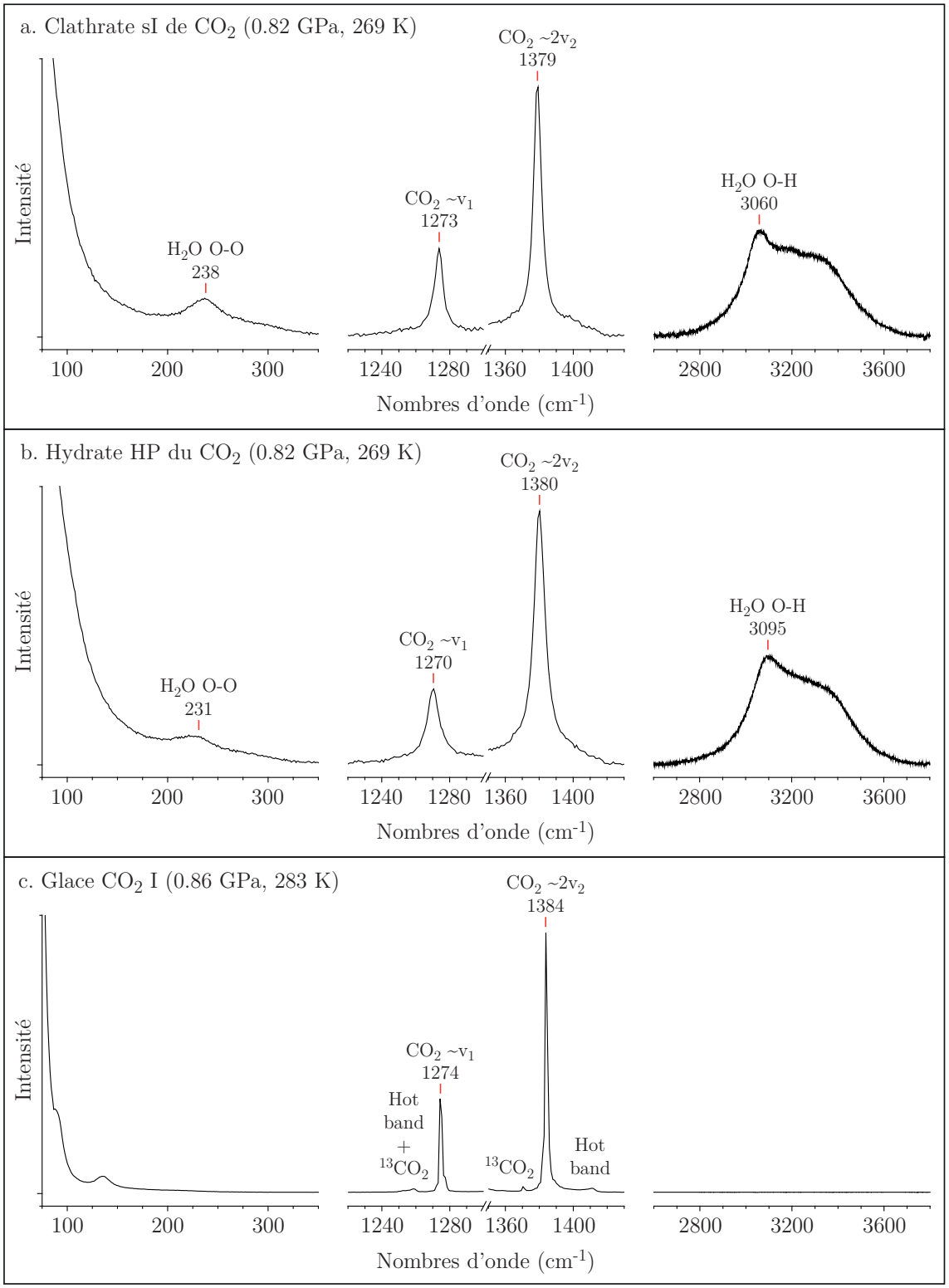



**Figure 4.6** – Caractérisation des hydrates de $CO_2$ en spectroscopie Raman (d'après Bollengier *et al.*, 2013). Le spectre du clathrate sI (a) et celui de l'hydrate de haute pression (b) sont comparés avec la signature de la glace I de $CO_2$ (seule autre phase de $CO_2$ rencontrée à ces conditions) à des conditions P-T proches de la transition entre les deux hydrates. Les trois régions spectrales observées couvrent les modes externes des molécules $H_2O$ et $CO_2$ (bas nombres d'onde) et les modes internes du $CO_2$ (nombres d'onde intermédiaires) et de $H_2O$ (hauts nombres d'onde).

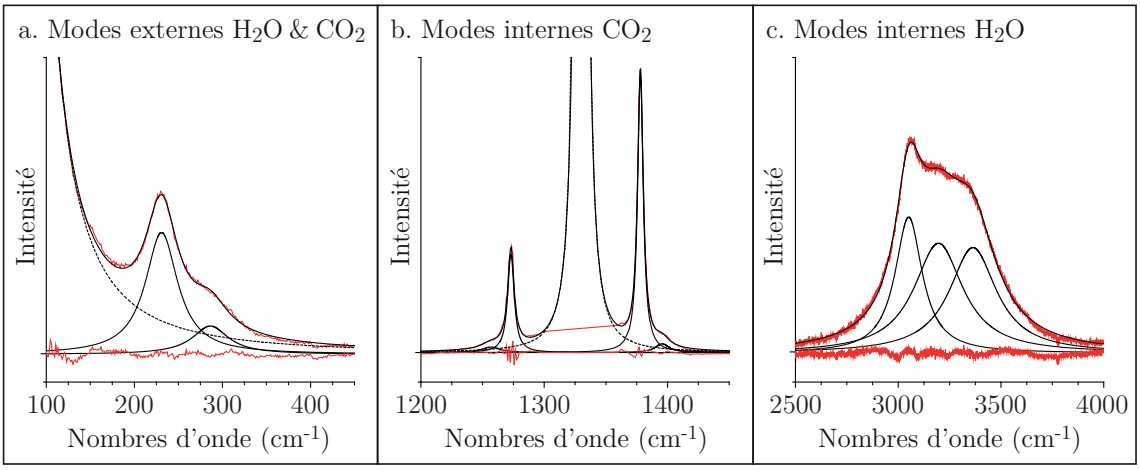



**Figure 4.7** – Modélisation du spectre du clathrate sI de $CO_2$ pour chacune des régions présentée en figure 4.6. Pour chaque domaine spectral, le spectre acquis est représenté en rouge. Les fonctions lorentziennes modélisant les principales contributions de $H_2O$ et $CO_2$ sont représentées par des lignes noires, et les fonctions secondaires nécessaires à la définition des lignes de base sont symbolisées par des tirets noirs. Le spectre synthétique est représenté par une ligne noire et le résiduel par une ligne rouge.

À plusieurs reprises lors de l'exploitation des spectres, l'influence de la fonction instrumentale (contribution gaussienne) fut tout de même recherchée par l'emploi de fonctions de Voigt (convolution de fonctions gaussienne et lorentzienne) ou de fonctions pseudo-Voigt (somme de fonctions gaussienne et lorentzienne). Lors de ces essais, les contributions gaussiennes proposées par OriginPro© 8 SR5 étaient négligeables. L'ajustement de spectres par des fonctions gaussiennes seules n'a donné aucun résultat satisfaisant.

Aux bas nombres d'onde, entre 80 et 500 $cm^{-1}$, le spectre du clathrate sI de $CO_2$ a été modélisé à l'aide de trois fonctions (figure 4.7a). Une unique fonction fut nécessaire pour retranscrire les modes externes du $CO_2$ et reproduire la ligne de base sur laquelle s'ajoutent les modes externes de $H_2O$. Comme l'illustre le spectre de la glace de $CO_2$ en figure 4.6, une fonction unique n'est cependant pas suffisante pour reproduire les modes du $CO_2$ dans cette région. Pour les spectres du clathrate offrant une vision du sommet (de la position centrale) de la contribution principale située entre 55 et 65 $cm^{-1}$, le centrage de la fonction sur cette position ne permettait pas de reproduire la ligne de base de façon satisfaisante. L'élargissement notable des bandes du $CO_2$ dans le cas du clathrate a cependant empêché toute distinction des contributions plus modestes et toute modélisation significative à l'aide de plus d'une fonction pour le $CO_2$. Toutefois, en dépit de ce manque de contraintes, l'emploi d'une fonction unique pour le $CO_2$ a permis une reproduction très satisfaisante de la ligne de base de tous les spectres des deux hydrates (figure 4.7a). Une fois cette principale contribution spectrale prise en compte, les bandes restantes sont celles attribuées aux modes externes de $H_2O$. Ces contributions ont été reproduites à l'aide de deux fonctions, la plus intense entre 205 et 235 $cm^{-1}$ et une seconde plus faible vers $280 \sim 300$ $cm^{-1}$. De même que pour le $CO_2$, bien que cette approche reproduise de façon satisfaisante les spectres observés et que les tentatives de modélisation

avec un nombre plus élevé de fonctions se soient révélées infructueuses, l'approche simple adoptée ne traduit sans doute pas toute la complexité du spectre de l'hydrate. L'analyse spectrale dans cette région présentée ci-après fut en conséquence limitée à la bande la mieux contrainte vers 220 $cm^{-1}$.

Aux nombres d'onde intermédiaires entre 1200 et 1500 $cm^{-1}$, les spectres du clathrate sI ont été modélisés à l'aide de cinq fonctions (figure 4.7b). Dans cette région, les contributions sont clairement identifiées. La bande principale vers 1330 $cm^{-1}$ correspond à la signature de l'enclume de diamant supérieure. Les quatre bandes restantes correspondent aux deux bandes des modes $\sim v_1$ et $\sim 2v_2$ et à leur deux bandes associées (*angl. "hot bands"*) issues de la résonance Fermi des modes $v_1$ et $2v_2$ du $CO_2$. Les bandes de résonance $\sim v_1$ et $\sim 2v_2$ associées aux molécules $^{13}CO_2$, visibles sur les spectres de la glace de $CO_2$, ne semblent pas distinguables sur les spectres du clathrate. Afin d'éviter une saturation du capteur du spectromètre lors de l'acquisition des spectres, l'acquisition dans ce domaine spectral fut coupée sur les épaulements de la bande du diamant (figure 4.7b). Cependant, l'ajustement des fonctions du spectre ne semble pas en avoir souffert, en raison sans doute de l'intensité de la bande du diamant et de la finesse des deux principales bandes du $CO_2$. Pour quelques spectres, une sixième bande large et peu intense de position variable (située entre les bandes $\sim v_1$ et $\sim 2v_2$) fut nécessaire pour ajuster la ligne de base. Cet ajustement fut nécessaire pour reproduire plus précisément les deux *"hot bands"* mais n'a pas impacté la modélisation des bandes $\sim v_1$ et $\sim 2v_2$ beaucoup plus intenses. L'analyse spectrale dans cette région présentée ci-après a été focalisée sur les deux bandes bien contraintes $\sim v_1$ et $\sim 2v_2$ du $CO_2$.

Aux hauts nombres d'ondes entre 2500 et 4000 $cm^{-1}$, les spectres du clathrate sI ont été modélisés à l'aide de trois fonctions (figure 4.7c) traduisant les modes internes de $H_2O$. Aucune fonction ne fut nécessaire pour reproduire la ligne de base. De même qu'aux bas nombres d'onde, un nombre plus important de contributions doit sans doute être attendu dans cette région ; cependant, aucun résiduel récurrent n'a permis de témoigner d'une quatrième bande sur nos spectres, et l'utilisation de plus de trois fonctions lors des modélisations n'a amené aucun résultat probant. Lors des étapes de modélisation, les trois bandes synthétiques ont parfois présenté des morphologies variables, soit sous forme de trois bandes d'intensités similaires (comme présenté en figure 4.7c), soit avec une bande centrale de plus forte intensité épaulée par deux bandes d'intensités plus faibles. Cette variabilité traduit un manque de contrainte lors de l'ajustement, quelques spectres ayant pu être forcés dans chacune des deux configurations par un pré-ajustement de l'intensité des bandes. Pour ces spectres cependant, la variation de la position de la première bande (située entre 3040 et 3140 $cm^{-1}$) entre ces deux configurations n'a jamais excédé quelques $cm^{-1}$ et fut donc négligeable au regard de la dispersion observée d'une expérience à l'autre (Bollengier *et al.*, 2013, figure 6). Les analyses dans cette région furent quoi qu'il en soit limitées à la position de cette première bande, paramètre le mieux contraint dans cette région spectrale.

En conséquence de la grande similarité des spectres Raman des deux hydrates du $CO_2$ (figure 4.6, page 160), la modélisation du spectre de l'hydrate de haute pression fut réalisée en suivant rigoureusement la même approche sur les trois domaines

spectraux. Les deux phases se distinguent seulement par de légères variations dans la position, la largeur et l'intensité des bandes reproduites. À temps d'acquisition et paramètres instrumentaux égaux, l'hydrate de haute pression s'est distingué par des intensités de bandes plus faibles, particulièrement au niveau des modes externes de $H_2O$. Sur les spectres de l'hydrate de haute pression, le $CO_2$ présente systématiquement une largeur de bande plus importante tant pour ses modes externes qu'internes. À la transition du clathrate sI à l'hydrate de haute pression, les positions des principaux pics de $H_2O$ aux bas et hauts nombres d'onde effectuent des retours en arrière brutaux par rapport aux tendances induites par la pression, de façon analogue aux sauts observés pour les phases de glace d'eau. Ces observations permettent d'identifier chacun des deux hydrates à toutes les pressions et températures qui furent explorées dans cette étude.

En dépit de la similarité des signatures des deux hydrates du $CO_2$ soulignée par les modélisations analogues de leurs trois domaines spectraux, les analyses Raman menées au cours de cette étude confirment l'existence du nouvel hydrate de haute pression. Même si la structure de ce dernier n'a pas encore été déterminée, l'existence de cette phase était déjà clairement mise en évidence par les spectres de diffraction de rayons X de Hirai *et al.* (2010) : avec cette technique, la phase à haute pression présente une signature distincte de celles des glaces d'eau et de $CO_2$, ce qui implique qu'elle est bien un hydrate ; sa signature est distincte de celle bien connue du clathrate sI, ce qui implique que cet hydrate de haute pression est bien une nouvelle phase. Nos analyses Raman confirment que la phase à haute pression est un hydrate (contributions spectrales de $H_2O$ et $CO_2$ distinctes de celles des phases de glace aux mêmes conditions P-T) et que cet hydrate est distinct du clathrate sI connu à basse pression (variations discontinues de contributions spectrales de $H_2O$ et de $CO_2$ attestant sans ambiguïté d'une transition ; critères spectraux analogues mais valeurs distinctes entre la phase stable et la phase métastable aux mêmes conditions P-T). Au cours de nos expériences, l'observation visuelle de la régression du clathrate sI et de la croissance simultanée de l'hydrate de haute pression (observation associée à des analyses spectrales localisées dans ces échantillons) apporte une confirmation supplémentaire de l'existence de l'hydrate de haute pression.

Les principaux résultats de ces analyses spectrales sont présentés dans l'article (Bollengier *et al.*, 2013) en partie 4.2. Une fois ces principaux critères déterminés, un référencement précis de tous les spectres acquis au LPG-Nantes lors de l'exploration du système $H_2O - CO_2$ a pu être établi. La base de données ainsi constituée, comprenant 163 spectres, a permis une caractérisation robuste des échantillons rencontrés au cours des différentes expériences. Cette base de données est présentée en section 4.4.1.

### 4.2.3 Suivi visuel et stabilité des hydrates

L'analyse des spectres et l'établissement des critères spectraux est l'étape la plus importante pour l'établissement des diagrammes de phase. Une fois cet outil de diagnostique établi, il est possible, en chaque point P-T ou un spectre a été

acquis, de reporter la phase correspondante dans l'espace pression-température du diagramme. Cette démarche menée sur l'ensemble des spectres acquis a permis, rétrospectivement, de compléter le diagramme des expériences menées avant la thèse (figure 4.5, page 153) qui n'avait jusqu'alors été que partiellement contraint, et de traiter selon la même approche les données acquises lors de la thèse.

À partir de tels documents, la reconstruction des champs de stabilité des phases d'intérêt (ici les deux hydrates de $CO_2$) est statistique. Lorsque la transition entre les deux phases (les deux hydrates) ne peut être observée à l'équilibre, il est admis, car courament observé en cours d'expérience, qu'un certain nombre de points P-T-phase reportés sont métastables, particulièrement lorsque des équilibres entre phases solides (sans phase liquide) sont mis en jeu. Lors de la montée en pression d'un échantillon composé du clathrate sI, la cinétique défavorable des transitions au regard de la durée des expériences implique courament que le clathrate sera observé dans un état métastable a une pression hors de son champ de stabilité avant que l'hydrate de haute pression n'apparaisse. Lors de la formation de ce dernier, la transition ne sera pas observée à l'équilibre si la différence de pression entre le point actuel et celui auquel aurait dû se produire la transition est trop grande : dans une telle situation, la transition affectera l'ensemble de l'échantillon avant que celui-ci revienne à la pression de l'équilibre à laquelle le clathrate sI aurait été stable. Lorsque l'exploration est conduite selon des trajets en pression croissants et d'autres décroissants, il se dessine, lorsque le nombre de données expérimentales est suffisant, une région dans laquelle les observations des deux phases cohabitent, tel que dans la figure 4.4 (page 148). Lors d'une telle approche, les transitions sont alors placées au mieux dans ces régions de chevauchement. Le détail du protocole expérimental est ici important : dans le cas de nos expériences où seuls des explorations à pression croissante ont été réalisées (à une exception près détaillée ci-après), seul le clathrate sI de $CO_2$ a pu être observé métastable à proximité de la transition entre les deux hydrates. Sur nos diagrammes, cette transition ne peut donc être placée à une pression supérieure à celles auxquelles l'hydrate de haute pression a été observé. Suivant cette approche, la justesse de la construction des domaines de stabilité des phases est directement tributaire du nombre de points expérimentaux collectés et de la largeur des domaines métastables ou de leur zone de recouvrement (qualitativement inversement proportionnelle au temps d'accommodation avant acquisition de chaque point P-T-phase).

Dans ce contexte, le suivi optique des échantillons est un outil précieux permettant de contraindre l'exploration des diagrammes de phase. En plus de faciliter l'identification des phases elles-mêmes et ce faisant de permettre de déterminer la nature et les conditions d'un équilibre dans l'échantillon (par exemple, l'observation de cristaux de $CO_2$ en présence d'un fluide aqueux et de cristaux de glace $H_2O$ VI permet d'assurer que la fusion de cette glace a lieu à saturation en $CO_2$), l'observation de l'évolution de deux phases (ou groupes de phases) impliquées dans une transition à des conditions P-T connues permet de préciser dans quelle sens la réaction évolue et donc dans le domaine de stabilité de laquelle de ces phases l'observation P-T est conduite. À titre d'exemple, il fut observé plusieurs fois au cours des expériences la coexistence du clathrate sI et de l'hydrate de haute pres-

sion du $CO_2$. Ces observations n'ont jamais été conduites à l'équilibre, autrement dit, aux conditions P-T précises de la transition qui aurait dès lors pu être observée de façon réversible par augmentation et diminution de la pression ou de la température. Dans cette situation, l'approche la plus simple, comme détaillé précédemment, consisterait à reporter aux conditions P-T mesurées l'observation de chacune des deux phases. Cependant, l'évolution de la réaction peut être mise en évidence par une série d'images (figures 4.8 à 4.11, pages 165 à 168). La série d'images permet ainsi d'identifier quelle phase est en résorption (hors de son champ de stabilité) et quelle phase est en croissance (dans son champ de stabilité) lorsque la pression et la température ont été mesurées à un point au milieu de cette série.

Le nombre d'observations de ce type réalisées au cours des expériences au LPG-Nantes est limité mais permet une contrainte plus fine du système binaire. Le diagramme de phase final intégrant l'ensemble des données nantaises après analyse des spectres Raman et des photographies est présenté en figure 4.12, page 169. Pour chacun des deux hydrates, trois figurés sont utilisés : les points auxquels la croissance de l'hydrate a été observée (gros losanges), ceux où l'hydrate a été observé

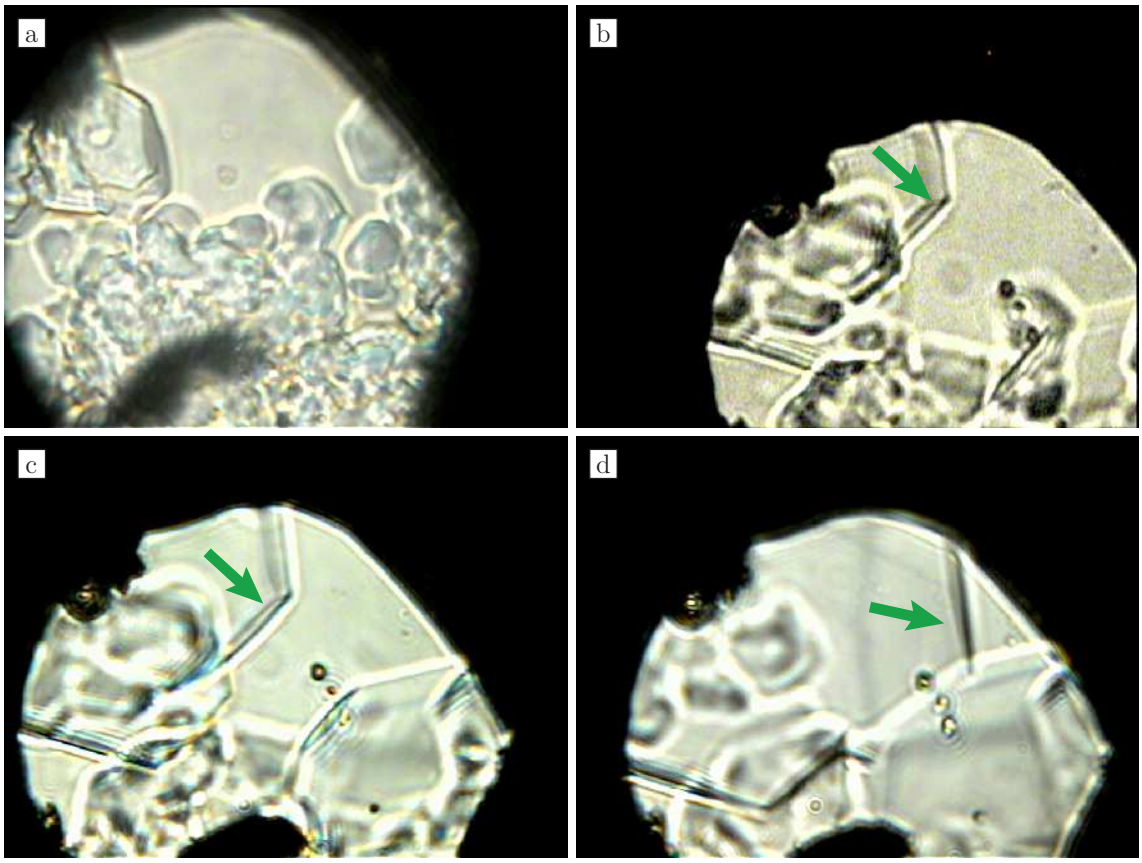



**Figure 4.8** – Croissance du clathrate sI de $CO_2$ aux dépens de l'hydrate de haute pression lors de l'expérience DiamCO2-6. En a) l'hydrate de haute pression du $CO_2$, métastable, est observé à 0.65 GPa et 272 K en présence de la phase liquide. En b), c) et d) les conditions P-T permettent la croissance de cristaux automorphes du clathrate sI (flèches vertes) au détriment de l'hydrate de haute pression entre 0.60 et 0.64 GPa à 270 K. Expérience en cellule à enclumes de diamant. Diamètre de l'échantillon : 200 microns.

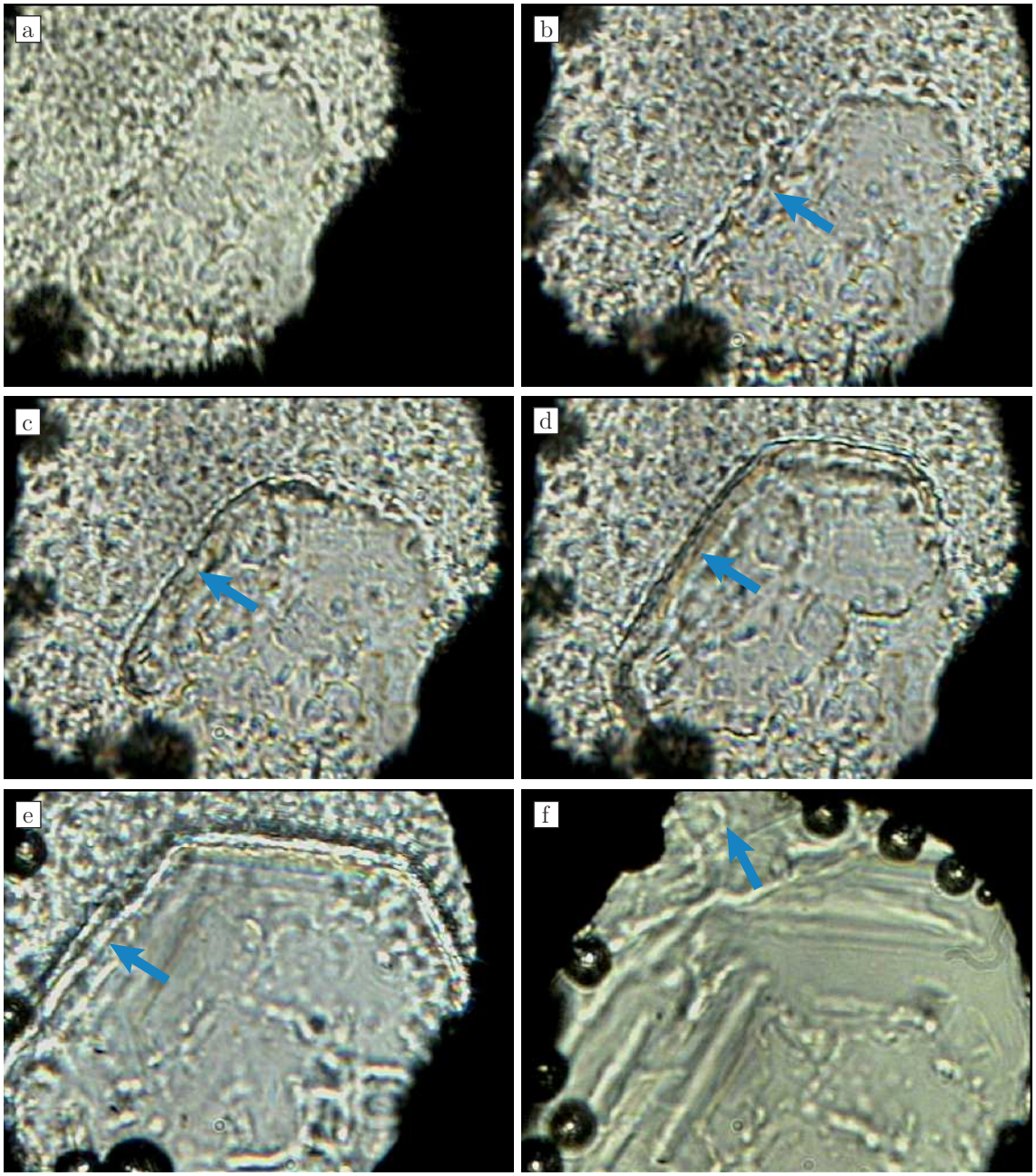



**Figure 4.9** – Croissance de l'hydrate de haute pression du $CO_2$ aux dépens du clathrate sI lors de l'expérience DiamCO2-13. En a) l'hydrate de haute pression vient d'apparaitre en bas à droite de la chambre dans un échantillon formé de clathrate sI. De l'image b) à l'image f) les conditions P-T permettent la croissance de l'hydrate de haute pression (flèches bleues) vers 0.8 GPa entre 267 et 261 K. Expérience en cellule à enclumes de diamant. Diamètre de l'échantillon : 200 microns.

en résorption (losanges creux) et tous les points où aucun critère visuel n'a pu être défini et où seule la nature des phases est attestée par spectroscopie Raman (petits losanges). Selon l'approche classique telle qu'adoptée pour la figure 4.4 (page 148), seul un type de figuré par phase aurait été employé ; ici, l'intérêt la nouvelle approche est mis en avant par l'adéquation des points de croissance ou de résorption des deux phases, aucune zone de chevauchement entre les deux phases observées en croissance

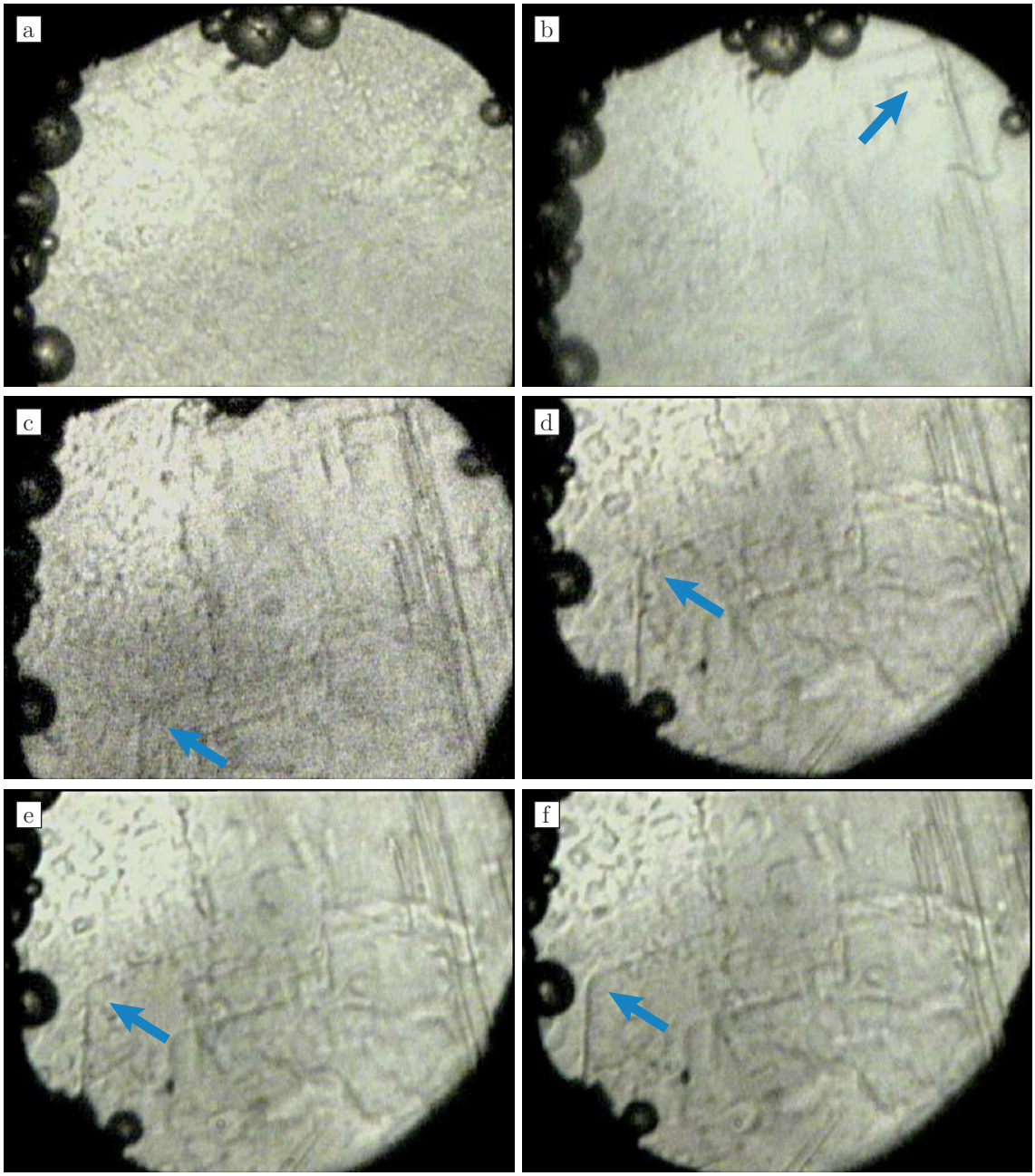



**Figure 4.10** – Croissance de l'hydrate de haute pression du $CO_2$ aux dépens du clathrate sI lors de l'expérience DiamCO2-15. En b) l'hydrate de haute pression vient d'apparaître à droite de la chambre, dans un échantillon formé de clathrate sI. De l'image c) à l'image f) les conditions P-T permettent la croissance de l'hydrate de haute pression (flèches bleues) vers 0.85 GPa et 261 K. Expérience en cellule à enclumes de diamant. Diamètre de l'échantillon : 200 microns.

ne se dessinant. Près de l'extrémité à haute pression de la courbe de dissociation du clathrate sI, les points de croissance des deux phases délimitent une région de seulement 50 MPa, entre 0.75 et 0.80 GPa, dans laquelle la transition doit avoir lieu. Cette région est en accord avec la terminaison de la courbe de dissociation du clathrate sI (et plus particulièrement l'intersection de cette courbe de dissociation et de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$, comme détaillé dans

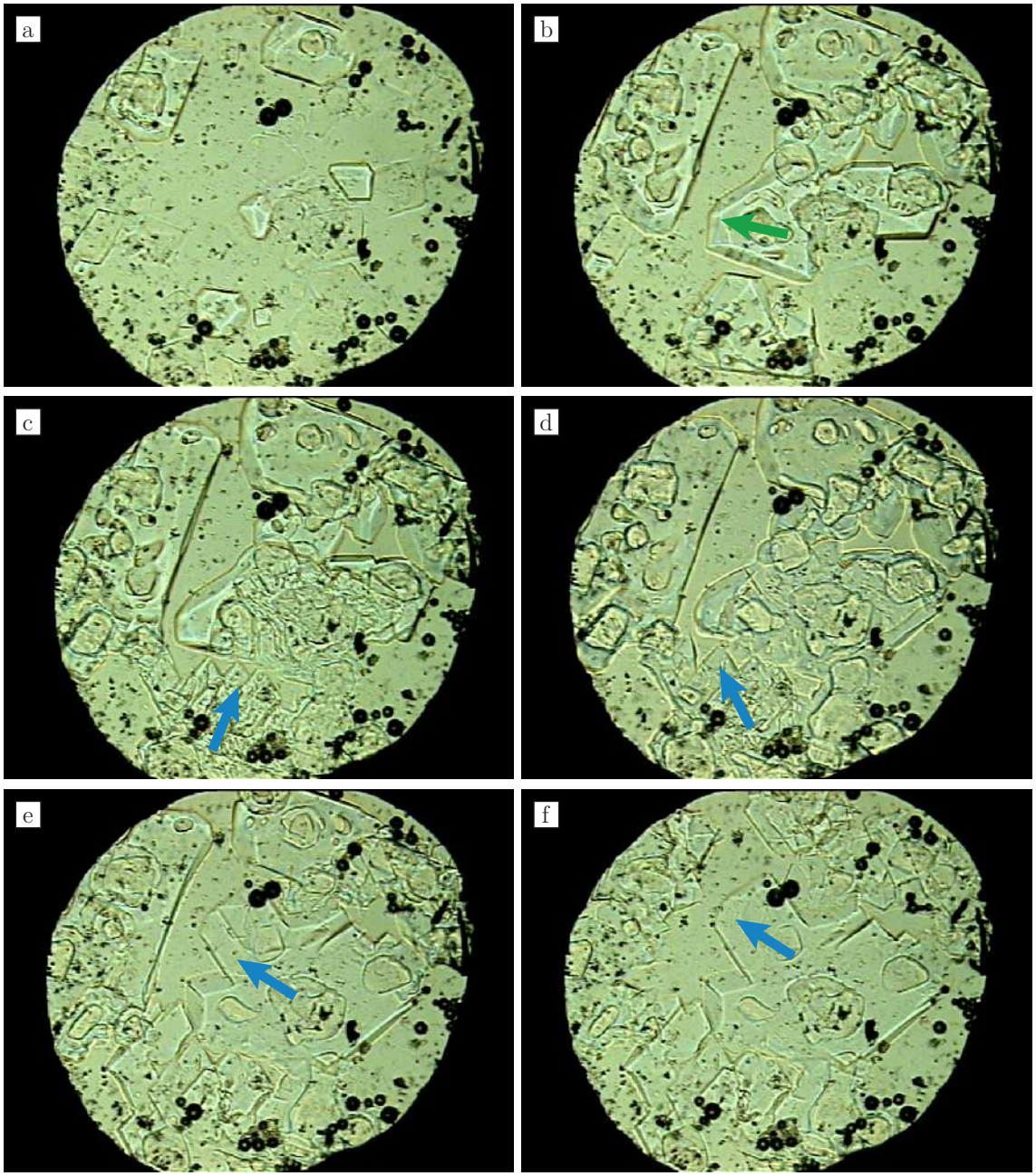



**Figure 4.11** – Croissance de l'hydrate de haute pression du $CO_2$ aux dépens du clathrate sI lors de l'expérience SaphH2OCO2-1. En a) et b) le clathrate sI de $CO_2$ croît dans la cellule pendant un refroidissement (flèches vertes) (pression non mesurée). À partir de l'image c) l'hydrate de haute pression se développe au détriment du clathrate sI vers 0.82 GPa et 268 K (flèches bleues). Expérience en cellule à enclumes de saphir. Diamètre de l'échantillon : 600 microns.

l'article), offrant ainsi une contrainte robuste sur l'étendue du domaine de stabilité du clathrate à ces conditions.

Dans l'article ci-après, le diagramme de phase présenté (figure 3) est une version simplifiée de la figure 4.12. Les critères de stabilité établis par suivi visuel, bien qu'intéressants, traduisent un état de non équilibre des échantillons. Les points de "croissance" concernés ont cependant été conservés car à l'inverse rien de permet de

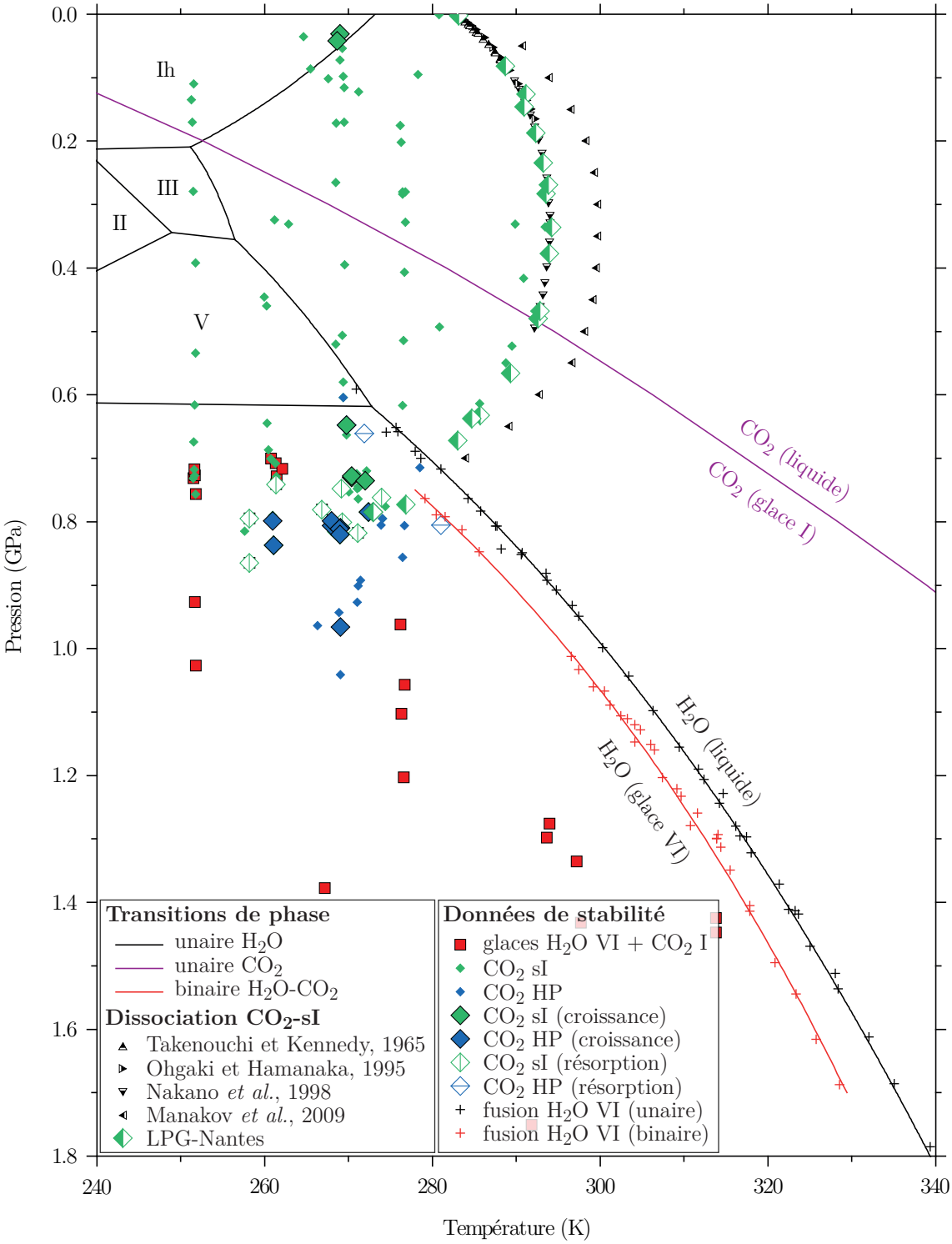



**Figure 4.12** – Bilan de l'exploration du système $H_2O - CO_2$ (données de la littérature et expériences nantaises antérieures et contemporaines à la thèse). Ce diagramme reprend l'ensemble des données des tableaux 4.2, 4.3 et 4.4. Les points reportés traduisent l'identification des phases par spectroscopie Raman et leur stabilité établie par suivi visuel grâce aux diagnostiques mis en place durant la thèse (gros losanges - phase en croissance ; losanges vides - phase en résorption ; petits losanges - pas d'indice). Avec les nouvelles données de dissociation, les nouvelles données de stabilité, la correction de la métrologie de pression et le diagnostique visuel de stabilité, le domaine d'existence du clathrate sI de $CO_2$ se dessine naturellement (voir l'article).

témoigner de l'état d'équilibre de tous les points "indéterminés". Pour la figure de l'article, les points traduisant la résorption des phases ont été écartés ainsi que le point d'observation à plus basse pression vers 0.6 GPa de l'hydrate de haute pression (seul point obtenu par décompression). Également, la distinction entre les points de croissance et les points "indéterminés" a été supprimée. Les domaines de stabilité construits pour les deux hydrates sont cependant compatibles avec les informations plus détaillées de la figure 4.12.

## 4.3 Article

En dépit de l'intérêt du $CO_2$ pour les sciences planétaires, peu d'études ont été dédiées à ce jour au système $H_2O - CO_2$ aux pressions et températures représentatives de l'intérieur des corps planétaires, et plus particulièrement des lunes de glace du système solaire externe. Cette étude présente de nouveaux résultats expérimentaux obtenus en cellules à enclumes de saphir et de diamant à des températures de 250 à 330 K et des pressions de 0 à 1.7 GPa, offrant de nouvelles contraintes sur la stabilité des hydrates de $CO_2$ et sur le liquidus de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$. L'identification des phases et la caractérisation des équilibres au cours des expériences ont été assurées par spectroscopie Raman et suivi visuel. L'équilibre entre le clathrate sI de $CO_2$ et la phase liquide riche en $H_2O$ saturée en $CO_2$ a été exploré sur toute la gamme de stabilité de l'hydrate, jusqu'à $0.7 - 0.8$ GPa, complétant adéquatement les résultats disponibles à plus faible pression. Au-delà de cette pression, les présentes expériences ont confirmé l'existence jusqu'à 1 GPa d'un nouvel hydrate de $CO_2$ récemment décrit dans la littérature. Enfin, ces expériences contraignent pour la première fois la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$, en l'absence des hydrates, entre 0.8 et 1.7 GPa. À partir d'un modèle décrivant le potentiel chimique de $H_2O$ à ces températures et pressions, ces derniers résultats permettent d'établir une première estimation de la solubilité du $CO_2$ dans la phase fluide riche en $H_2O$ le long de la courbe de fusion observée. En s'appuyant sur les nouvelles données présentées et sur celles disponibles de précédents travaux, une description en pression, température et composition du système binaire a été construite. Cette étude présente également les signatures Raman des deux hydrates de $CO_2$ et leur évolution en fonction de la pression et replace le comportement des deux hydrates dans le contexte plus général des systèmes binaires formant des phases clathrates.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Geochimica et Cosmochimica Acta 119 (2013) 322–339

Geochimica et Cosmochimica Acta

www.elsevier.com/locate/gca

# Phase equilibria in the $H_2O$–$CO_2$ system between 250–330 K and 0–1.7 GPa: Stability of the $CO_2$ hydrates and $H_2O$-ice VI at $CO_2$ saturation

Olivier Bollengier [a,*], Mathieu Choukroun [b], Olivier Grasset [a], Erwan Le Menn [a], Guillaume Bellino [a,1], Yann Morizet [a], Lucile Bezacier [a,2], Adriana Oancea [a], Cécile Taffin [a], Gabriel Tobie [a]

[a] Université de Nantes, CNRS, Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes, UMR 6112, 44322 Nantes Cedex 3, France
[b] Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 4800 Oak Grove Drive, Pasadena, CA 91109, United States

Received 7 January 2013; accepted in revised form 2 June 2013; Available online 11 June 2013

**Abstract**

Although carbon dioxide is of interest in planetary science, few studies have been devoted so far to the $H_2O$–$CO_2$ system at pressures and temperatures relevant to planetary interiors, especially of the icy moons of the giant planets. In this study, new sapphire and diamond anvil cell experiments were conducted in this binary system to constrain the stability of the $CO_2$ hydrates and $H_2O$-ice VI at $CO_2$ saturation in the 250–330 K and 0–1.7 GPa temperature and pressure ranges. Phases and equilibria were characterized by *in situ* Raman spectroscopy and optical monitoring. The equilibrium between the $CO_2$ sI clathrate hydrate and the $H_2O$-rich liquid phase was constrained over the entire pressure range of stability of the hydrate, up to 0.7–0.8 GPa, with results in agreement with previous studies at lower pressures. Above this pressure and below 1 GPa, our experiments confirmed the existence of the new $CO_2$ high-pressure hydrate reported recently. Finally, the melting curve of the $H_2O$-ice VI at $CO_2$ saturation in the absence of $CO_2$ hydrates was determined between 0.8 and 1.7 GPa. Using an available chemical potential model for $H_2O$, a first assessment of the solubility of $CO_2$ along the $H_2O$-ice VI melting curve is given. Consistent with these new results and previous studies of the $H_2O$–$CO_2$ system, a $P$–$T$–$X$ description of the binary system is proposed. The evolution with pressure of the Raman signatures of the two $CO_2$ hydrates is detailed, and their stability is discussed in light of other clathrate hydrate-forming systems.
© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. INTRODUCTION

Carbon dioxide is one of the major compounds of the cold, volatile-rich outer Solar System. To this day, spectral analyses support its presence at the surface of almost every major satellite of the four giant planets (Dalton, 2010), making it one of the most widespread compound on these bodies, second only to water. Even though its physical state and origin on these planetary surfaces are still unresolved (e.g. Dalton, 2010; Dalton et al., 2010; Oancea et al., 2012), its abundance in comets and nearby interstellar clouds (Bockelée-Morvan et al., 2004; Dartois and Schmitt, 2009 and references therein), and its detection in the plumes of Enceladus (Waite et al., 2009) and at the surface of Titan (Niemann et al., 2010) suggest that this molecule may be a major internal constituent of icy moons (Mousis and Alibert, 2006; Tobie et al., 2012). Understanding the evolution and present state of these bodies therefore requires knowledge of phase equilibria in $CO_2$-bearing $H_2O$-rich systems at the high pressures and low

* Corresponding author. Tel.: +33 2 51 12 55 83.
*E-mail address:* olivier.bollengier@univ-nantes.fr (O. Bollengier).
[1] Present address: Université de Lille, CNRS, Unité Matériaux et Transformations, UMR 8207, 59655 Villeneuve d'Ascq, France.
[2] Present address: European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, 38000 Grenoble, France.

0016-7037/$ - see front matter © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.006

temperatures relevant to their interior and, more specifically, to their past or present internal oceans. The pressure at the base of the hydrosphere of the largest icy moons of the Solar System is expected to reach at least 0.9 GPa for Titan (Fortes, 2012; Tobie et al., 2012) and 1.3 GPa for Ganymede (Hussmann et al., 2007; Bland et al., 2009). From the surface of the moons to the base of their hydrosphere, these pressures cover liquid-ice equilibria temperatures of 250 to 300 K for Titan and up to 320 K for Ganymede in the $H_2O$ unary system.

Of particular interest to this study is the stability of $CO_2$-bearing $H_2O$ solid compounds (i.e. $CO_2$ hydrates). Like other gas–water systems, the $H_2O$–$CO_2$ binary is known to form specific hydrates called clathrate hydrates. Clathrate hydrates are non-stoichiometric crystalline compounds formed by a lattice of hydrogen-bonded $H_2O$ molecules encaging variable quantities of guest molecules. Because of their nature, clathrate hydrates exhibit distinct thermal and physical properties and are able to trap large amounts of guest molecules (e.g. the sI clathrate hydrate structure has an hydration number $n = 5.75$ corresponding to the number of $H_2O$ molecules per guest–hosting cavity in the structure, or a total guest content of 14.8 mol% if each cavity is filled with a single guest molecule) (Sloan and Koh, 2008; Choukroun et al., 2013). Between a few tens of MPa and up to the GPa range, most clathrate hydrates are more stable than the $H_2O$-ice polymorphs over wide ranges of composition relative to the solubility of the guest compound in water. Because of these properties, gas hydrates are believed to have impacted the evolution and structure of icy moons over their entire history by affecting the trapping and exchange of volatiles from their high-pressure interiors to their surface, or, for Titan, to its atmosphere (Sohl et al., 2010; Choukroun and Sotin, 2012; Marion et al., 2012; Muñoz-Iglesias et al., 2012; Choukroun et al., 2013). Understanding the behavior of $CO_2$ hydrates over these large pressure ranges is thus essential to understand the mechanisms of trapping and transfer of the volatile inside the hydrospheres of icy moons and the implications for the thermal and chemical evolution of these planetary bodies.

Until recently, the only stable hydrate structure known to form in the $H_2O$–$CO_2$ system was the cubic structure I clathrate hydrate (hereafter $CO_2$-sI hydrate). The stability of the $CO_2$-sI hydrate has been explored below the $CO_2$ liquid-ice equilibrium near 0.5 GPa (Takenouchi and Kennedy, 1965; Ohgaki and Hamanaka, 1995; Nakano et al., 1998) and, more recently, up to the $H_2O$ liquid-ice VI equilibrium (Manakov et al., 2009). These last results suggest that the $CO_2$-sI hydrate may be stable up to 0.7 GPa. The most recent high-pressure study in the $H_2O$–$CO_2$ system reported the existence of a transition from the $CO_2$-sI hydrate to a new "high-pressure" hydrate (hereafter $CO_2$-HP hydrate) below 280 K and up to 1 GPa (Hirai et al., 2010). From these experiments, the pressure range of the stability field of the $CO_2$-HP hydrate has been well constrained, but its dissociation temperature remains unknown, as no $CO_2$ hydrate was found at any pressure near 300 K (Manakov et al., 2009). Furthermore, the exact nature of this $CO_2$-HP hydrate is still to be determined, as X-ray diffraction patterns of the phase did not match those of known clathrate hydrate structures (a detailed review of these structures can be found in Loveday and Nelmes, 2008).

Equilibria in the $H_2O$–$CO_2$ system between the $H_2O$-rich liquid and solid phases (ices or hydrates) are affected by the quantity of dissolved compounds (here $CO_2$) in the liquid phase. Consequently, estimating the solubility of $CO_2$ in $H_2O$ is essential to assess the stability of hydrates and $H_2O$ ices. Despite many experimental studies, the behavior of the $H_2O$–$CO_2$ system remains largely unknown above a few hundred MPa at temperatures near the melting point of the $H_2O$ ices (extensive reviews of the available PVTx experimental studies reported in this system are available from Diamond and Akinfiev, 2003; Spycher et al., 2003; Chapoy et al., 2004; Duan et al., 2006; Duan and Zhang 2006; Hu et al., 2007; Mao et al., 2010; Yan etal., 2011). Almost all available experiments reported below 400 K were carried out at pressures of at most 0.1 GPa, whereas higher pressure experiments were conducted at temperatures above 500 K, near or above the critical point of water (647 K). The only exceptions are the studies of Takenouchi and Kennedy (1964) up to 0.16 GPa and down to 383 K and of Tödheide and Franck (1963) up to 0.35 GPa and down to 325 K. As a result, thermodynamic modeling of $CO_2$ solubility down to the melting point of the $H_2O$ ices or the dissociation of $CO_2$ hydrates has been developed only up to 0.2 GPa (e.g. Duan et al., 1992a, 1992b; Diamond and Akinfiev, 2003; Sun and Dubessy, 2010 up to 0.1 GPa; Yan and Chen, 2010 up to 0.15 GPa; Duan and Sun, 2003 up to 0.2 GPa), supporting solubility values of about 5 mol% near 0.2 GPa and 300 K (Duan and Sun, 2003). The consensus that the $H_2O$–$CO_2$ binary departs strongly from ideality upon a decrease of temperature or an increase of pressure (e.g. Duan et al., 1992b; Joyce and Blencoe, 1994; Anovitz et al., 1998; Aranovich and Newton, 1999; Blencoe et al., 1999) makes uncertain the extrapolation of available data and models to these conditions. Although models basedon equations of state offer new qualitative insights above the GPa range (see the work of dos Ramos et al., 2007), no experimental data are yet available to assess their precision. In the GPa range, Manakov et al. (2009) were the first to assess experimentally the effect of $CO_2$ on the stability of the $H_2O$-ice VI and VII at room temperature up to 2.6 GPa. Their proposed temperature depression of the $H_2O$-ice VI melting curve (i.e. freezing point depression), up to 30 K near 1.25 GPa and 60 K near 2.2 GPa, would imply a dramatic increase of the solubility of $CO_2$ and/or a notable decrease of the activity coefficient of $H_2O$ in the solution. In contrast, Qin et al.(2010) observed that in a sample with a bulk $CO_2$ content of about $5 \pm 1$ mol%, $CO_2$ ice crystals were stable up to 1.26 GPa in the $H_2O$-rich liquid phase at 293 K, meaning that the solubility of $CO_2$ above 1 GPa may in fact be lower than 5%.

The aim of this work is to bring further constraints on the phase equilibria in the $H_2O$–$CO_2$ binary system up to 1.7 GPa, in the temperature range relevant to the stability of the $CO_2$ hydrates and $H_2O$ ices. In this paper, we report on three consistent, new sets of experiments covering (1) the

stability of the $CO_2$-sI hydrate up to the pressure of transition to the recently reported $CO_2$-HP hydrate, (2) the field of stability of the $CO_2$-HP hydrate up to its pressure of dissociation into $CO_2$ and $H_2O$ ices, and (3) the stability of the $H_2O$-ice VI at $CO_2$ saturation. Using these results and previously reported data, a *P–T–X* description of phase equilibria in the binary system is proposed. We also report the first set of Raman spectra of the $CO_2$-HP hydrate and the effect of pressure on the Raman signatures of the two $CO_2$ hydrates. Finally, we discuss the implications of our results on $CO_2$ hydrates, particularly the high-pressure phase, for the structural evolution of clathrate hydrates under pressure.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Apparatus

The full range of pressures up to 1.7 GPa was explored through eight experiments performed with a MDAC-THP Betsa diamond anvil cell (DAC) coupled to a CBN 8-30 Heto chiller. The cell was fitted with 2.5 mm thick Ia-type diamonds with 500 μm culets. For each experiment, a 200-μm wide sample chamber was formed by drilling a hole in a 80-μm thick pre-indented 301L stainless steel gasket. The temperature was measured close to the sample with a K-type thermocouple, with an estimated accuracy of ±1 K. The pressure was measured *in situ* using the fluorescence of ruby balls (Grasset, 2001) with a pressure accuracy estimated to ±50 MPa. The applicability of the pressure law to the pressures and temperatures explored in this study was checked by monitoring the melting temperature of the $H_2O$-ice VI of pure $H_2O$ samples in two separate DAC experiments.

A single experiment limited to a pressure of 1 GPa was conducted in a sapphire anvil cell (SAC) set in a liquid nitrogen-cooled cryostat. This experimental apparatus was described and used in several previous studies (Grasset, 2001; Grasset et al., 2005; Choukroun et al., 2007). This experiment was carried out with 3.5-mm thick sapphire anvils having 1.5 mm culets. A 0.6-mm wide sample chamber was formed by drilling a hole in a 140-μm thick pre-indented copper gasket. The temperature was measured with a single Pt100 thermometer, with an estimated accuracy of ±0.5 K. The pressure was measured using the same method than for the DAC experiments.

The DAC apparatus was used to investigate the transition between the $CO_2$-sI and the $CO_2$-HP hydrates, and to constrain the $H_2O$-ice VI melting curve at $CO_2$ saturation. The SAC experiment was used to monitor the dissociation curve of the $CO_2$-sI hydrate and the transition between the two hydrates. To assess the consistency between the DAC and SAC datasets, a few points on the dissociation curve of the $CO_2$-sI hydrate were acquired during the DAC experiments, and the $H_2O$-ice VI melting curve at $CO_2$ saturation was observed below 1 GPa during the SAC experiment.

These two optical cell systems were coupled to a Horiba Jobin–Yvon LabRAM 300 Raman spectrometer and microscope for confocal analyses. Samples were excited using a green Coherent 514.53 nm Ar laser with output power ranging from 25 to 100 mW. Using a 2400 lines/mm grating, spectral spacing (and spectral width) on our spectra ranges from 1.1 $cm^{-1}$ (4.5 $cm^{-1}$) at low wavenumbers (near 300 $cm^{-1}$) to 0.75 $cm^{-1}$ (2.5 $cm^{-1}$) at high wavenumbers (near 3000 $cm^{-1}$).

### 2.2. Material

For the SAC and most DAC experiments, the anvil cells were loaded directly with $CO_2$-sI clathrate hydrate. The hydrate was synthesized as follows. (1) A 50 mL autoclave was filled with 10 mL of liquid $H_2O$ (LiChrosolv® chromatographic grade water, Merck Chemicals) and pressurized at room temperature with 50 bar of $CO_2$ (purity ⩾99.995%, N45 grade, Air Liquide). During the synthesis, mixing in the autoclave was ensured using a magnetic stirrer. (2) After loading, the sample inside the autoclave was cooled to 263 K over a few hours, and (3) then heated to approximately 280 K over 1 h. This cycle ensures that only the $CO_2$ hydrate (not $H_2O$ ice) was present in the autoclave. (4) After this cycle, the autoclave was cooled to 255 K in a cold chamber until opening. Thesynthesis was carried out over a one to two-day period at the end at which the pressure in the autoclave was usually 18 bar. (5) Finally, the $CO_2$ hydrate was sampled and crushed into a fine powder and loaded in the anvil cell. Once closed, the cell was cooled from 255 K to about 100 K above liquid nitrogen to preserve the sample during the few minutes necessary to begin the experiment. To estimate the composition of these loadings, six test samples were synthesized following the same procedure. Samples of a few grams were slowly heated from 255 to 293 K and dissociated on a Mettler Toledo AB 135-S balance (precision $10^{-5}$ g) to monitor the loss of $CO_2$ (e.g. Circone et al., 2003). From these experiments, we estimated the compositions of our samples at the time of loading to be of $8 \pm 1.5$ mol%.

For three of the DAC experiments, samples were loaded as mixtures of $H_2O$ and $CO_2$ ices. $H_2O$ ice was formed from deposition of liquid $H_2O$ on a cold plate and crushed to a fine powder. $CO_2$ ice was obtained by vapor deposition as $CO_2$ gas was directed on the $H_2O$ ice powder kept around 100 K above liquid nitrogen. The bulk composition of these samples was asserted during the experiments by comparison with the first set of samples of phase abundances at similar P/T conditions. Only samples with compositions similar to the first group were kept. No difference was observed between the results obtained from the two groups of samples.

### 2.3. Phase determination and sample monitoring

Phase determination during the experiments was achieved by Raman spectroscopy. Raman analyses were focused on the three spectral regions bearing characteristic $H_2O$ and $CO_2$ features, at low wavenumbers (0–500 $cm^{-1}$, $H_2O$ and $CO_2$ external modes or "O–O" modes for $H_2O$), intermediate (1200–1500 $cm^{-1}$, $CO_2$ internal modes with the $\sim\nu_1$ and $\sim 2\nu_2$ Fermi resonance bands) and high wavenumbers (2800–3800 $cm^{-1}$, $H_2O$ internal or "O–H" modes). Over our explored pressure and temperature ranges,

Raman spectra are available in the literature for the $CO_2$-ice I (Hanson and Jones, 1981), the only $CO_2$-ice phase we observed (Iota and Yoo, 2001), for $H_2O$-ice polymorphs (Minčeva-Šukarova et al., 1984, 1987; Grasset et al., 2005), and for the $CO_2$-sI hydrate (Nakano et al., 1998; Ikeda et al., 1998).

No Raman spectrum of the $CO_2$-HP hydrate had been reported yet. In Fig. 1, the Raman spectrum of the $CO_2$-HP hydrate, recorded in this study, is compared to those of the $CO_2$-sI hydrate and $CO_2$-ice I at similar pressure and temperature conditions. As illustrated in Fig. 1, the two $CO_2$ hydrates exhibit Raman signatures significantly different from that of $CO_2$-ice I, allowing the distinction of the hydrates with mixtures of $H_2O$ and $CO_2$ ices at any explored pressure and temperature. Fig. 1 also illustrates that even though the two $CO_2$ hydrate signatures are similar, they present distinct band positions and shapes at the same pressure and temperature. Observation of the spectra and monitoring of their evolution with pressure and at phase transitions allowed the identification of the two hydrates in the course of the experiments. An analysis of the spectra of the two hydrate phases and implications about their structure are presented in Section 4.2.

During the experiments, the evolution of the samples was also monitored by direct optical observation. Pictures acquired during SAC and DAC experiments in the three pressure–temperature ranges detailed in this study are presented in Fig. 2. At low pressures, in the stability field of the $CO_2$-sI hydrate (Fig. 2a), the pressure and temperature of dissociation were recorded at the time the last hydrate crystal melted. At intermediate pressures, where the phase transition between the two $CO_2$ hydrates occurs (Fig. 2b), the stability of the phases was assessed from the growth and resorption of the crystals. At low pressures at the dissociation point of the $CO_2$-sI hydrate and at the high pressures where the $H_2O$-iceVI is melting in the $H_2O$-rich fluid (Fig. 2c), optical observation of $CO_2$-ice I crystals in the $H_2O$-rich liquid confirmed that the liquid was saturated in $CO_2$.

## 3. RESULTS

### 3.1. Phase stabilities and transitions at $CO_2$ saturation: the T-P phase diagram

#### *3.1.1. The $CO_2$-sI hydrate dissociation curve*

The first objective of our experiments was to complete the exploration of the dissociation curve of the $CO_2$-sI hydrate over its entire pressure range of stability ($0 \leqslant P \leqslant 0.8$ GPa). In the SAC experiment, 16 data points were acquired starting close to ambient pressure. Two data points at intermediate pressures were also acquired during two DAC experiments. All data points are reported in Table 1 and displayed in Fig. 3 with data from previous studies for comparison.

Owing to the high metastability of aqueous solutions and unfavorable nucleation kinetics of the hydrate upon cooling, the equilibrium between the $CO_2$-sI hydrate and the $H_2O$-rich, $CO_2$-saturated liquid could only be observed through the progressive melting of the hydrate. At all pressures, the $CO_2$-sI hydrate was formed from the near-instant crystallization of the supercooled aqueous solution near 250 K. The sample was then slowly heated, leading first to the melting of the $H_2O$-ice phase (Ih, III, V or VI) and second to the dissociation of the hydrate. To work with more stable, well-grown euhedral crystals, and to assess the reversibility of the reaction, each sample was subjected to one or several heating/cooling cycles before acquisition of some of the melting points. The reported dissociation temperature is the temperature at which the last hydrate crystal disappeared. Close to the dissociation curve, the heating rate during the SAC experiment was always below 0.1 K/min, so the temperature of dissociation is known with an accuracy of a few tenths of a Kelvin. The pressure was measured just after the last hydrate crystal dissociated. The dissociating $CO_2$-sI hydrates were always observed in the presence of the $H_2O$-rich liquid phase and a $CO_2$-rich phase (liquid or solid, depending on the pressure in the sample chamber), as illustrated in Fig. 2a. Provided the sample was at equilibrium, this observation ensured that the $H_2O$-rich liquid phase was saturated in $CO_2$. This implies that the bulk composition of each sample falls within the $H_2O$–$CO_2$ solvus, and consequently that the observed dissociation points correspond to the highest equilibrium dissociation temperatures of the hydrate (see Section 3.2).

Our dataset highlights the decreasing dissociation temperature of the $CO_2$-sI hydrate from a maximum value near 0.35 GPa to the pressure of transition between the $CO_2$-sI and the $CO_2$-HP hydrates. Our data suggest a dissociation temperature of about $277 \pm 1$ K at 0.75 GPa. These results are, within experimental errors, in agreement with results of all previous studies conducted at lower pressures up to 0.5 GPa (Takenouchi and Kennedy, 1965; Ohgaki and Hamanaka, 1995; Nakano et al., 1998). Our dataset falls within the range of the various dissociation curves proposed by Manakov et al. (2009). The significance of these curves is discussed in Section 4.1.1.

#### *3.1.2. Stability of the $CO_2$-sI and $CO_2$-HP hydrates*

A second set of data was acquired to further constrain the stability fields of the two $CO_2$ hydrates up to their highest stable pressures between 250 and 280 K. This dataset includes results from six DAC experiments and from the SAC experiment. Experimental results for the two hydrates are plotted in Fig. 3. The pressure–temperature points where the $CO_2$-HP hydrate was observed are reported in Table 2. The construction of the stability fields of the two hydrates proposed in Fig. 3 is discussed in light of all available data in Section 3.1.4.

To constrain the essentially pressure-dependent limits of the stability fields of the two $CO_2$ hydrates (Hirai et al., 2010), all data around these transitions were obtained from the progressive increase of the sample pressure along isothermal profiles. Experiments were carried out exclusively upon compression, as decreasing pressure within diamond anvil cells may result in large pressure gradients in the sample, long relaxation times, and possible sample loss.

Within the investigated temperature range ($250 < T < 280$ K), our results indicate that the transition between the two hydrates takes place between 0.7 and

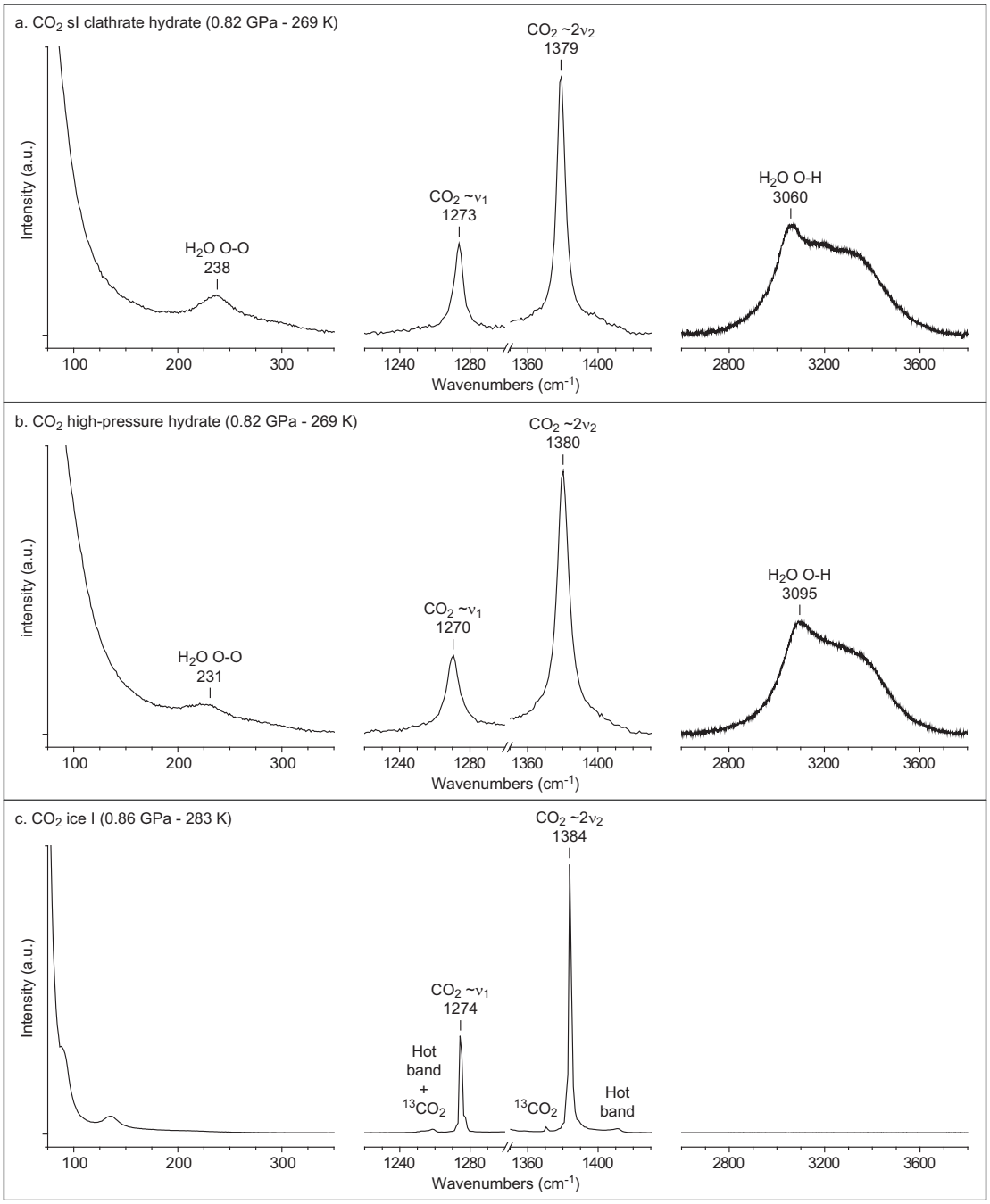



Fig. 1. Characterization of $CO_2$ hydrate phases using Raman spectroscopy. The spectra of the $CO_2$-sI hydrate (a) and $CO_2$-HP hydrate (b) acquired at 0.82 GPa and 269 K are compared to the spectrum of the $CO_2$-ice I (c) at 0.86 GPa and 283 K. The three spectral regions used to identify the $CO_2$ hydrates, the $H_2O$ ices and the $CO_2$-ice I are the low-wavenumber region hosting $H_2O$ and $CO_2$ intermolecular interactions (left), the middle-wavenumber region with the $CO_2$ $\sim\nu_1$ and $\sim 2\nu_2$ Fermi resonance bands, and the high-wavenumber domain with $H_2O$ internal O–H modes. Intensity of the spectra of each phase is scaled to its Fermi $\sim 2\nu_2$ band. Spectra of the two hydrates were acquired from the sample presented in Fig. 2b. $CO_2$ band attribution after Morizet et al., 2009.

0.8 GPa. At these temperatures, the $CO_2$-HP hydrate is stable up to 0.9–1.0 GPa, above which it dissociates into the $H_2O$-ice VI and $CO_2$-ice I. No other hydrate phase was observed above 1.0 GPa. These results are in agreement with the previous work of Hirai et al. (2010), confirming the existence of the high-pressure phase and its field of stability. Nevertheless, two attempts to monitor the phase transition from the $CO_2$-sI to the $CO_2$-HP hydrate led to the

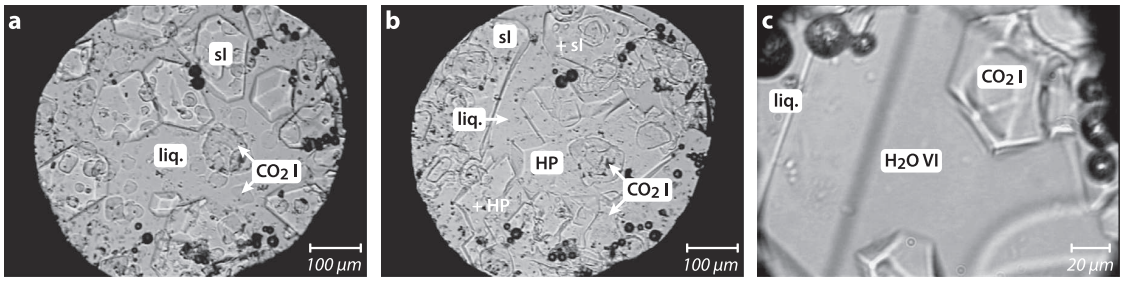



Fig. 2. Optical monitoring of the samples in the three pressure ranges covered in the DAC and SAC experiments. (a) "Low-pressure" field of stability of the $CO_2$-sI hydrate, with the equilibrium among the $CO_2$-sI hydrate (sI), the $CO_2$-ice I ($CO_2$ I) and the $CO_2$-saturated $H_2O$-rich fluid (liq.) near 284 K and 0.65 GPa. On the dissociation curve of the $CO_2$-sI hydrate, an increase of the temperature dissociates the hydrate into a $CO_2$-saturated $H_2O$-rich fluid and a $CO_2$-rich phase. (b) "Mid-pressure" field of stability of the $CO_2$-HP hydrate. Near 269 K and 0.82 GPa, the unstable $CO_2$-sI hydrate resorbs while the $CO_2$-HP hydrate (HP) grows in the metastable $H_2O$-rich liquid phase. (c) "High-pressure" region beyond the stability field of the $CO_2$-HP hydrate, with the equilibrium among the $H_2O$-ice VI ($H_2O$ VI), the $CO_2$-ice I and the $CO_2$-saturated $H_2O$-rich liquid near 315 K and 1.35 GPa. The melting of the $H_2O$-ice VI at $CO_2$ saturation was explored in this region. In all samples, small black dots are ruby chips used for *in situ* pressure measurements. White crosses over sI and HP crystals in Fig. 2b are the spots where spectra presented in Fig. 1 were acquired (laser spot is approximately the size of the crosses).

Table 1
Pressure and temperature of dissociation of the $CO_2$-sI hydrate.

| *P* (MPa) | *T* (K) | *P* (MPa) | *T* (K) |
|---|---|---|---|
| 2 | 283.1 | 377 | 293.9 |
| 82 | 288.7 | 468 | 292.8 |
| 126 | 291.2 | 480 | 292.6 |
| 146 | 290.9 | 566 | 289.3 |
| 187 | 292.3 | 632 | 285.7 |
| 234 | 293.2 | 637 | 284.7 |
| 269 | 293.8 | 672 | 283.0 |
| 283 | 293.6 | 773 | 276.8 |
| 336 | 294.2 | 785 | 272.9 |

dissociation of the $CO_2$-sI hydrate into the $H_2O$-ice VI and $CO_2$-ice I. This was observed near 252 K during a DAC experiment and at 258 K during the SAC experiment. These observations contrast with the work of Hirai et al. (2010) in which the $CO_2$-HP hydrate was observed at temperatures below 100 K. This point is further discussed in Section 4.1.2.

### *3.1.3. The $H_2O$-ice VI melting curve at $CO_2$ saturation: implications for the solubility of $CO_2$ above 0.8 GPa*

A third set of data was acquired to constrain the $H_2O$-ice VI melting curve in the $CO_2$-saturated $H_2O$-rich liquid phase. Five data points were obtained with the SAC experiment between 0.75 and 0.85 GPa and 28 points were acquired between 1.0 and 1.7 GPa in three DAC experiments. An additional point was obtained near 2.3 GPa and 347 K from a fourth DAC experiment. These results are reported in Table 3 and plotted in Fig. 3 with the inferred melting curve at $CO_2$ saturation (for comparison, data obtained with the pure $H_2O$ samples are plotted and reported in Table 4).

In the DAC experiments, $CO_2$ hydrate samples were dissociated upon compression above 1 GPa, resulting in the formation of a fine-grained mixture of $H_2O$-ice VI and $CO_2$-ice I. In the SAC experiment, this mixture was obtained from the freezing of a sample made of the $H_2O$-rich liquid phase and $CO_2$-ice I. Once the ice mixture was formed, the temperature was increased stepwise, leading to the progressive melting of the $H_2O$-ice VI. At all reported points, crystals of both the $H_2O$ and $CO_2$ ices were embedded in the $H_2O$-rich liquid. This ensured that the $H_2O$-rich liquid phase was saturated in $CO_2$, provided the equilibration after a change of pressure and temperature was long enough to allow $CO_2$ to dissolve up to its saturation concentration. To that end, we made sure that no changes occurred in the sample for at least 30 min before each data acquisition, a time-period consistent with reported dissolution rate measurements (Ricaurte et al., 2012). These experiments being close to isochoric, the pressure within the sample increased upon melting because of the lower density of the liquid with respect to the $H_2O$-ice VI. Membrane pressure was increased only in the final stages of each experiment when most of the sample was liquid, in order to shift to a new isochore and to preserve the equilibrium among the three phases before complete melting. Reversibility of our experiments was assessed as the samples were returned to room temperature at the end of each day and cooled/heated back to the last investigated temperature the following day. No difference was observed between data (*P*, *T*) acquired before and after these cycles as long as both the $H_2O$ and $CO_2$ ices were embedded in the liquid phase.

Compared to the pure $H_2O$ system, our experiments reveal a depression of the $H_2O$-ice VI melting curve of about 4.5–5 K between 0.8 and 1.5 GPa, up to 6 K at 1.7 GPa, and close to 10 K at 2.3 GPa. Though no previous data are available for comparison, the consistency of this dataset is supported by the agreement among the experiments carried out using both anvil cell apparatuses.

These data can be used to constrain the solubility of $CO_2$ in $H_2O$ at high pressures. The melting temperature depression of the $H_2O$ ices in the $H_2O$–$CO_2$ system is a direct consequence of the presence of dissolved compounds in the $H_2O$-rich liquid phase in equilibrium with the ices. From a thermodynamic standpoint, the presence of $CO_2$ lowers

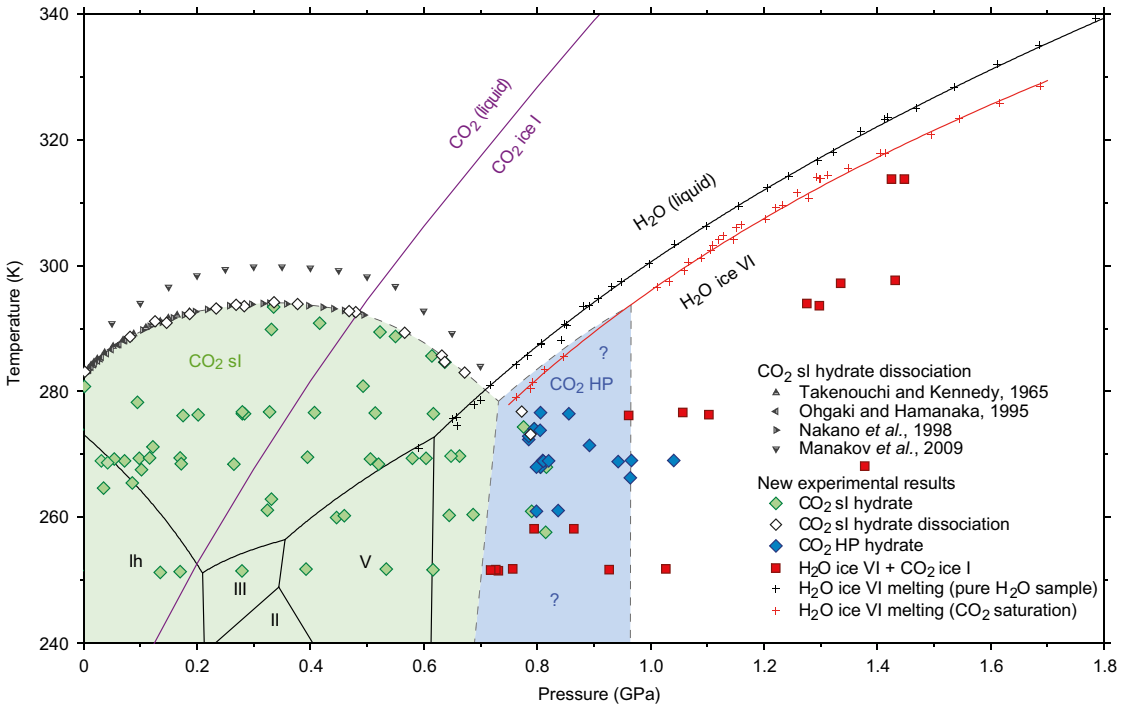



Fig. 3. Pressure–temperature phase diagram in the $H_2O$–$CO_2$ binary system. Reported on this graph are the phase transitions in the $H_2O$ and $CO_2$ pure systems and the results on the phase equilibria with the two $CO_2$ hydrates and the $H_2O$-ice VI at $CO_2$ saturation. The black lines are the phase transitions in the $H_2O$ unary system (triple points coordinates and Simon-Glatzel equations parameters from Choukroun and Grasset, 2007; Dunaeva et al., 2010). The purple line is the phase transition in the $CO_2$ unary system (experimental data from Bridgman, 1914a, 1914b). Previous studies on the dissociation of the $CO_2$-sI hydrate – upward triangles: Takenouchi and Kennedy, 1965; leftward triangles: Ohgaki and Hamanaka, 1995; rightward triangles: Nakano et al., 1998; downward triangles: Manakov et al., 2009. New experimental results from this study – green diamonds: $CO_2$-sI hydrate in equilibrium with a $H_2O$ ice or $CO_2$-saturated $H_2O$-rich fluid; hollow diamonds: $CO_2$-sI hydrate dissociation; blue diamonds: $CO_2$-HP hydrate in equilibrium with the $H_2O$-ice VI or the $CO_2$-saturated $H_2O$-rich fluid; red squares: $H_2O$-ice VI + $CO_2$-ice I; black crosses: melting of the $H_2O$-ice VI from pure$H_2O$ samples (pressure law control experiments); red crosses: melting of the $H_2O$-ice VI in the $H_2O$-rich, $CO_2$-saturated liquid. The red line is the inferred melting curve of the $H_2O$-ice VI at $CO_2$ saturation. The green and blue areas are the inferred stability fields of the $CO_2$-sI and $CO_2$-HP hydrates, respectively. The grey dashed lines bordering the $CO_2$-sI and $CO_2$-HP areas are the inferred equilibria involving the hydrates. The vapor domains are not represented. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the activity and thus the chemical potential of $H_2O$ in the $H_2O$-rich liquid phase, making this phase more stable relative to the $H_2O$-pure system. In the $H_2O$-rich liquid phase, the activity of $H_2O$ may be expressed as the product of the $H_2O$ activity coefficient and the $H_2O$ molar fraction. Therefore, if the activity and activity coefficient of $H_2O$ in the liquid phase are known, it is possible to relate the

Table 2
Pressure and temperature of stability of the $CO_2$-HP hydrate.

| $P$ (MPa) | $T$ (K) | $P$ (MPa) | $T$ (K) |
|---|---|---|---|
| 785 | 272.4 | 811 | 268.9 |
| 785 | 272.9 | 820 | 269.0 |
| 795 | 274.1 | 837 | 261.1 |
| 799 | 261.0 | 856 | 276.5 |
| 799 | 268.0 | 892 | 271.4 |
| 805 | 273.9 | 943 | 268.9 |
| 806 | 268.0 | 964 | 266.3 |
| 806 | 276.7 | 966 | 269.1 |
| 810 | 269.1 | 1041 | 269.1 |

Table 3
Pressure and temperature of equilibrium between the $H_2O$-ice VI and the $CO_2$-saturated $H_2O$-rich liquid ($H_2O$–$CO_2$ system).

| $P$ (MPa) | $T$ (K) | $P$ (MPa) | $T$ (K) |
|---|---|---|---|
| 763 | 279.1 | 1203 | 307.4 |
| 789 | 280.5 | 1221 | 309.2 |
| 792 | 281.5 | 1233 | 309.6 |
| 813 | 283.5 | 1259 | 311.6 |
| 847 | 285.6 | 1279 | 310.8 |
| 1012 | 296.5 | 1293 | 314.1 |
| 1033 | 297.5 | 1299 | 313.9 |
| 1060 | 299.2 | 1300 | 313.9 |
| 1067 | 300.5 | 1313 | 314.4 |
| 1089 | 301.2 | 1349 | 315.5 |
| 1106 | 302.5 | 1405 | 317.9 |
| 1110 | 303.3 | 1414 | 317.8 |
| 1120 | 304.2 | 1495 | 320.8 |
| 1128 | 304.8 | 1544 | 323.4 |
| 1147 | 304.1 | 1616 | 325.8 |
| 1151 | 306.0 | 1687 | 328.5 |
| 1160 | 306.5 | 2280 | 346.9 |

Table 4
Pressure and temperature of the $H_2O$-ice VI – liquid equilibrium ($H_2O$ system).

| $P$ (MPa) | $T$ (K) | $P$ (MPa) | $T$ (K) |
|---|---|---|---|
| 651 | 275.7 | 998 | 300.3 |
| 658 | 275.9 | 1043 | 303.4 |
| 659 | 274.5 | 1098 | 306.3 |
| 689 | 277.9 | 1155 | 309.4 |
| 700 | 278.6 | 1206 | 312.4 |
| 717 | 281.0 | 1244 | 314.2 |
| 763 | 284.2 | 1295 | 316.7 |
| 783 | 285.7 | 1322 | 318.0 |
| 807 | 287.5 | 1371 | 321.3 |
| 807 | 287.7 | 1413 | 323.3 |
| 843 | 288.2 | 1418 | 323.6 |
| 849 | 290.7 | 1469 | 325.0 |
| 852 | 290.6 | 1536 | 328.4 |
| 881 | 293.5 | 1612 | 332.0 |
| 892 | 293.6 | 1686 | 335.0 |
| 908 | 294.7 | 1785 | 339.3 |
| 932 | 296.6 | 1807 | 340.3 |
| 949 | 297.5 | | |

temperature depression at each pressure to the amount of $CO_2$ dissolved in the liquid.

In the absence of suitable activity coefficient models and/or measurements in this system at the pressures and temperatures investigated in this study, a first-order estimate of the solubility of $CO_2$ can be derived using an ideal solution model. Despite the $H_2O$–$CO_2$ binary being reported as departing strongly from ideality, especially at higher pressures and lower temperatures, available experimental and model data show that $H_2O$ in the $H_2O$-rich fluid phase deviates from the Raoultian behavior only above 2–3 mol% of dissolved $CO_2$ (e.g. Duan et al., 1992b; Anovitz et al., 1998; Aranovich and Newton, 1999; Blencoe et al., 1999). Even though these constraints apply to lower pressures and/or higher temperatures than those investigated in this study, they illustrate the general tendency of all solvents to approach ideal behavior at low solute concentration, whatever the pressure and temperature, and suggest that the ideal solution assumption may be valid up to a few $CO_2$ mol%. Following this ideal solution hypothesis, the activity coefficient of $H_2O$ in the liquid phase is unity and its activity equals its molar fraction. Using a thermodynamic model developed to describe the $H_2O$ system up to 2.2 GPa (Choukroun and Grasset, 2007; 2010), under this assumption, the solubility of $CO_2$ was estimated along the $H_2O$-ice VI melting curve to range between 3.5–4 mol% between 0.8 and 1.5 GPa, and to increase to 5 mol% near 1.7 GPa and 8 mol% at 2.3 GPa (Fig. 4).

At the end of our experiments, when all the $H_2O$-ice VI had melted, $CO_2$-ice I crystals were observed to co-exist with a fully liquid sample at 1.65 GPa (332 K) and 1.77 GPa (365 K). Under these conditions, the presence of excess $CO_2$-ice I crystals implies that the solubility of $CO_2$ is lower than the bulk composition of the samples ($8 \pm 1.5$ $CO_2$ mol%.). This sets an upper limit on the solubility of $CO_2$ at these conditions, compatible with the one obtained from the thermodynamic model. As the $H_2O$-rich liquid phase is expected to deviate from the Raoultian behavior only above a few mol% of $CO_2$, the solubility estimates up to 1.5 GPa are expected to be close to the true solubility, but we emphasize that these are first order estimates. Although the effect of $CO_2$ on the activity of $H_2O$ in the $H_2O$-rich liquid phase, as reported in Fig. 4, is accurate, the interpretation of this activity into precise solubility values would need reliable estimates of the activity coefficient of $H_2O$ under these $P$ and $T$ conditions.

#### *3.1.4. Inference of the $CO_2$-sI and $CO_2$-HP hydrates stability fields*

Based on our experiments and available data from the literature, the $P$–$T$ extent of the $CO_2$-sI and $CO_2$-HP hydrate stability fields may be inferred using (1) direct data on phase equilibria, (2) complementary data on phase stabilities, and (3) thermodynamic considerations on phase equilibria.

Experimental investigations constrained the equilibria involving the $CO_2$-sI hydrate and the $H_2O$-rich, $CO_2$-saturated liquid (with either a liquid or solid $CO_2$-rich phase). Phase diagrams in this study are based on the data from Takenouchi and Kennedy (1965), Ohgaki and Hamanaka (1995), Nakano et al. (1998) and this study (the results of Manakov et al. (2009) are discussed in Section 4.1.1). Our experiments also defined the equilibrium between the $H_2O$-ice VI and the $H_2O$-rich, $CO_2$-saturated liquid. As detailed below, this equilibrium provides an important constraint for the construction of the stability fields of the hydrates. As directliquid–solid phase equilibria observations, these data are considered robust. The two last data points we report at high pressure on the $CO_2$-sI hydrate dissociation curve, however, are considered representative of the metastable part of this curve. This observation of the equilibrium below the $H_2O$-ice VI melting curve was only possible owing to the absence of the $H_2O$-ice phase. These two points provide a better estimate of the high-pressure end of the stable part of the dissociation curve.

Complementary data on phase stabilities are available as an extensive dataset of $P$–$T$ points reporting the observation of the $CO_2$-sI hydrate, the $CO_2$-HP hydrate, or the mixing of the $H_2O$ and $CO_2$ ices (Hirai et al., 2010). These observations are supported by our more limited data set (except for the "low-temperature" observations of the mixing of $H_2O$ and $CO_2$ ices). These data do not result from the direct observation of equilibria (reversible transitions) amongst the $CO_2$ hydrates, and may be questionable due to the possible metastability with pressure of the two hydrates. Nonetheless, we consider that the extensive dataset on the $CO_2$-HP hydrate is sufficient (1) to support its existence, (2) to illustrate that the low- and high-pressure boundaries of its stability field are essentially independent of temperature (at least over the limited temperature range of Fig. 3, and up to 280 K, above which no data are available), and (3) to constrain its stability between approximately 0.7–0.8 and 1.0 GPa.

The low-pressure and high-temperature limits of the $CO_2$-HP hydrate stability field may be constrained in light of thermodynamic considerations on the topology of phase equilibria. As the chemical potential of any species in any phase is not subject to abrupt variations with pressure or

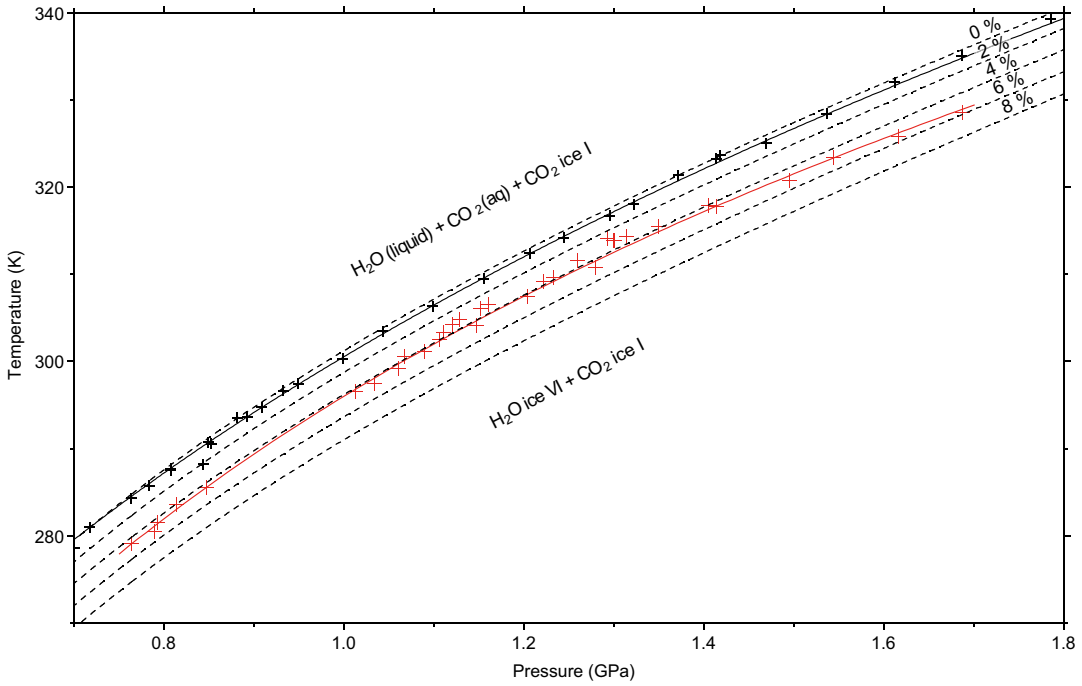



Fig. 4. Melting temperature of the $H_2O$-ice VI versus pressure in the $H_2O$ unary system and at $CO_2$ saturation. The thick black solid line is the melting temperature of the $H_2O$-ice VI in the pure $H_2O$ system from the Simon-Glatzel equation (equation parameters from Choukroun and Grasset, 2007). The black dashed lines are the melting curves of the $H_2O$-ice VI for 0 (pure water), 2, 4, 6 and 8 mol% of $CO_2$ present in the liquid phase as calculated using the model of Choukroun and Grasset (2010) under an ideal solution assumption (see text). The big red crosses are the melting points obtained at $CO_2$ saturation, and the thin red solid line is the inferred melting curve of the $H_2O$-ice VI at $CO_2$ saturation. The pressure law control points obtained from pure $H_2O$ samples (small black crosses) are reported for estimation of the deviation of our dataset.

temperature, so is each continuous equilibrium involving a fixed group of phases. The only abrupt changes occur when other phases become involved, i.e. at the crossing between phase equilibria. According to this consideration, as the low- and high-pressure limits of the $CO_2$-HP hydrate stability field are expected to be vertical in Fig. 3, the high-temperature limit of the stability field cannot be placed below the $H_2O$-ice VI melting curve at $CO_2$ saturation. If it was the case, the high-temperature and high-pressure boundaries would reflect the same equilibrium between the $CO_2$-HP hydrate and the mixing of the $H_2O$ and $CO_2$ ices, but they could not be properly connected. In contrast, a boundary above the $H_2O$-ice VI melting curve offers an anchor point on the melting curve at which the stability field of the $CO_2$-HP hydrate may close. For the same reason, the position of this boundary implies that the low-pressure limit of the $CO_2$-HP hydrate stability field crosses the $CO_2$-sI dissociation curve in its stable domain before the dissociation curve crosses the $H_2O$-ice VI melting curve.

### 3.2. Influence of composition on phase stabilities: the *T–X* phase diagrams

The experimental data described in the previous sections provide key constraints on the stability fields of the different phases. Fig. 3 is a projection, on a pressure–temperature plane, of data representative of phases of different compositions in the $H_2O$–$CO_2$ system. This projection describes the behavior of the $CO_2$-hydrate phases at their maximum (univariant) stability, but it does not illustrate the divariant behavior of the various equilibria outside the solvus of the binary system. In this section, temperature-composition phase diagrams are presented to illustrate this dependency at pressures illustrating the varying stability of the different icy phases in the binary system.

Fig. 5a depicts the general behavior with temperature and composition of the system at relatively low pressure (0.1 GPa) where experimental data and models are available to constrain phase boundaries. Fig. 5a extends over the whole composition range of the system between 200 and 600 K, from the low-temperature stability fields of the icy phases to the high-temperature region bearing a single homogeneous fluid phase. Fig. 5a is similar to the high-pressure region of the *P–T–X* diagram proposed by Diamond (2001), which offers a comprehensive review of the equilibria with vapor phases at lower pressure.

In Fig. 5a, the solvus curve (curve a) is known over the entire compositional range of the system from the experimental work of Tödheide and Franck (1963) above 323.15 K and the models of Duan and Sun (2003). From the highest temperature of the solvus ($T = 548$ K) down to the dissociation temperature of the $CO_2$-sI hydrate ($T = 289.6$ K), the solvus reflects the mutual solubilities of $CO_2$ and $H_2O$. The lower limits of the solvus are defined

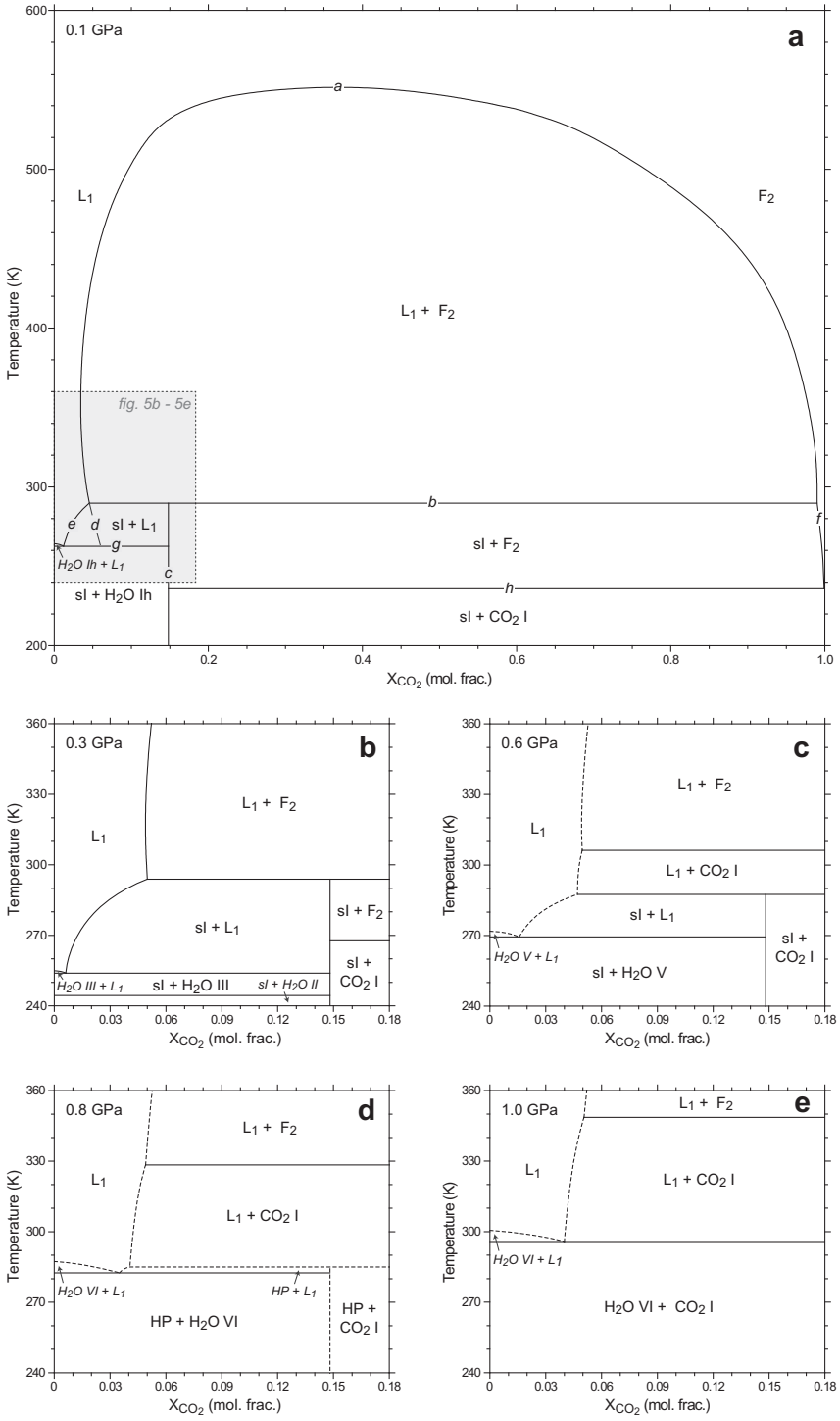



Fig. 5. Composition-temperature phase diagrams in the $H_2O$–$CO_2$ binary system at various pressures. Phases label – $L_1$: $H_2O$-rich liquid; $F_2$: $CO_2$-rich fluid; $H_2O$ Ih, $H_2O$ II, $H_2O$ III, $H_2O$ V and $H_2O$ VI: $H_2O$-ice polymorphs; $CO_2$ I: $CO_2$-ice I; sI: $CO_2$-sI hydrate; HP: $CO_2$-HP hydrate. Dashed lines denote ill-constrained phase boundaries (construction detailed in the text). In Fig. 5a, the (a–h) labels refer to the equilibria detailed in the text. The grey area in Fig. 5a represents the composition-temperature region detailed in Figs. 5b–e.

by the intersection with the dissociation isotherm of the $CO_2$-sI hydrate at $T = 289.6$ K (line b) known from dissociation experiments (Takenouchi and Kennedy, 1965; Ohgaki and Hamanaka, 1995; Nakano et al., 1998; this study). If the $H_2O$:$CO_2$ ratio of the system does not correspond to the composition of the sI hydrate (line c, $X_{CO_2} = 0.148$,

see the end of this section), the $CO_2$-sI hydrate forms until the limiting reactant is consumed. The hydrate is then in equilibrium with either a $H_2O$-rich, $CO_2$-saturated liquid or a $CO_2$-rich, $H_2O$-saturated fluid. Below the dissociation isotherm, the aqueous solubility of the guest gas in the presence of the hydrate deviates from the metastable undercooled solvus (curve d). Modeling (Handa, 1990) and experiments (e.g. Someya et al., 2005; Choukroun et al., 2010) revealed that the quantity of dissolved guest gas in equilibrium with the clathrate hydrate is lower at colder temperatures, leading to the formation of the hydrate at lower gas concentrations (curve e). This solubility, however, is not experimentally constrained at thispressure. Following the approach of Bakker et al. (1996) based on the clathrate modeling of van der Waals and Platteeuw (1959), as done in Choukroun et al. (2010) for $CH_4$, and taking into account new values for the partial volume of $CO_2$ (Dhima et al., 1999), the solubility of $CO_2$ in equilibrium with the $CO_2$-sI hydrate was calculated down to the melting temperature of the $H_2O$-ice Ih. From this approach, the $CO_2$ solubility at the $H_2O$ solidus temperature (lower end of curve e) is about 1.5 mol%. It is assumed that the quantity of $H_2O$ in the $CO_2$-rich fluid phase necessary to form the $CO_2$-sIhydrate also decreases with temperature (curve f), as seen in other binary systems (Huo et al., 2002, 2003). Both segments (curves e and f) connect to the solidus of the $H_2O$-ice Ih (line g) and $CO_2$-ice I (line h). These isotherms correspond to the melting temperatures of the $H_2O$-ice Ih and $CO_2$-ice I at $CO_2$ and $H_2O$ saturation, respectively, both in the presence of the $CO_2$-sI hydrate. For the $H_2O$-ice Ih, the melting temperature was calculated with the model of Choukroun and Grasset (2010) from an ideal solution approach (as detailed in Section 3.1.3), leading to a temperature depression of approximately 1 K per $CO_2$ mol%. The effect of $H_2O$ on the melting point depression of the $CO_2$-ice I was neglected because of the very small amount of $H_2O$ suspected to be present in the $CO_2$-rich fluid in equilibrium with the hydrate. The melting temperature of the $H_2O$-ice Ih is known from the Simon-Glatzel equations (parameters from Choukroun and Grasset, 2007), and that of the $CO_2$-ice I is known from the experiments of Bridgman (1914a, 1914b). The solubilities of $CO_2$ in the $H_2O$-ice Ih and of $H_2O$ in the $CO_2$-ice I are neglected in this diagram.

Fig. 5b–e are the isobaric phase diagrams at 0.3, 0.6, 0.8 and 1.0 GPa, respectively, limited to the 240–360 K temperature range and 0–0.18 $CO_2$ mole fraction range. Above 0.2 GPa, the data available from models and experiments to constrain the phase boundaries are scarcer. We found no study describing the low-temperature part of the solvus at pressures higher than those investigated by Tödheide and Franck (1963) (0.35 GPa) and Duan and Sun (2003) (0.2 GPa). From Tödheide and Franck (1963), the solvus (curve a) is known over the entire composition range of the system up to 0.35 GPa and above 323.15 K. As their data at these temperatures show little variation over this pressure range, the solvus values reported at 0.3 GPa were used to construct the phase diagrams at 0.3 GPa and above. Up to 0.6 GPa (Fig. 5b, c), the dissociation isotherm of the $CO_2$-sI hydrate (line b) is known from dissociation experiments (Takenouchi and Kennedy, 1965; Ohgaki and Hamanaka, 1995; Nakano et al., 1998; this study). At 0.8 GPa (Fig. 5d), the dissociation temperature of the $CO_2$-HP hydrate (line b) is known from the inferred upper limit of the stability field of the hydrate (Fig. 3). Given the lack of constraints, the composition line of the $CO_2$ hydrates (line c) is keptat $X_{CO_2} = 0.148$ at all pressures (Fig. 5b–e), which gives a first-order approximation of the phase boundaries at these pressures. The quantity of $CO_2$ dissolved in the $H_2O$-rich liquid in equilibrium with the $CO_2$-sI hydrate (curve e) was calculated at 0.3 and 0.6 GPa (Fig. 5b, c) using the approach applied at 0.1 GPa. At 0.8 GPa (Fig. 5d), should the $CO_2$-HP hydrate behave as the $CO_2$-sI hydrate, the small temperature difference between the dissociation of the hydrate and the melting of the $H_2O$-ice VI probably has a very small influence on the solubility of $CO_2$ in the $H_2O$-rich liquid phase. At allpressures, the melting temperatures of the $H_2O$ and $CO_2$ ices in the unary system and the lowest melting temperatures of $H_2O$ ices at $CO_2$ saturation were calculated as detailed for Fig. 5a (the melting temperature depression of the $CO_2$-ice I induced by $H_2O$ (line h) was also neglected). In contrast to the low-temperature part of the solvus, the equilibrium curve defining the solubility of $CO_2$ in presence of the $CO_2$-ice I at pressures of 0.6 GPa and above (Fig. 5c–e) always has a positive slope. During our experiments, $CO_2$-ice I crystals in equilibrium with a single other phase, the $H_2O$-rich liquid phase, were growing with decreasing temperature, suggesting a lower solubility of $CO_2$at lower temperature.

An ideal composition of the sI clathrate hydrate structure may be defined by the single guest occupancy of all its cavities ($n = 5.75$ or $X_{guest} = 0.148$). The equilibrium composition of clathrate hydrates, however, is known to vary with the system parameters (pressure, temperature, composition). Although partial cavity filling is sufficient for clathrate hydrate structures to achieve stability at low pressure, typically up to several tens of MPa (depending on the guest size and cavity type), multi-filling of single cavities may occur at higher pressures provided the guest molecule is small enough (e.g. the $O_2$, $N_2$, $CH_4$ hydrates) (Sloan and Koh, 2008). Also, both experiments and theoretical modeling revealed that, below their dissociation temperature, clathrate hydrates behave as a solid solution and are stable within a narrow compositional range (Huo et al., 2002, 2003). At these lower temperatures, the clathrate hydrate structure is stable at compositions from slightly below to slightly above the composition of the dissociation temperature. Taking as an example the $CH_4$-sI hydrate, Huo et al. (2003) show that, at 30 MPa, the hydrate dissociates near 295 K at an invariant composition of about 0.145, whereas 20 K below the dissociation temperature, at 275 K, variable cage filling makes the hydrate the only existing phase between compositions of 0.140 and 0.146. The isobars phase diagrams presented by Manakov et al. (2009) offer a good illustration of the equilibria involved in the $H_2O$–$CO_2$ system around this solid-solution field. However, we found no experimental data or model to quantitatively constrain the compositional extension of this field above a few hundred MPa. Given this lack of constraints, the composition of the $CO_2$-sI hydrate in

Fig. 5a–c was assumed to be the ideal one defined above (0.148). This value is consistent with the compositions reported from dissociation and mass uptake experiments on $CO_2$-sI hydrates synthesized near 20 MPa and 280 K (Circone et al., 2003) as well as with the fact that this ideal composition hypothesis leads to an accurate reproduction of neutron diffraction pattern of the $CO_2$-sI hydrate at 0.25 GPa (Manakov et al., 2009). Although Manakov et al. (2009) appropriately underlined that the size of the $CO_2$ molecule might be compatible with the multi-filling of the large cages of the $CO_2$-sI hydrate, there is presently no direct evidence from models or experiments to support that multi-filling occurs for this hydrate at any pressure. These lower and upper compositional constraints support that the $CO_2$-sI hydrate single-phase field may be very limited in Fig. 5a–c. Given the lack of any quantitative constraint, Fig. 5d is constructed assuming the same composition for the $CO_2$-HP hydrate. During their experiments, Hirai et al. (2010) reported the appearance of the $H_2O$-ice VI at the transition from the $CO_2$-sI to the $CO_2$-HP hydrate. This suggests that the $CO_2$-HP hydrate has a lower hydration number than the sI hydrate. This is consistent with other known clathrate hydrate structures having lower hydration numbers (Sloan and Koh, 2008), although the nature of the $CO_2$-HP hydrate remains unknown.

## 4. DISCUSSION

### 4.1. Current understanding of the binary system

#### *4.1.1. The dissociation curve of the $CO_2$-sI hydrate*

Our results on the $CO_2$-sI hydrate dissociation curve are in good agreement with all previously published results (Takenouchi and Kennedy, 1965; Ohgaki and Hamanaka, 1995; Nakano et al., 1998) except for one (Manakov et al., 2009). Through a series of DTA experiments, Manakov et al. (2009) investigated the dissociation of the hydrate between 0 and 0.8 GPa over a wide range of compositions ($0.17 \leqslant X_{CO_2} \leqslant 0.89$). The authors observed the dissociation of the $CO_2$-sI hydrate at higher temperatures for samples of higher $CO_2$ content, suggesting an influence of the composition on the stability of the hydrate. At elevated $CO_2$:$H_2O$ ratios, they reported dissociation temperatures several Kelvin above those previously published. Accordingly, they argued that measurements from previous studies describing the dissociation of the $CO_2$-sI hydrate were not at equilibrium with respect to the composition, but that their results obtained at their highest $CO_2$:$H_2O$ ratio were.

Under certain conditions, the composition of the system is one of the parameters that may affect the stability of clathrate hydrates. For systems with a miscible clathrate hydrate-forming species, a departure of the composition outside the solid-solution range of the hydrate implies a variation of the composition of the solution in equilibrium with the hydrate. Consequently, the hydrate dissociation temperature in such systems is divariant (or univariant at fixed pressure) (e.g. the water–ethylene oxide system, Huo et al., 2002). In contrast, in systems where water and the guest species are not soluble over the whole range of compositions, the existence of a solvus implies that the bulk composition of the system only affects the proportion, not the composition, of each saturated phase inside the immiscibility region. In these systems, the dissociation temperature inside the immiscibility region becomes univariant(invariant at fixed pressure) (e.g. Diamond, 2001; Huo et al., 2002; Longhi, 2005 and Manakov et al. (2009) for the $H_2O$–$CO_2$ system, Huo et al., 2002 for the $H_2O$–$CH_4$ system). As the range of compositions explored by Manakov et al. (2009) falls within the $H_2O$–$CO_2$ solvus, at least up to 0.35 GPa (Tödheide and Franck, 1963), a single dissociation curve should have been expected from their experiments.

In contrast, the dissociation curves reported from all other experiments (Takenouchi and Kennedy, 1965; Ohgaki and Hamanaka, 1995; Nakano et al., 1998 and this study), conducted at different compositions, are in excellent agreement with each other. Furthermore, the equilibrium in these experiments was ensured by direct optical observation of the samples (Nakano et al., 1998, this study) and the use of stirring elements to homogenize in the cell content (Nakano et al., 1998). Thus, we argue that our results, which are consistent with and expand on those studies, are representative of the dissociation of the $CO_2$-sI clathrate hydrate under equilibrium conditions. The reason for the discrepancy with the results of Manakov et al. (2009), however, remains unknown.

#### *4.1.2. Stability field of the $CO_2$-HP hydrate*

Our results also confirm the existence of a high-pressure $CO_2$ hydrate phase in the pressure range 0.7–1 GPa near 270 K, supporting recent results by Hirai et al. (2010). Taking into account these results and thermodynamic considerations, the stability field of the $CO_2$-HP hydrate has been inferred in Fig. 3. Following this diagram, only the high-temperature part of the $CO_2$-HP hydrate stability field (upper question mark in Fig. 3), supposedly closed above the $H_2O$-ice VI melting curve, would remain unknown, as no dissociation point of the hydrate was obtained above 280 K in the work of Hirai et al. (2010) or in this study. Given the narrow pressure range of existence of the hydrate, this equilibrium probably sits only slightly above the $H_2O$-ice VI melting curve (Fig. 3). This is compatible with the fact that the new hydrate was not observed during the previous high-pressure, room temperature study of the $H_2O$–$CO_2$ system (Manakov et al., 2009).

The only notable discrepancy between our results and those of Hirai et al. (2010) is found in the $CO_2$-HP hydrate stability field below 260 K. Whereas Hirai et al. (2010) repeatedly observed the hydrate between 280 and 80 K, we were not able to confirm its stability below 260 K (lower question mark in Fig. 3). Two attempts to form the $CO_2$-HP hydrate from the $CO_2$-sI hydrate at 259 and 252 K led to the dissociation of the $CO_2$-sI hydrate into the $H_2O$-ice VI and $CO_2$-ice I at the pressure where the transition was expected. An attempt to cool the $CO_2$-HP hydrate to 252 K also resulted in its dissociation,although this may have been the result of the sample being near 1 GPa, close to the stability limit of the HP hydrate. We do not have a clear explanation for this discrepancy at this time. As

suggested by Hirai et al. (2001), unexpected dissociation behavior of gas hydrates under pressure might result from the compression rate during an increase of pressure or from the initial state of the sample. Although care was taken to increase the pressure carefully at the approach of the expected transition between the two hydrates, we are unable to give reliable estimates of the compression rates our samples were subjected to, owing to the discontinuous response of the DAC to the membrane pressure, the solid nature of our samples, and the unknown volume variation involved at the transitions. We do not consider that our few observations of the mixing of $H_2O$ and $CO_2$ ices in the$CO_2$-HP hydrate field are sufficient to question the much larger dataset from Hirai et al. (2010). Instead, we interpret these points as being metastable, as no consistent stability field for the $CO_2$-HP hydrate could be drawn taking into account the argument detailed in Section 3.1.4.

Furthermore, we think that our observations of the $CO_2$-sI hydrate in the $CO_2$-HP hydrate stability field may result from our exploration of isothermal profiles exclusively upon compression. The progressive increase of pressure may lead to the observation of the metastable $CO_2$-sI hydrate above the transition to the $CO_2$-HP hydrate, but not to the observation at low pressures of the metastable $CO_2$-HP hydrate. This would explain why no $CO_2$-HP hydrate was observed in the $CO_2$-sI hydrate stability field and why we expect the transition between the two hydrates to occur at lower pressures than the first $CO_2$-HP hydrates observed.

#### 4.1.3. The $H_2O$-ice VI melting curve at $CO_2$ saturation

For the first time, the melting curve of the $H_2O$-ice VI in equilibrium with a $CO_2$ saturated $H_2O$-rich liquid was explored. Our results illustrate that the temperature decrease of the melting curve with respect to the $H_2O$ unary system does not exceed 6 K near 1.7 GPa and 10 K near 2.3 GPa. Assuming an ideal behavior of the $H_2O$–$CO_2$ system, these results imply that the solubility of $CO_2$ along the $H_2O$-ice VI melting curve ranges from 3.5 to 5 mol% between 0.8 and 1.7 GPa, and up to 8 mol% at 2.3 GPa (Figs. 3 and 4). These values are comparable to those reported below 0.2 GPa at similar temperatures (Duan and Sun, 2003), which would suggest that pressure has a limited influence on the solubility of $CO_2$ in the GPa pressure range.

These results differ strongly from the phase diagram proposed by Manakov et al. (2009), which suggests a temperature depression of about 60 K near 2.2 GPa. Their phase diagram, however, did not result from an observation of the equilibrium between the $H_2O$-ice VI and the $CO_2$-saturated $H_2O$-rich liquid, but from the observation (or lack thereof) of ice phases inside their respective stability field. In a recent experiment, Qin et al. (2010) observed the equilibrium between the $H_2O$-rich, $CO_2$-bearing liquid and $CO_2$-ice crystals at 293 K and 1.26 GPa. Their direct optical observation suggests that the $CO_2$ content of their sample ($5 \pm 1$ $CO_2$ mole%) was high enough to keep the liquid phase saturated at these conditions. This value is in agreement with our solubility estimates under these conditions. As they increased the pressure of their sample at 293 K, Qin et al. (2010) noticed the crystallization of the $H_2O$-rich liquid phase at 1.34 GPa. At this pressure, the $H_2O$-ice VI melting curve at $CO_2$ saturation was observed at 315 K in our experiment. This discrepancy of more than 20 K between results of our experiments and the freezing point reported by Qin et al. (2010) is consistent with the metastable nature of undercooled (high-pressure) aqueous solutions, as reported in the literature (e.g. Hogenboom et al., 1995) and in the present study (see Section 3.1.1).

### 4.2. Raman signatures of the $CO_2$ hydrates

#### 4.2.1. Modeling

To constrain the structural behavior of the $CO_2$-sI and $CO_2$-HP hydrates and provide reliable spectral criteria for their identification, Raman spectra of the two phases were modeled through function fitting to bring out possible dependencies of their signature with pressure and temperature. Analyses focused on the three spectral regions bearing characteristic $H_2O$ and $CO_2$ features presented in Section 2.3. Description of these spectral features are available in the literature for both external and internal modes of $H_2O$ (e.g. Johari et al., 1984; Minčeva-Šukarova et al., 1984, 1987; Grasset et al., 2005 for $H_2O$ ices; Ikeda et al., 1998; Nakano et al., 1998, 1999; Choukroun et al., 2007 for the sI clathrate hydrate structure) and $CO_2$ (e.g. Barth and Huisken, 1990; Larkin, 2011; Wright and Wang, 1973 for general considerations on $CO_2$ external and internal modes; Hanson and Jones, 1981; Wang et al., 2011 for pure $CO_2$ and Nakano et al., 1998 for the $CO_2$-sI hydrate).

The three spectral regions presented in Fig. 1 were modeled through function fitting using OriginPro© 8 SR5. As our first attempts with Voigt functions led to negligible Gaussian function components, all results presented in this section were obtained with Lorentzian function fitting. In contrast to the $CO_2$ signature present in the intermediate wavenumber region, we found no precise description (i.e. band nature, position, width...) of the $H_2O$ Raman spectral contributions at low and high wavenumbers for the sI clathrate hydrate phase. Given this lack of constraint, fitting of these two spectral regions was achieved with the minimum number of functions needed to reproduce the acquired spectra. The $CO_2$-HP hydrate spectrum is very similar to the one of the $CO_2$-sI hydrate (Fig. 1), and it was adequately modeled with the same groups of functions than for the $CO_2$-sI hydrate with only slightly different peak positions and shapes. Although satisfactory results were obtained with the proposed fits for the two $CO_2$ hydrates, smaller spectral contributions (e.g. Sun and Qin, 2011 for liquid $H_2O$) may have been overlooked with this approach. Nevertheless, as shown hereafter, this approach is sufficient to achieve unambiguous characterization of the hydrate phases.

Raman signatures of the $CO_2$ hydrates were modeled with three functions between 90 and 500 $cm^{-1}$, one peak below 100 $cm^{-1}$ accounting for a wide $CO_2$ contribution and two others near 220 and 290 $cm^{-1}$ describing the $H_2O$ signature. In the intermediate wavenumber region, spectra were reproduced with five functions. A first one accounted for the spectral contribution of the first-order line of

diamond caused by the DAC upper anvil near 1332 $cm^{-1}$. Four functions were dedicated to the Fermi resonance doublet and its two satellite hot bands. In the high wavenumber domain, the signatures were reproduced with three functions, all accounting for $H_2O$ contributions.

*4.2.2. Effect of pressure and structural implications*

The parameters resulting from the fitting of the spectra were examined as a function of pressure and temperature. Over the limited range of temperatures of our experiments, no dependence of any parameter to temperature was observed. Notable trends observed with pressure are reported in Fig. 6. Parameter values are reported for each $CO_2$ hydrate or for the $CO_2$-ice I phase observed at high pressure after the dissociation of the hydrate. The error given for each parameter, resulting from the heterogeneity of the samples, the instrumental function and the fitting of the spectra, is the dispersion observed around the mean value.

Over the range of temperatures investigated in this study, the best-fit parameters of the $CO_2$ $\sim\nu_1$ and $\sim 2\nu_2$ Fermi resonance bands are the best criteria for phase identification in the $H_2O$–$CO_2$ system in the GPa pressure range. The full width at half maximum (FWHM) of the $\sim\nu_1$ and $\sim 2\nu_2$ peaks are temperature and pressure invariant and equal to 5.5–6.0 $\pm$ 0.5 $cm^{-1}$ for the $CO_2$ sI hydrate, 8.0 $\pm$ 0.5 $cm^{-1}$ for the $CO_2$-HP hydrate and 2.0 $\pm$ 0.5 $cm^{-1}$ for the $CO_2$-ice I phase (Fig. 6a). Consequently, this parameter alone is sufficient to identify any of the solid phases in our experiments. The offset between the Raman shifts of the two hydrate peaks clearly differentiates these, but it has the same value for the $CO_2$-HP hydrate and the $CO_2$-ice I (Fig. 6b). Observed values are around 105.0 $\pm$ 0.5 $cm^{-1}$ for the $CO_2$-sI hydrate, and 109.5 $\pm$ 1.0 $cm^{-1}$ for the $CO_2$-HP hydrate and the $CO_2$-ice I phase.

Phases may also be identified using the $H_2O$ internal and external modes. The main lattice and intramolecular peaks near 220 $cm^{-1}$ (Fig. 6c) and 3070 $cm^{-1}$ (Fig. 6d), respectively, follow the classic linear trends with pressure and jumps at phase transitions observed for $H_2O$-ice polymorphs (Minčeva-Šukarova et al., 1984). Over the temperature range investigated in this study, the position of the main low-wavenumber peak for the sI structure gradually shifts towards higher wavenumbers with increasing pressure, from 208 $\pm$ 3 $cm^{-1}$ at 0.1 GPa to 234 $\pm$ 3 $cm^{-1}$ at 0.8 GPa. At the phase transition between the two hydrates, the position of the peak abruptly shifts back to about 225 $\pm$ 4 $cm^{-1}$ at 0.8 GPa, and then resumes a similar shift with pressure upon the dissociation of the $CO_2$-HP hydrate. The lower wavenumber peak in the O–H region presents an anti-correlated dependence with pressure. Its position gradually decreases from 3135 $\pm$ 10 $cm^{-1}$ to 3050 $\pm$ 10 $cm^{-1}$ between 0.1 and 0.8 GPa, and shifts back to higher wavenumbers at about 3090 $\pm$ 15 $cm^{-1}$ at the transition from the $CO_2$-sI to the $CO_2$-HP hydrate before resuming the decrease to lower wavenumbers. Provided the pressure is known, each of these two peaks allows a clear identification of the hydrate phases.

The pressure dependency of the $H_2O$ skeleton Raman peak positions in the $CO_2$-sI clathrate hydrate and the $CO_2$-HP hydrate can be compared with that of clathrate hydrates of other gases. For the $CO_2$ hydrates, we report a linear peak-position pressure-dependence of $\sim$4 $cm^{-1}$/100 MPa for the O–O intermolecular bonds and of $\sim$10 $cm^{-1}$/100 MPa for the O–H intramolecular bonds. These values are in rough agreement with those observed for hydrates of $CH_4$ (Choukroun et al., 2007; Bezacier, personal communication), Ar (Shimizu, 2003), Xe (Sanloup et al., 2002), and $N_2$ (Sasaki et al., 2003). They are also consistent with measurements by Minčeva-Šukarova et al. (1984) on the $H_2O$-ice Ih. Furthermore, the jumps in position of the O–O and O–H bond peaks at the transition between the two $CO_2$ hydrates are of the same amplitude as those reported by Choukroun et al. (2007) upon phase transition to the likely hexagonal, first high-pressure structure of methane hydrates around 1 GPa (Loveday et al., 2001).

Therefore, as proposed by Choukroun et al. (2007), it seems that: (1) the pressure evolution of the clathrate skeleton is similar to that of the $H_2O$-ice Ih, but to much greater pressures; (2) clathrate phases of different structures and guest occupancies exhibit the same evolution; and (3) jumps in peak positions upon phase transitions to a high-pressure structure are similar among clathrate hydrates of different guest species. The latter observation is striking, as it suggests a similar change of structure from the sI clathrate to the high-pressure hydrate of $CO_2$ as for $CH_4$ hydrates. Nevertheless, the X-ray diffraction measurements by Hirai et al. (2010) indicate the formation of a new, unidentified high-pressure structure. Since X-ray diffraction and Raman spectroscopy probe different aspects of the crystalline structure of these materials, it may not be contradictory to observe similar bond length variations (via Raman) within different crystal structures (via X-ray). Further studies are required to provide better constraints on the structure of the $CO_2$-HP hydrate and address its similarities and differences with the high-pressure phase of $CH_4$ (and other) hydrates and/or with the $H_2O$-ice VI at similar pressure conditions.

Based on our experimental results and those of Hirai et al. (2010), the $CO_2$-HP hydrate exhibits a peculiar behavior with respect to other high-pressure clathrate phases. First, the $CO_2$-HP hydrate only exists in a very narrow pressure range, between 0.8 and 1 GPa. Second, both our experiments and those of Hirai et al. (2010) clearly show the absence of phase transitions to other high-pressure hydrate phases upon further compression. Instead, an increase in pressure results in the dissociation of this structure into the $H_2O$-ice VI and $CO_2$-ice I. In comparison, the hydrates of $CH_4$, $N_2$, Ar and Kr are subject to another phase transition to a clathrate phase around $\sim$1.0–1.5 GPa (depending on the guest species), then a transition to a filled-ice structure around $\sim$1.5–2.0 GPa, which remains stable up to 5 GPa or more (Loveday and Nelmes, 2008, and references therein). Xe and $CO_2$ hydrates behave similarly, as they undergo a phase transition to a high-pressure hexagonal phase at 1.7 GPa (Sanloup et al., 2002) and dissociate around 3 GPa. At first order, the fields of stability of high-pressure phases seem to decrease with guest size, and the very narrow pressure range over which the $CO_2$-HP hydrate is stable puts into question the viability of such phases to form with larger guest molecules. Further studies on other guest

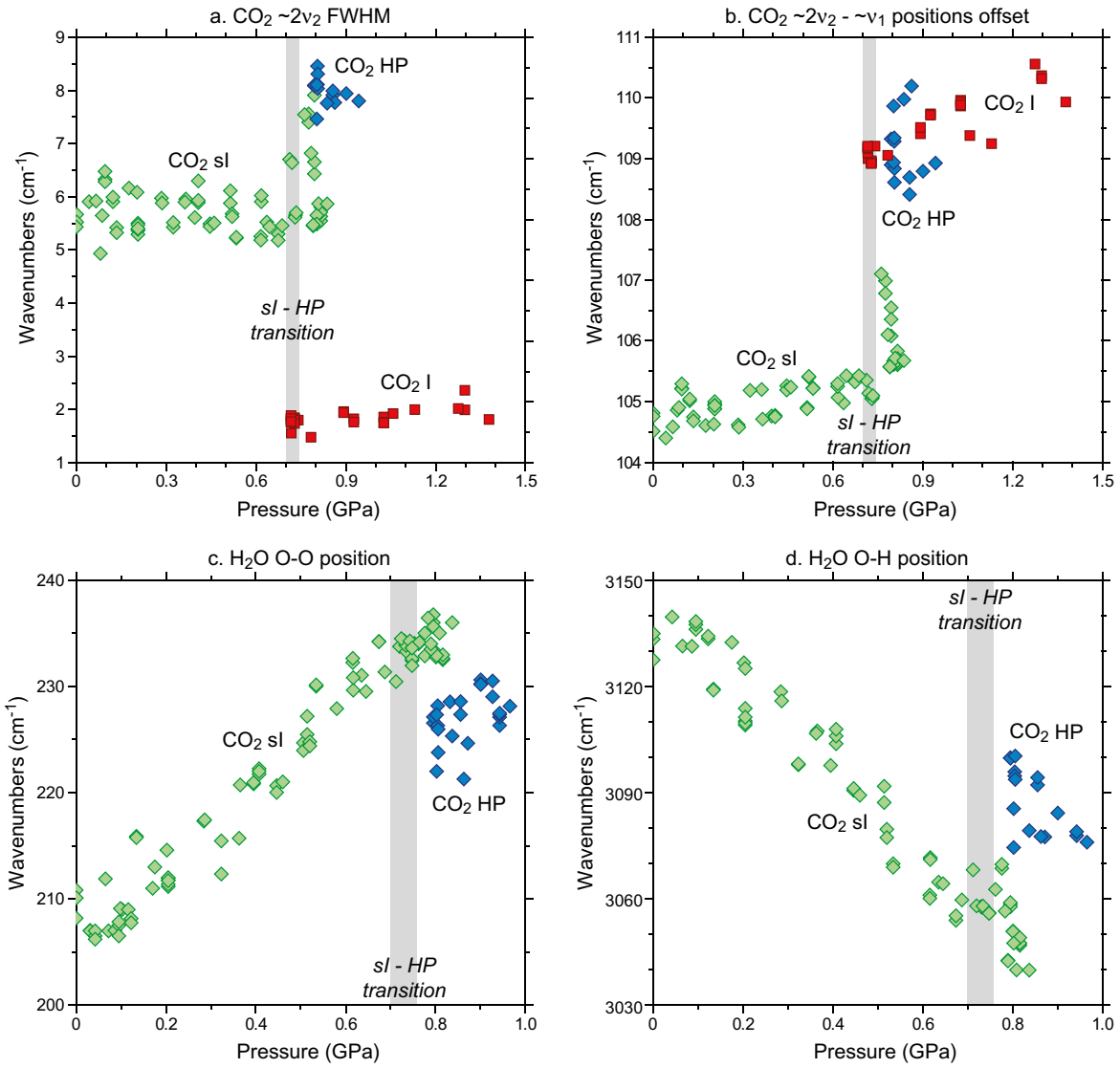



Fig. 6. Analyses of the $CO_2$ (upper part) and $H_2O$ (lower part) contributions in the Raman signatures of the $CO_2$-sI and $CO_2$-HP hydrates and the $CO_2$-ice I. (a) FWMH of the Lorentzian function fitting the $CO_2$ $\sim 2\nu_2$ Fermi resonance peak; (b) Shift offset between the two $CO_2$ $\sim 2\nu_2$ and $\sim \nu_1$ peaks; (c) Shift of the main librational vibration of the $H_2O$ lattice of the hydrates; (d) Shift of the lower wavenumber peak in the $H_2O$ symmetric stretching modes region of the hydrates. In all diagrams, green diamonds represent the $CO_2$-sI hydrate, blue diamonds the $CO_2$-HP hydrate, and red squares the $CO_2$-ice I phase. The grey region is the domain in pressure where the transition in the two hydrates is expected to occur.

gases slightly smaller and larger than $CO_2$, such as $H_2S$ and $C_2H_6$, would provide better constraints on the structural evolution of clathrate hydrates. It must be borne in mind that guest–host and guest–guest interactions play a crucial role in supporting the structures of gas hydrates. Thus, some differences may be observed from one clathrate to another simply because of the nature of the guest molecules and their own phase behavior.

## 5. CONCLUSIONS

In this study, new anvil cell experiments are reported in the $H_2O$–$CO_2$ system in the 250–330 K and 0–1.7 GPa temperature and pressure ranges, with samples of compositions ranging between 6.5 and 9.5 $CO_2$ mol%. The Raman spectrum of the recently reported high-pressure hydrate phase of $CO_2$ is presented for the first time. The dissociation temperature of the $CO_2$-sI clathrate hydrate was determined through combined optical and Raman monitoring. Differences among the Raman signatures of the $CO_2$ high-pressure hydrate, the $CO_2$ sI clathrate hydrate and the $H_2O$ and $CO_2$ ices were used to constrain the stability fields of the two hydrates. Our results constrain the pressure of transition between the two hydrates to 0.7–0.8 GPa in the temperature range 260–280 K and confirm that the $CO_2$ high-pressure hydrate is unstable above 1 GPa. In

addition, the $H_2O$-ice VI melting curve at $CO_2$ saturation was determined between 1 and 1.7 GPa, revealing a depression of the melting point of water of 4.5–6 K over this pressure range. Assuming an ideal behavior, these results suggest a solubility of $CO_2$ in water of 3.5–5 mol% at these pressures along the melting curve. Finally, an analysis of the effect of pressure on the Raman signatures of the two $CO_2$ hydrates is provided and discussed in light of the behavior of other gas hydrates.

Using these new datasets, together with data from the literature, we propose the first fully consistent description of the phase diagram of the binary $H_2O$–$CO_2$ system in the water-rich region up to 1.7 GPa. The pressure range investigated here is representative of the conditions expected in the hydrospheres of the large icy moons (e.g. Ganymede, Callisto and Titan). Although the simple $H_2O$–$CO_2$ binary system is not fully representative of the more complex chemistry expected in their interior (ammonia, salts, other gas species, etc.), the results presented here provide new insights on $CO_2$ storage and transport in icy moons. The stability of the $CO_2$-HP hydrate implies that $CO_2$ would be in the form of $CO_2$-ice I above 1 GPa, as long as the internal temperature does not allow for the generation of aqueous fluids. If melting occurs, aqueous fluids could contain up to 5 mol% of $CO_2$ and may provide an efficient way to transport $CO_2$ from the deep interior to internal liquid layers. Below 0.7 GPa, corresponding to the typical pressure–temperature range in internal oceans (Sohl et al., 2010), the $CO_2$ sI clathrate hydrate should become the dominant form of $CO_2$. Nevertheless, the precise fractionation between the clathrate and liquid phases is dependent on the ocean temperature and composition. Further experiments as well as thermodynamic modeling are needed to fully understand the evolution of $CO_2$ in the internal oceans of the icy moons.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the associate editor and the three reviewers for their insightful comments and suggestions that helped improve the manuscript significantly. The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013 Grant Agreement No. 259285). This work received funding from the PRES-UNAM. Part of this work was conducted at the Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, under contract to NASA. Support by the NASA Outer Planets Research Program and government sponsorship is acknowledged.

## REFERENCES

Anovitz L. M., Blencoe J. G., Joyce D. B. and Horita J. (1998) Precise measurement of the activity/composition relations of $H_2O$–$N_2$ and $H_2O$–$CO_2$ fluids at 500 °C, 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 815–829.

Aranovich L. Y. and Newton R. C. (1999) Experimental determination of $CO_2$–$H_2O$ activity-composition relations at 600–1000 °C and 6–14 kbar by reversed decarbonation and dehydration reactions. *Am. Mineral.* **84**, 1319–1332.

Bakker R. J., Dubessy J. and Cathelineau M. (1996) Improvements in clathrate modelling: I. The $H_2O$–$CO_2$ system with various salts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1657–1681.

Barth H.-D. and Huisken F. (1990) Investigation of librational motions in gas-phase $CO_2$ clusters by coherent Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **169**, 198–203.

Bland M. T., Showman A. P. and Tobie G. (2009) The orbital-thermal evolution and global expansion of Ganymede. *Icarus* **200**, 207–221.

Blencoe J. G., Seitz J. C. and Anovitz L. M. (1999) The $CO_2$–$H_2O$ system. II. Calculated thermodynamic mixing properties for 400 °C, 0–400 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2393–2408.

Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Mumma M. J. and Weaver H. A. (2004) The composition of cometary volatiles. In *Comets II* (eds. M. C. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver). University of Arizona Press, Tucson, AZ, pp. 391–423.

Bridgman P. W. (1914a) Change of phase under pressure. I. The phase diagram of eleven substances with especial reference to the melting curve. *Phys. Rev.* **3**, 126–141.

Bridgman P. W. (1914b) Change of phase under pressure. I. The phase diagram of eleven substances with especial reference to the melting curve. *Phys. Rev.* **3**, 152–203.

Chapoy A., Mohammadi A. H., Chareton A., Tohidi B. and Richon D. (2004) Measurement and modeling of gas solubility and literature review of the properties for the carbon dioxide–water system. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 1794–1802.

Choukroun M. and Grasset O. (2007) Thermodynamic model for water and high-pressure ices up to 2.2 GPa and down to the metastable domain. *J. Chem. Phys.* **127**, 124506.

Choukroun M. and Grasset O. (2010) Thermodynamic data and modeling of the water and ammonia–water phase diagrams up to 2.2 GPa for planetary geophysics. *J. Chem. Phys.* **133**, 144502.

Choukroun M. and Sotin C. (2012) Is Titan's shape caused by its meteorology and carbon cycle? *Geophys. Res. Lett.* **39**, L04201.

Choukroun M., Morizet Y. and Grasset O. (2007) Raman study of methane clathrate hydrates under pressure: new evidence for the metastability of structure II. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 440–451.

Choukroun M., Grasset O., Tobie G. and Sotin C. (2010) Stability of methane clathrate hydrates under pressure: influence on outgassing processes of methane on Titan. *Icarus* **205**, 581–593.

Choukroun M., Kieffer S. W., Lu X. and Tobie G. (2013) Clathrate hydrates: implications for exchange processes in the outer solar system. In *The Science of Solar System Ices* (eds. M. S. Gudipati and J. Castillo-Rogez). Springer, New York, NY, pp. 409–454.

Circone S., Stern L. A., Kirby S. H., Durham W. B., Chakoumakos B. C., Rawn C. J., Rondinone A. J. and Ishii Y. (2003) $CO_2$ hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I $CH_4$ hydrate. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5529–5539.

Dalton J. B. (2010) Spectroscopy of icy moon surface materials. *Space Sci. Rev.* **153**, 219–247.

Dalton J. B., Cruikshank D. P., Stephan K., McCord T. B., Coustenis A., Carlson R. W. and Coradini A. (2010) Chemical composition of icy satellite surfaces. *Space Sci. Rev.* **153**, 113–154.

Dartois E. and Schmitt B. (2009) Carbon dioxide clathrate hydrate FTIR spectrum. Near infrared combination modes for astrophysical remote detection. *Astron. Astrophys.* **504**, 869–873.

Dhima A., de Hemptinne J.-C. and Jose J. (1999) Solubility of hydrocarbons and $CO_2$ mixtures in water under high pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3144–3161.

Diamond L. W. (2001) Review of the systematics of $CO_2$–$H_2O$ fluid inclusions. *Lithos* **55**, 69–99.

Diamond L. W. and Akinfiev N. N. (2003) Solubility of $CO_2$ in water from −1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilib.* **208**, 265–290.

dos Ramos M. C., Blas F. J. and Galindo A. (2007) Phase equilibria, excess properties, and Henry's constants of the water + carbon dioxide binary mixture. *J. Phys. Chem. C* **111**, 15924–15934.

Duan Z. and Sun R. (2003) An improved model calculating $CO_2$ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.* **193**, 257–271.

Duan Z. and Zhang Z. (2006) Equation of state of the $H_2O$, $CO_2$, and $H_2O$–$CO_2$ systems up to 10 GPa and 2573.15 K: molecular dynamics simulations with ab initio potential surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2311–2324.

Duan Z., Møller N. and Weare J. H. (1992a) An equation of state for the $CH_4$–$CO_2$–$H_2O$ system: I. Pure systems from 0 to 1000 °C and 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2605–2617.

Duan Z., Møller N. and Weare J. H. (1992b) An equation of state for the $CH_4$–$CO_2$–$H_2O$ system: II. Mixtures from 50 to 1000 °C and 0 to 1000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2619–2631.

Duan Z., Sun R., Zhu C. and Chou I.-M. (2006) An improved model for the calculation of $CO_2$ solubility in aqueous solutions containing $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$ and $SO_4^{2-}$. *Mar. Chem.* **98**, 131–139.

Dunaeva A. N., Antsyshkin D. V. and Kuskov O. L. (2010) Phase diagram of $H_2O$: thermodynamic functions of the phase transitions of high-pressure ices. *Sol. Syst. Res.* **44**, 202–222.

Fortes A. D. (2012) Titan's internal structure and the evolutionary consequences. *Planet. Space Sci.* **60**, 10–17.

Grasset O. (2001) Calibration of the R ruby fluorescence lines in the pressure range [0–1 GPa] and the temperature range [250–300 K]. *High. Press. Res.* **21**, 139–157.

Grasset O., Amiguet E. and Choukroun M. (2005) Pressure measurements within optical cells using the diamond sensors: accuracy of the method below 1 GPa. *High. Press. Res.* **25**, 255–265.

Handa Y. P. (1990) Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates. *J. Phys. Chem.* **94**, 2652–2657.

Hanson R. C. and Jones L. H. (1981) Infrared and Raman studies of pressure effects on the vibrational modes of solid $CO_2$. *J. Chem. Phys.* **75**, 1102–1112.

Hirai H., Uchihara Y., Fujihisa H., Sakashita M., Katoh E., Aoki K., Nagashima K., Yamamoto Y. and Yagi T. (2001) High-pressure structures of methane hydrate observed up to 8 GPa at room temperature. *J. Chem. Phys.* **115**, 7066–7070.

Hirai H., Komatsu K., Honda M., Kawamura T., Yamamoto Y. and Yagi T. (2010) Phase changes of $CO_2$ hydrate under high pressure and low temperature. *J. Chem. Phys.* **133**, 124511.

Hogenboom D. L., Kargel J. S., Ganasan J. P. and Lee L. (1995) Magnesium sulfate–water to 400 MPa using a novel piezometer: densities, phase equilibria, and planetological implications. *Icarus* **115**, 258–277.

Hu J., Duan Z., Zhu C. and Chou I.-M. (2007) PVTx properties of the $CO_2$–$H_2O$ and $CO_2$–$H_2O$–NaCl systems below 647 K: assessment of experimental data and thermodynamic models. *Chem. Geol.* **238**, 249–267.

Huo Z., Jager M. D., Miller K. T. and Sloan, Jr., E. D. (2002) Ethylene oxide hydrate non-stoichiometry: measurements and implications. *Chem. Eng. Sci.* **57**, 705–713.

Huo Z., Hester K., Sloan, Jr., E. D. and Miller K. T. (2003) Methane hydrate nonstoichiometry and phase diagram. *AIChE J.* **49**, 1300–1306.

Hussmann H., Sotin C. and Lunine J. I. (2007) Interiors and evolution of icy Satellites. In *Treatise on Geophysics, Vol. 10, Planets and Moons* (eds. T. Spohn and G. Schubert). Elsevier, Amsterdam, pp. 509–539.

Ikeda T., Mae S. and Uchida T. (1998) Effect of guest-host interaction on Raman spectrum of a $CO_2$ clathrate hydrate single crystal. *J. Chem. Phys.* **108**, 1352–1359.

Iota V. and Yoo C.-S. (2001) Phase diagram of carbon dioxide: evidence for a new associated phase. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5922–5925.

Johari G. P., Chew H. A. M. and Sivakumar T. C. (1984) Effect of temperature and pressure on translational lattice vibrations and permittivity of ice. *J. Chem. Phys.* **80**, 5163–5169.

Joyce D. B. and Blencoe J. G. (1994) Excess molar Gibbs free energies for $xH_2O + (1 - x)CO_2$ at temperatures from 673 to 973 K at the pressure 50 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **26**, 765–777.

Larkin P. (2011) *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, Amsterdam, pp. 60–62.

Longhi J. (2005) Phase equilibria in the system $CO_2$–$H_2O$ I: new equilibrium relations at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 529–539.

Loveday J. S. and Nelmes R. J. (2008) High-pressure gas hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 937–950.

Loveday J. S., Nelmes R. J., Guthrie M., Klug D. D. and Tse J. S. (2001) Transition from cage clathrate to filled ice: the structure of methane hydrate III. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215501.

Manakov A. Y., Dyadin Y. A., Ogienko A. G., Kurnosov A. V., Aladko E. Y., Larionov E. G., Zhurko F. V., Voronin V. I., Berger I. F., Goryainov S. V., Lihacheva A. Y. and Ancharov A. I. (2009) Phase diagram and high-pressure boundary of hydrate formation in the carbon dioxide–water system. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7257–7262.

Mao S., Duan Z., Hu J. and Zhang D. (2010) A model for single-phase PVTx properties of $CO_2$–$CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$–$H_2O$–NaCl fluid mixtures from 273 to 1273 K and from 1 to 5000 bar. *Chem. Geol.* **275**, 148–160.

Marion G. M., Kargel J. S., Catling D. C. and Lunine J. I. (2012) Modeling ammonia-ammonium aqueous chemistries in the solar system's icy bodies. *Icarus* **220**, 932–946.

Minčeva-Šukarova B., Sherman W. F. and Wilkinson G. R. (1984) The Raman spectra of ice (Ih, II, III, V, VI, and IX) as functions of pressure and temperature. *J. Phys. C* **17**, 5833–5850.

Minčeva-Šukarova B., Slark G. E., Sherman W. F. and Wilkinson G. R. (1987) A re-correlation of the vibrational spectra and crystallographic data for the various ice polymorphs. *J. Phys. Colloques* **48**, C1-37–C1-43.

Morizet Y., Paris M., Gaillard F. and Scaillet B. (2009) Raman quantification factor calibration for CO–$CO_2$ gas mixture in synthetic fluid inclusions: application to oxygen fugacity calculation in magmatic systems. *Chem. Geol.* **264**, 58–70.

Mousis O. and Alibert Y. (2006) Modeling the Jovian subnebula. II. Composition of regular satellite ices. *Astron. Astrophys.* **448**, 771–778.

Muñoz-Iglesias V., Jiménez Bonales. L., Santamaría-Pérez D., Taravillo M., Garcia Baonza V. and Prieto-Ballesteros O. (2012) Characterization of salting-out processes during $CO_2$-clathrate formation using Raman spectroscopy: planetological application. *Spectrosc. Lett.* **45**, 407–412.

Nakano S., Moritoki M. and Ohgaki K. (1998) High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the $CO_2$ hydrate system. *J. Chem. Eng. Data* **43**, 807–810.

Nakano S., Moritoki M. and Ohgaki K. (1999) High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic

studies on the methane hydrate system. *J. Chem. Eng. Data* **44**, 254–257.

Niemann H. B., Atreya S. K., Demick J. E., Gautier D., Haberman J. A., Harpold D. N., Kasprzak W. T., Lunine J. I., Owen T. C. and Raulin F. (2010) Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. *J. Geophys. Res.* **115**, E12006.

Oancea A., Grasset O., Le Menn E., Bollengier O., Bezacier L., Le Mouélic S. and Tobie G. (2012) Laboratory infrared reflection spectrum of carbon dioxide clathrate hydrates for astrophysical remote sensing application. *Icarus* **221**, 900–910.

Ohgaki K. and Hamanaka T. (1995) Phase-behavior of $CO_2$ hydrate–liquid $CO_2$–$H_2O$ system at high pressure. *Kagaku Kogaku Ronbun.* **21**, 800–803.

Qin J., Li M., Li J., Chen R., Duan Z., Zhou Q., Li F. and Cui Q. (2010) High temperatures and high pressures Brillouin scattering studies of liquid $H_2O + CO_2$ mixtures. *J. Chem. Phys.* **133**, 154513.

Ricaurte M., Torré J.-P., Asbai A., Broseta D. and Dicharry C. (2012) Experimental data, modeling, and correlation of carbon dioxide solubility in aqueous solutions containing low concentrations of clathrate hydrate promoters: application to $CO_2$–$CH_4$ gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 3157–3169.

Sanloup C., Mao H.-K. and Hemley R. J. (2002) High-pressure transformations in xenon hydrates. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 25–28.

Sasaki S., Hori S., Kume T. and Shimizu H. (2003) Microscopic observation and *in situ* Raman scattering studies on high-pressure phase transformations of a synthetic nitrogen hydrate. *J. Chem. Phys.* **118**, 7892–7897.

Shimizu H. (2003) High-pressure Raman and Brillouin studies of single crystalline gas hydrates. *Can. J. Phys.* **81**, 127–133.

Sloan E. D. and Koh C. A. (2008) *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (ed. J. G. Speight), third ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

Sohl F., Choukroun M., Kargel J., Kimura J., Pappalardo R., Vance S. and Zolotov M. (2010) Subsurface water oceans on icy satellites: chemical composition and exchange processes. *Space Sci. Rev.* **153**, 485–510.

Someya S., Bando S., Chen B., Song Y. and Nishio M. (2005) Measurement of $CO_2$ solubility in pure water and the pressure effect on it in the presence of clathrate hydrate. *Int. J. Heat Mass Transf.* **48**, 2503–2507.

Spycher N., Pruess K. and Ennis-King J. (2003) $CO_2$–$H_2O$ mixtures in the geological sequestration of $CO_2$. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3015–3031.

Sun R. and Dubessy J. (2010) Prediction of vapor-liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. Part I: application to $H_2O$-$CO_2$ system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1982–1998.

Sun Q. and Qin C. (2011) Raman OH stretching band of water as an internal standard to determine carbonate concentrations. *Chem. Geol.* **283**, 274–278.

Takenouchi S. and Kennedy G. C. (1964) The binary system $H_2O$–$CO_2$ at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **262**, 1055–1074.

Takenouchi S. and Kennedy G. C. (1965) Dissociation pressures of the phase $CO_2 \cdot 5^{3/4}H_2O$. *J. Geol.* **73**, 383–390.

Tobie G., Gautier D. and Hersant F. (2012) Titan's bulk composition constrained by *Cassini-Huygens*: implication for internal outgassing. *Astrophys. J.* **752**, 125.

Tödheide K. and Franck E. U. (1963) Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid–Wasser bis zu Drucken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem.* **37**, 387–401.

van der Waals J. H. and Platteeuw J. C. (1959) Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.* **2**, 1–57.

Waite, Jr., J. H., Lewis W. S., Magee B. A., Lunine J. I., McKinnon W. B., Glein C. R., Mousis O., Young D. T., Brockwell T., Westlake J., Nguyen M.-J., Teolis B. D., Niemann H. B., McNutt, Jr., R. L., Perry M. and Ip W.-H. (2009) Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and $^{40}Ar$ in the plume. *Nature* **460**, 487–490.

Wang X., Chou I.-M., Hu W., Burruss R. C., Sun Q. and Song Y. (2011) Raman spectroscopic measurements of $CO_2$ density: experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4080–4093.

Wright R. B. and Wang C. H. (1973) Density effect on the Fermi resonance in gaseous $CO_2$ by Raman scattering. *J. Chem. Phys.* **58**, 2893–2895.

Yan W., Huang S. and Stenby E. H. (2011) Measurement and modeling of $CO_2$ solubility in NaCl brine and $CO_2$-saturated NaCl brine density. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **5**, 1460–1477.

Yan Y. and Chen C.-C. (2010) Thermodynamic modeling of $CO_2$ solubility in aqueous solutions of NaCl and $Na_2SO_4$. *J. Supercrit. Fluids* **55**, 623–634.

*Associate editor:* Alfonso Mucci

# 4.4 Éléments complémentaires

## 4.4.1 Analyses Raman

### Autres critères spectraux

Lors de l'analyse des spectres Raman, la position, la largeur, et l'aire des pics des molécules de $CO_2$ et de $H_2O$ ont été observées systématiquement en fonction de la pression afin de déterminer des critères témoignant de la transition entre les deux hydrates. Comme présenté dans l'article, les positions (absolues ou relatives) des pics des deux espèces et la largeur des pics de résonance de Fermi du $CO_2$ constituent les meilleurs critères témoignant de la transition (Bollengier *et al.* (2013), figure 6). Des critères analogues sont également ressortis de ces analyses mais se sont révélés moins adéquats. Par exemple, l'aire de chacun des deux pics du $CO_2$ présente une augmentation abrupte à la transition comparable à l'augmentation de la largeur de chaque pic ; ces données sont cependant plus dispersées. Pour les molécules d'eau, la largeur et l'aire du principal pic intra-moléculaire augmentent à la transition de façon analogue aux pics de Fermi du $CO_2$ ; une fois encore cependant, ces données sont plus dispersées et nécessitent impérativement la modélisation moins bien contrainte des régions spectrales de l'eau. Les mêmes évolutions pour le principal pic inter-moléculaire de l'eau sont encore moins marquées. Le rapport des aires des deux principaux pics de l'eau offre toutefois un critère supplémentaire indépendant des paramètres d'acquisition pour distinguer les deux hydrates (figure 4.13a, page 190).

L'apparition de glace $H_2O$ VI rapportée par Hirai *et al.* (2010) lors de la transition du clathrate sI de $CO_2$ à l'hydrate de haute pression suggère que le taux d'hydratation de ce dernier est plus faible que celui de la phase sI. Afin de tenter de mettre en évidence cette différence de composition (teneur en $CO_2$) entre les deux hydrates, un rapport d'aires $H_2O/CO_2$ a été établi. Pour ce rapport, seules les aires de vibrations internes ont été comparées, aucune bande des vibrations inter-moléculaires du $CO_2$ n'ayant été modélisée. Les aires des trois fonctions lorentziennes reproduisant l'ensemble des contributions de $H_2O$ vers $\sim 3000$ cm$^{-1}$ ont été additionnées et divisées par la somme des aires des deux pics $\sim\nu_1$ et $\sim 2\nu_2$ du $CO_2$ (figure 4.13b, page 190). La valeur du rapport chute à la transition entre les deux hydrates, impliquant que l'énergie associée aux modes internes de $H_2O$ dans la phase de haute pression est, proportionnellement aux modes internes du $CO_2$, plus réduite que dans la phase sI. Bien que ceci semble aller dans le sens de l'observation faite par Hirai *et al.* (2010), les valeurs du rapport établi appellent à la prudence. Sur la figure 4.13b, la valeur moyenne du rapport pour les spectres du clathrate sI (71 points) est de 31.0 ($\sigma = 13.8$) ; cette valeur est deux fois plus élevée que la moyenne de 14.6 ($\sigma = 4.0$) observée pour la phase de haute pression (quatorze points).

Les données disponibles dans la littérature sur les hydrates de gaz de haute pression semblent écarter qu'un tel saut puisse être proportionnel à la concentration en $CO_2$ dans ces deux hydrates. Le xénon (Xe) et l'éthane ($C_2H_6$) sont deux molécules de tailles respectivement légèrement inférieure et supérieure à celle de la molécule de $CO_2$, et ces trois molécules adoptent une structure sI similaire (Sloan et

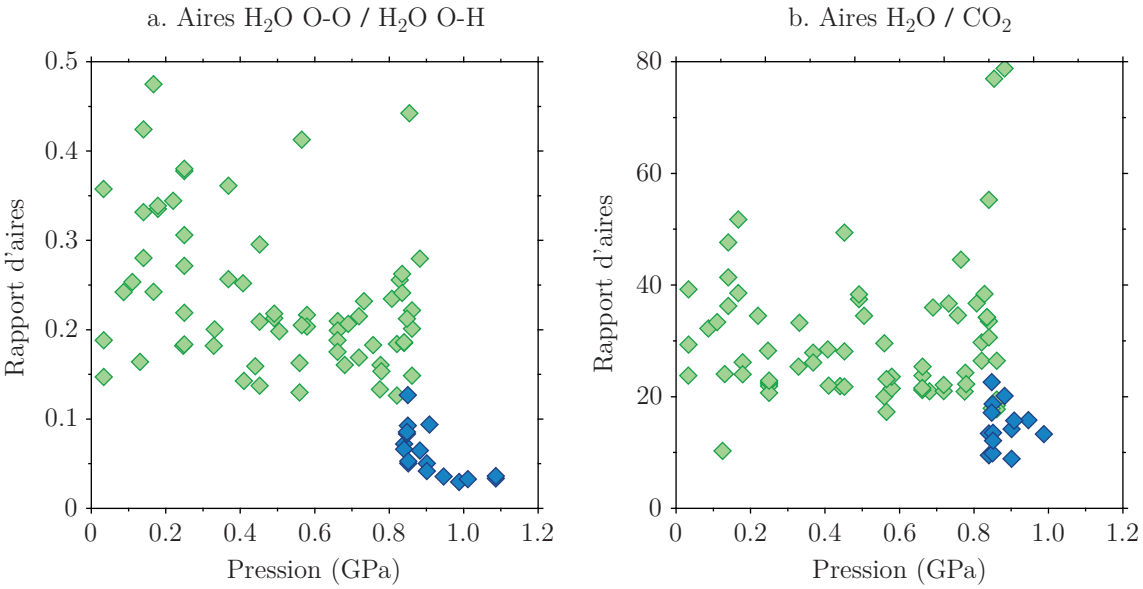



**Figure 4.13** – Analyses complémentaires des spectres Raman des hydrates de $CO_2$. (a) rapport des aires des principaux pics intra- et inter-moléculaires de $H_2O$ ; (b) évolution du rapport des aires des pics intra-moléculaires de $H_2O$ et $CO_2$ à la transition entre les deux hydrates (diamants verts : clathrate sI de $CO_2$ ; diamants bleus : hydrate de haute pression du $CO_2$).

Koh, 2008). Le xénon présente un comportement similaire à celui du $CO_2$, avec une transition de la phase sI à une phase de haute pression à 1.8 GPa et une dissociation en un mélange de glaces à 2.5 GPa. Contrairement aux molécules de plus petites tailles (e.g. $CH_4$, Ar...), le xénon ne semble pas présenter une occupation multiple des cages dans sa structure de haute pression, structure conservant un taux d'hydratation proche de 6, similaire à celui de 5.75 de la structure sI (Sanloup *et al.*, 2002). À l'inverse, la molécule d'éthane, légèrement plus volumineuse que celle de $CO_2$, ne parvient pas à former de structure de haute pression et se dissocie en un mélange de glaces entre 2.1 GPa (Hirai *et al.*, 2008) et 3.6 GPa (Kurnosov *et al.*, 2006). La taille de la molécule de $CO_2$ et son comportement comparable (intermédiaire) au xénon et à l'éthane semblent exclurent toute possibilité d'un remplissage multiple (synonyme d'un bas nombre d'hydratation) de l'hydrate de haute pression du $CO_2$. L'apparition de glace à la transition rapportée par Hirai *et al.* (2010) doit plutôt résulter d'une stœchiométrie structurelle légèrement inférieure à celle de la structure sI. Si cette hypothèse est juste, l'abaissement brutal du rapport des aires $H_2O/CO_2$ observé à la transition n'est pas proportionnel à la composition des hydrates mais est affecté au moins en partie par le changement de structure lui-même : le changement de structure affectant la vibration des molécules, le rapport des aires (des énergies des vibrations) à rapport de concentrations égal pourrait varier. Une telle approche mériterait d'être transposée à une série de structures d'hydrates dans un système connu afin de comparer les spectres Raman des phases avec leur teneur en volatil. Présentement cependant, de simples rapports d'intensité ne semblent pas constituer un outil quantitatif entre deux phases d'un même système.

Les analyses de diffraction de rayons X pourraient constituer une alternative intéressante pour caractériser le(s) remplissage(s) du clathrate sI de $CO_2$ (et de

l'hydrate de haute pression si celui-ci est un clathrate). À partir de telles analyses, Flacau *et al.* (2008) ont mis en évidence des densités électroniques inégales dans les petites et les grandes cages du clathrate sI de Xe, révélant ainsi des interactions cage-hôte différentes entre les deux types de cages. Un projet a été déposé à l'Installation européenne de rayonnement synchrotron à Grenoble (ESRF) afin de déterminer la structure de l'hydrate de haute pression du $CO_2$ et de caractériser le(s) taux de remplissage du clathrate sI (et le cas échéant de l'hydrate de haute pression) à l'aide de telles analyses de densité électronique.

### Base de données spectrale

À l'aide des principaux critères analysés lors de la modélisation des spectres (voir section 4.2.2), une base de données spectrale (pression, température, phase) a été constituée. Seuls les spectres acquis en cellule à enclumes de diamant ont été retenus. La base de données a été constituée à partir des expériences DiamCO2-2 à DiamCO2-15 (à l'exclusion de DiamCO2-5, DiamCO2-7 à DiamCO2-10, et DiamCO2-14) cou-

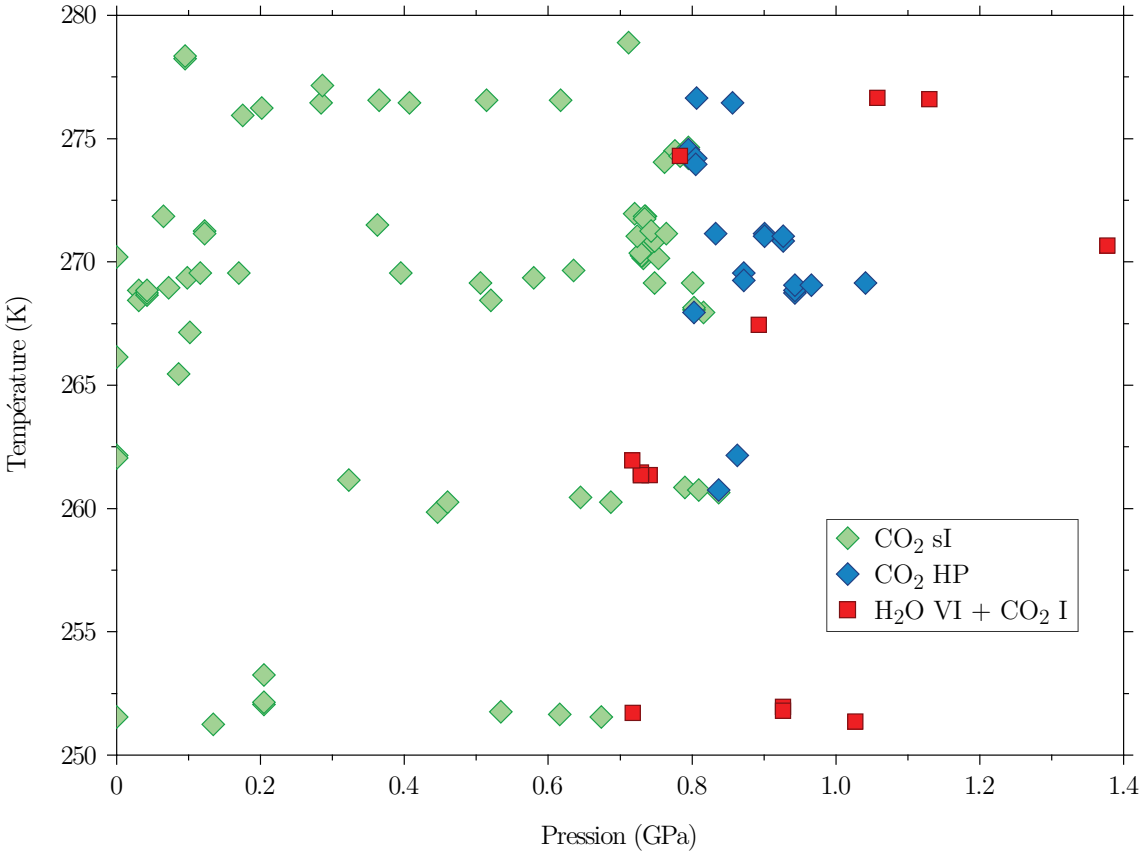



**Figure 4.14** – Représentation dans l'espace P-T de la base de données spectrale exploitée au cours de la thèse. La base de données finale comprend 163 spectres entre 0 et 1.4 GPa et entre 250 et 280 K, dont 107 spectres pour le clathrate sI de $CO_2$ (losanges verts), 28 spectres pour l'hydrate de haute pression (losanges bleus), et 28 spectres de mélanges de glaces $H_2O$ VI et $CO_2$ I. Le total des 163 spectres n'est pas discernable sur cette figure, plusieurs d'entre eux ayant été acquis aux mêmes conditions P-T.

vrant la quasi-totalité de l'exploration des domaines de stabilité des deux hydrates (tableaux 4.2 et 4.3, pages 151 et 155). De cette série d'expériences, un total de 375 spectres est disponible. Comme il sera détaillé ci-après, les spectres ont été acquis sur trois régions spectrales à bas nombres d'onde, à nombres d'onde intermédiaires et à hauts nombres d'onde. Au sein du groupe d'expériences retenu, la couverture spectrale est inégale. Jusqu'à DiamCO2-6, si la température était bien connue à tout instant des expériences, les mesures de pressions étaient irrégulières, en conséquence de quoi la pression est donc peu contrainte (ou inconnue) pour un certain nombre de spectres. Les spectres ont été acquis avec des paramètres instrumentaux variables, et seuls 105 des 242 spectres acquis au cours de ces expériences couvrent les trois domaines spectraux. À partir de DiamCO2-11, il fut porté une attention particulière à l'acquisition de spectres complets, à paramètres instrumentaux fixes, à des conditions P-T systématiquement relevées. Pour ces expériences, 121 des 130 spectres acquis couvrent les trois domaines spectraux d'intérêt.

Sur les 375 spectres disponibles au total, plus de la moitié ont été écartés en raison d'une mauvaise contrainte des conditions P-T, par difficulté à démêler les différentes contributions spectrales (ce point fut particulièrement critique pour l'expérience DiamCO2-3 pour laquelle le $CO_2$ excédentaire par rapport à l'hydrate a empêché toute exploitation propre des nombres d'onde bas et intermédiaires), ou plus simplement à cause d'un mauvais rapport signal/bruit (phase peu abondante dans le volume échantillonné, temps d'acquisition court, paramètres instrumentaux inadéquats). Après ces étapes de sélection, 163 spectres des hydrates de $CO_2$ ou du mélange de glaces $H_2O$ VI et $CO_2$ I ont été conservés. La base de données finale regroupe 107 spectres pour le clathrate sI, 28 spectres pour l'hydrate de haute pression et 28 spectres pour le mélange de glaces, tous répartis sur une gamme de températures de 250 à 280 K à des pressions de 0 à 1.4 GPa (figure 4.14, page 191).

### 4.4.2 L'étude de Manakov *et al.* (2009)

Jusqu'à la publication des travaux de Manakov *et al.* (2009), la dernière étude à haute pression sur les hydrates de $CO_2$ fut celle de Nakano *et al.* (1998), étude limitée à l'exploration de la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ jusqu'à 0.5 GPa. En 2009, Manakov *et al.* présentent une étude ambitieuse destinée à caractériser le champ de stabilité du clathrate sI de $CO_2$, sa composition, et l'existence éventuelle d'hydrates à plus haute pression dans le système binaire $H_2O - CO_2$. À l'aide d'analyses thermiques différentielles, de diffractométrie de neutrons et de rayons X et de spectroscopie Raman, les auteurs ont tenté de construire une description P-T-X du système binaire à des pressions de 0 à 2.8 GPa et des températures de 200 à 360 K. Bien qu'apportant d'intéressantes contraintes expérimentales sur quelques points secondaires, les principaux résultats défendus par cette étude doivent être soumis à de sérieuses critiques. Celles-ci n'ont pas été portées dans l'article dont l'argumentaire fut limité à une justification de la validité de nos propres résultats. Il paraît cependant important de les détailler telles que formulées au cours de cette thèse afin d'expliquer le cadre dans lequel ont été établis les diagrammes de phase du système binaire présentés dans l'article.

### Courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$

Une des principaux objectifs de l'étude de Manakov *et al.* (2009) fut l'exploration de la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ pour la première fois au-delà de la limite de 0.5 GPa de Nakano *et al.* (1998) et jusqu'à la fin du domaine de stabilité en pression de l'hydrate. Pour ce faire, les auteurs ont tenté de déterminer la courbe de dissociation de l'hydrate dans le système $H_2O - CO_2$ à l'aide d'un dispositif d'analyse thermique différentielle éprouvé lors de l'étude des systèmes binaires $H_2O - N_2$ (Dyadin *et al.*, 2001), $H_2O - H_2$ (Dyadin *et al.*, 1999), $H_2O - Ar$ (Dyadin *et al.*, 1997b), $H_2O - CH_4$ (Dyadin *et al.*, 1997a) et $H_2O - C_2H_6$ (Kurnosov *et al.*, 2006). L'expérience fut répétée avec cinq échantillons présentant des teneurs différentes en $CO_2$ comprises entre 16.7 et 88.9 % molaires. Bien que les auteurs ne le précisent pas, il semble que chaque composition ne fut étudiée qu'à une seule reprise. Pour chaque chargement, la courbe de dissociation fut déterminée sur toute la gamme de pression de stabilité de l'hydrate (jusqu'aux environs de $0.65 \sim 0.8$ GPa). Le diagramme présentant leurs résultats est reporté en figure 4.15, page 194.

Bien que les résultats de Manakov *et al.* (2009) reproduisent adéquatement la morphologie de la courbe de dissociation mise en évidence par Nakano *et al.* (1998), ces résultats suggèrent une influence inattendue de la teneur en $CO_2$ des échantillons (dans la gamme de concentrations explorée) sur la température de dissociation observée à une pression donnée. En effet, à pression constante, les auteurs ont obtenu des températures de dissociation plus élevées avec les échantillons présentant des teneurs plus importantes en $CO_2$. Des considérations thermodynamiques, ainsi que la méthodologie employée et les arguments avancés par les auteurs, laissent cependant place à une remise en question de ces résultats.

À l'intérieur de la région d'immiscibilité du système binaire, la température de dissociation de l'hydrate à une pression donnée est invariante. Ce point capital, caractéristique de tous les systèmes présentant une telle région (e.g. Diamond (2001), Huo *et al.* (2002), Longhi (2005) et Manakov *et al.* (2009) pour le système $H_2O - CO_2$ ; Huo *et al.* (2002) pour le système $H_2O - CH_4$), est une conséquence de la nature même du solvus : à l'intérieur de la région d'immiscibilité, les quantités de constituants ($H_2O$ et $CO_2$) présents dans le système n'affectent pas la composition des deux phases fluides mais seulement leur proportion relative. Dans un environnement de composition fixée, à pression constante, l'hydrate présente donc une température de dissociation unique sur toute la gamme de composition du solvus. Ce point est illustré concrètement par l'excellent accord (dans la limite des précisions expérimentales) des résultats nantais et des trois études à haute pression précédant la publication de Manakov *et al.* (2009). La gamme de composition explorée par Manakov *et al.* (2009) étant entièrement comprise dans celle du solvus, au moins jusqu'à 0.35 GPa (Tödheide et Franck, 1963), toutes leurs expériences auraient dû mener à l'observation d'une température de dissociation unique. Cette seule contradiction illustre que les expériences de Manakov *et al.* (2009) n'ont pas été menées à l'équilibre ou qu'un travers expérimental a affecté leurs données.

Bien qu'ils ne mentionnent pas que leur groupe d'expérience aurait dû mettre en évidence une unique courbe de dissociation, Manakov *et al.* (2009) admettent que

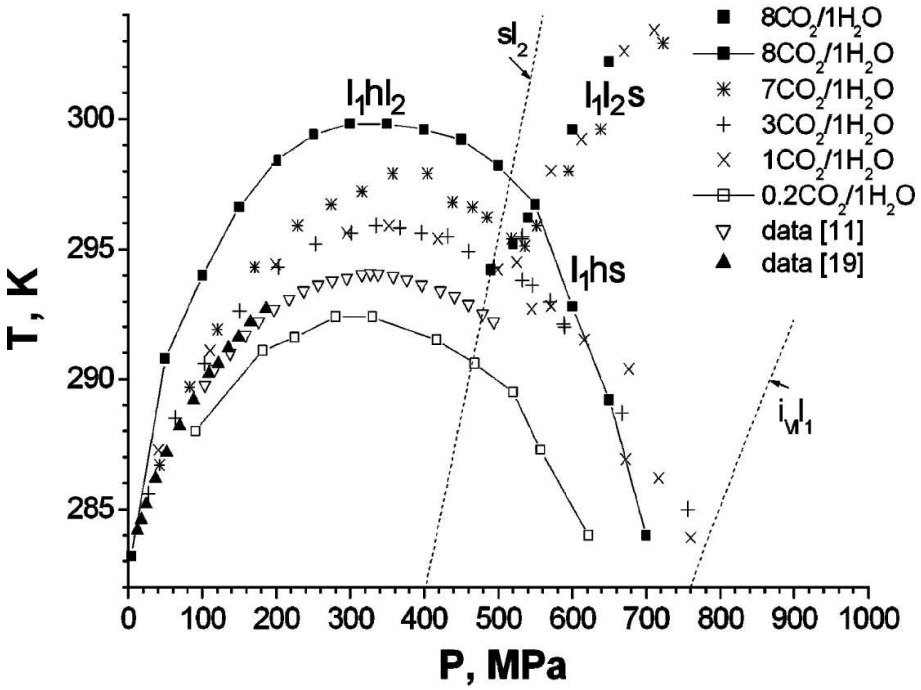



**Figure 4.15** – Figure 1 de Manakov *et al.* (2009). Données expérimentales sur les transitions de phase dans le système $H_2O - CO_2$. Notations : $i_{VI}$ - glace $H_2O$ VI ; $l_1$ - liquide riche en $H_2O$ ; $l_2$ - liquide riche en $CO_2$ ; s - glace de $CO_2$. Les courbes de fusion de la glace de $CO_2$ et de la glace $H_2O$ VI dans les systèmes unaires sont représentées par les lignes pointillées $sl_2$ et $i_{VI}l_1$, respectivement. Les concentrations des échantillons (fractions) sont données en rapports molaires. Références : 11 - Nakano *et al.* (1998) ; 19 - Takenouchi et Kennedy (1965).

tous leurs résultats ne peuvent être représentatifs de l'équilibre entre le clathrate sI de $CO_2$ et un liquide riche en $H_2O$ saturé en $CO_2$. Ces auteurs proposent en conséquence que leur courbe à plus haute température, obtenue à partir de l'échantillon le plus riche en $CO_2$, est celle représentative de la transition à l'équilibre, au contraire des études précédentes (Takenouchi et Kennedy, 1965 ; Ohgaki et Hamanaka, 1995 ; Nakano *et al.*, 1998). Cet argument n'explique cependant nullement pourquoi les températures de dissociation observées par Manakov *et al.* (2009) à leur plus faible teneur en $CO_2$ (16.7 % molaires) sont inférieures à celles issues de l'étude de Nakano *et al.* (1998) et des présents travaux menés avec des concentrations en $CO_2$ plus faibles ($\leq$ 14.8 % molaires). Également, rien n'atteste que les températures retenues par Manakov *et al.* (2009) sont effectivement les plus élevées qui auraient pu être observées avec leur protocole : en l'absence d'expériences supplémentaires à des concentrations supérieures, rien ne permet d'affirmer qu'une dissociation à plus haute température n'aurait pas été observée avec un échantillon encore plus riche en $CO_2$. Enfin, les auteurs n'ayant *a priori* effectué qu'une expérience pour chaque composition, il n'est pas possible d'attester de la répétabilité de leurs résultats.

Afin d'expliquer le désaccord entre leurs résultats et ceux des autres études publiées, Manakov *et al.* (2009) ont invoqué l'existence d'un domaine de solution solide du $CO_2$ dans le réseau du clathrate sI (*"the formation of solid solutions of $CO_2$ in the clathrate hydrate sI framework"*). Il est supposé que les auteurs se réfèrent au domaine de solution solide de l'hydrate visible dans les diagrammes isobares. En

effet, les deux hypothèses avancées par les auteurs pour supporter l'existence de ce domaine sont une occupation variable (i.e. $\gamma \leq 1$) des petites cavités de l'hydrate ou un remplissage multiple ($\gamma > 1$) des grandes cavités de la structure : ces deux phénomènes ont bien pour effet d'élargir (de permettre l'existence de) la région des diagrammes de phase isobares où la seule phase existante est un hydrate de composition variable. Cependant, l'évocation de ce champ a) ne remet pas en question la nature invariante de la température de dissociation en présence du fluide aqueux saturé en $CO_2$, b) n'est, explicitement, pas supportée par les résultats de diffraction de neutrons des mêmes auteurs, c) est incompatible avec le taux de remplissage des petites cages du clathrate sI de $CO_2$ tendant vers 1 au-delà de quelques dizaines de MPa (comme mis en évidence par les expériences de composition rapportées par Circone *et al.* (2003), les expériences de diffraction de neutrons de Manakov *et al.* (2009) et les résultats de la modélisation de l'hydrate obtenus grâce au modèle thermodynamique au cours de la thèse), et d) reposerait donc uniquement sur l'hypothèse de l'occupation multiple des grandes cages, hypothèse qu'aucune expérience (dont celles des auteurs) ou modélisation ne supporte aujourd'hui.

L'ensemble des considérations précédentes met sérieusement en question ces résultats. Cependant, aucune explication probante n'a pu être trouvée pour expliquer, le cas échéant, les problèmes à l'origine de ces désaccords. Dans leur section expérimentale, Manakov *et al.* (2009) insistent sur l'attention qui fut dédiée aux mesures de pression et de température au cours de leurs expériences. Comme détaillé plus haut, l'appareillage utilisé pour l'étude du binaire $H_2O - CO_2$ avait déjà servi lors de quatre études précédentes, et, durant leurs expériences, des test dans le système $H_2O - CH_4$ furent menés afin d'assurer leur protocole. Lors de la soumission de l'article à *Geochimica et Cosmochimica Acta*, dans le cadre de la critique des expériences de Manakov *et al.* (2009), un examinateur s'était enquis des possibles problèmes de métastabilité ayant pu affecter ces données. Bien que Manakov *et al.* (2009) aient soumis leurs échantillons à des rampes en température relativement rapides (1 à 2 $K.min^{-1}$) et qu'aucun accès optique ne leur a permis de suivre visuellement les échantillons lors de leurs expériences, l'hypothèse de métastabilité ne paraît pas en mesure d'expliquer l'observation de la dissociation des hydrates au-dessus de la température invariante attendue (bien que les liquides aqueux soient très fortement métastables à basse température, les matériaux glacés ne sont pas observés au-dessus de leur point de fusion). Les arguments présentés par Manakov *et al.* (2009) n'étant pas jugés convaincants, leurs résultats restent à ce jour inexpliqués.

### Courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$

Afin de déterminer les phases en présence dans le système $H_2O - CO_2$ au-delà du domaine de stabilité du clathrate sI, Manakov *et al.* (2009) ont analysé par diffraction de rayons X un échantillon porté jusqu'à 2.8 GPa à température ambiante. Le type de cellule ayant été utilisée pour ces expériences n'est pas précisé ; cependant, la mention de la signature des rubis sur les diffractogrammes obtenus par les auteurs suggère que ces expériences ont été réalisées avec la cellule à enclumes de diamant mentionnée pour les analyses en spectroscopie Raman. La composition du (des)

échantillon(s) chargé(s) dans la cellule n'est toutefois pas donnée ; les signatures de glaces d'eau et de $CO_2$ sur les diffractogrammes permettent seulement d'assurer la présence de ces deux composants. À l'aide des phases identifiées à 1.4, 1.8, 2.2 et 2.6 GPa, les auteurs ont construit une projection P-T du système binaire jusqu'à 2.6 GPa. Leur diagramme est reporté en figure 4.16, page 196.

La principale information apportée par les auteurs sur ce diagramme concerne l'interprétation de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI à saturation en $CO_2$ (transition $i_{VI}sl_1$ entre les points quadruples $Q_8$ et $Q_9$). Cette transition fut placée par les auteurs de façon à satisfaire l'observation (ou l'absence d'observation) de différentes phases sur les diffractogrammes (étoiles blanches). Aux pressions de 1.4, 1.8 et 2.2 GPa, seule la glace $H_2O$ VI fut identifiée sur les diffractogrammes ; à 2.6 GPa, la signature de la glace de $CO_2$ fut observée conjointement à celle de la glace $H_2O$ VII. Comme Manakov *et al.* (2009) l'ont suggéré à travers leur diagramme, la seule façon de concilier ces observations est de considérer que jusqu'à 2.2 GPa le $CO_2$ présent dans la cellule était dissous dans une phase fluide aqueuse en équilibre avec des cristaux de glace $H_2O$ VI. Cette interprétation exclut que l'échantillon analysé était à saturation en $CO_2$, auquel cas les trois points entre 1.4 et 2.2 GPa définiraient l'équilibre $i_{VI}sl_1$ comme un isotherme et auquel cas la glace de $CO_2$ aurait dû être observée. À l'inverse, à sous-saturation (entre la courbe de fusion à saturation et la courbe de fusion dans le système $H_2O$ unaire), l'augmentation progressive de la pression a pu entraîner un taux de cristallisation croissant de

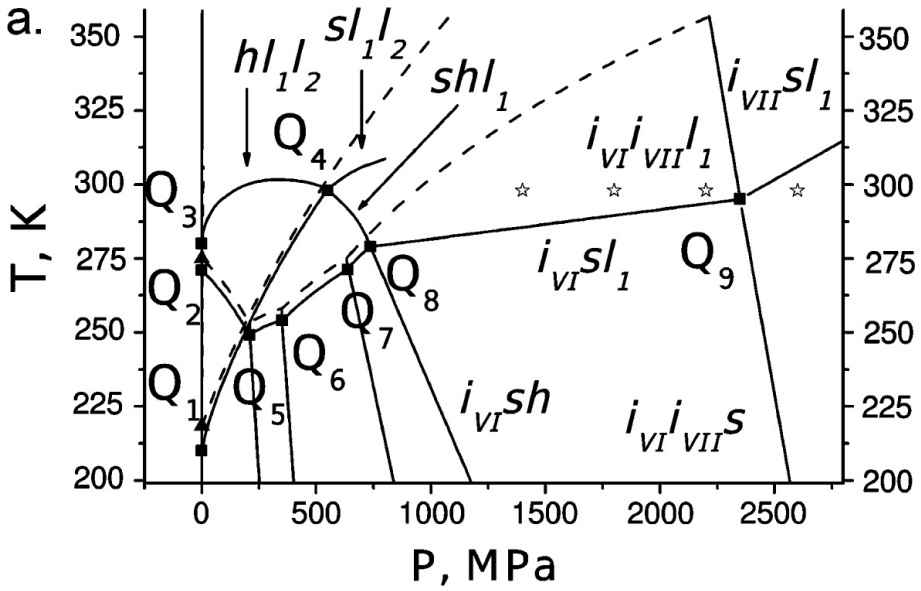



**Figure 4.16** – Figure 5a de Manakov *et al.* (2009). Projection P-T du système $H_2O - CO_2$. Notations : h - clathrate sI de $CO_2$ ; $l_1$ - liquide riche en $H_2O$ ; $l_2$ - liquide riche en $CO_2$ ; s - glace de $CO_2$ ; $i_{Ih}, i_{III}, i_V, i_{VI}, i_{VII}$ - glaces $H_2O$ Ih, III, V, VI et VII, respectivement ; g - phase vapeur. Points quadruples (carrés) : 1 - $hl_2gs$ ; 2 - $i_{Ih}l_1hg$ ; 3 - $l_1hl_2g$ ; 4 - $l_1hl_2s$ ; 5 - $i_{III}i_{Ih}l_1h$ ; 6 - $i_{V}i_{III}l_1h$ ; 7 - $i_{VI}i_{V}l_1h$ ; 8 - $i_{VI}l_1hs$. Les triangles correspondent aux points triples des systèmes unaires. Les équilibres dans les systèmes unaires et dans le système binaire sont représentés par des lignes pleines et tiretées, respectivement. Les étoiles blanches représentent les points P-T auxquels ont été menées des expériences de diffraction des rayons X.

la glace d'eau et une concentration du $CO_2$ dans la phase aqueuse (exploration du liquidus de la glace d'eau). Cette hypothèse place alors l'équilibre $i_{VI}sl_1$ en-dessous des trois points (étoiles blanches) reportés sans contraindre davantage sa position (le diagramme de Manakov *et al.* (2009) ne suggérant qu'une localisation possible de cet équilibre). À 2.6 GPa, l'apparition de la glace de $CO_2$ n'implique pas nécéssairement le franchissement de l'équilibre $i_{VII}sl_1$ mais certifie au moins que la phase liquide aqueuse est saturée en $CO_2$ (et éventuellement que la phase aqueuse a complètement cristallisé). À ce détail près, le diagramme présenté en figure 4.16 est une construction logique au regard des contraintes expérimentales prises en compte.

Suivant ces raisonnements, la position des points (étoiles blanches) implique au minimum une baisse du point de fusion de la glace $H_2O$ VI en présence de $CO_2$ (équilibre $i_{VI}sl_1$) de 40 K à 1.5 GPa. Au moment de cette publication, aucune donnée sur cet équilibre n'était disponible dans la littérature pour comparaison ; à l'heure actuelle toutefois, ces valeurs contrastent très fortement avec celles beaucoup plus modestes issues de nos expériences et de l'étude de Qin *et al.* (2010) (Bollengier *et al.*, 2013). À cette même pression, nos résultats illustrent à saturation une baisse du point de fusion d'environ 5 K pour une solubilité du $CO_2$ inférieure à 8 % molaires (l'étude de Qin *et al.* (2010) permet de contraindre cette composition limite à 5 % molaires). En ne considérant de ces données récentes que ces seules valeurs de composition, la baisse du point de fusion de la glace $H_2O$ VI suggérée par Manakov *et al.* (2009) ferait du $CO_2$ un antigel au moins trois fois plus efficace que l'ammoniac.

De même que pour la critique des données de dissociation, nous n'avons pas à ce jour d'explication définitive concernant le désaccord entre nos données et celles de Manakov *et al.* (2009). Cependant, il convient de rappeler que les protocoles qui furent suivis dans ces deux études sont très différents. Notamment, nos expériences ont consisté en une observation directe de l'équilibre entre des cristaux de glace $H_2O$ VI, des cristaux de $CO_2$ et une phase fluide aqueuse, offrant ainsi une contrainte directe de l'équilibre mis en jeu. Également, nos travaux ont contraint la courbe de fusion de la glace grâce à plus d'une trentaine de points acquis au cours de plusieurs expériences indépendantes. Ici encore, l'hypothèse de la métastabilité soulevée par l'examinateur ne semble pas en mesure d'expliquer la disparité entre les résultats des deux études. À ces très hautes pressions, il apparaît improbable que le $CO_2$ soit resté présent sous forme fluide (n'apparaissant pas aux rayons X) durant l'expérience de Manakov *et al.* (2009). Concernant $H_2O$, bien qu'il soit possible d'observer des liquides aqueux métastables plusieurs dizaines de K sous leur température de fusion, ceci n'est possible que tant qu'aucun cristal de la glace favorisée à la pression considérée n'est présent dans l'échantillon. Manakov *et al.* (2009) ayant détecté les glaces $H_2O$ VI et VII sur tous leurs diffractogrammes, la présence supposée du fluide aqueux, si nos résultats sont exacts, est également à écarter.

La construction du diagramme de la figure 4.16 (page 196) reposant exclusivement sur la détection (ou l'absence de détection) de la glace de $CO_2$, un biais d'échantillonnage pourrait être à l'origine d'une interprétation erronée. Les installations de rayonnement synchrotron permettent des analyses à des résolutions spatiales de l'ordre de quelques microns. Ceci représente une section très réduite par rapport aux échantillons de quelques centaines de microns des cellules à enclumes de dia-

mant. La cristallisation d'échantillons présentant des phases immiscibles ne pouvant être spatialement homogène, il est possible que les trois analyses jusqu'à 2.2 GPa aient échantillonné des régions dépourvues de glace de $CO_2$. Cependant, en l'absence de détails sur l'échantillon analysé, l'appareillage utilisé et le protocole suivi, cette explication ne peut dépasser le stade de l'hypothèse.

### Diagrammes isobares

Manakov *et al.* (2009) proposent pour la première fois à notre connaissance des diagrammes isobares impliquant une phase clathrate à 0.1 GPa et au-delà (figure 4.17, page 198). Les auteurs n'indiquent pas si ces diagrammes résultent de modélisations et/ou de données expérimentales (et, le cas échéant, d'où sont issues ces données). Comme principale nouveauté, ces diagrammes illustrent les équilibres définissant le domaine de solution solide du clathrate sI de $CO_2$. Il est supposé que ces diagrammes ont été établis grâce aux publications de Huo *et al.* (2002, 2003) par lesquelles ce domaine de solution solide a été introduit à la communauté. Lors de nos travaux, aucune donnée expérimentale contraignant les équilibres définissant ce domaine n'a été trouvée. La dernière version du modèle CSMGem proposé par Sloan et Koh (2008) n'est adaptée qu'à des pressions inférieures ou égales à 0.1 GPa (dans leur étude, Huo *et al.* (2003) comparent des données expérimentales aux résultats d'une précédente version de CSMGem à 30 MPa seulement). En conséquence,

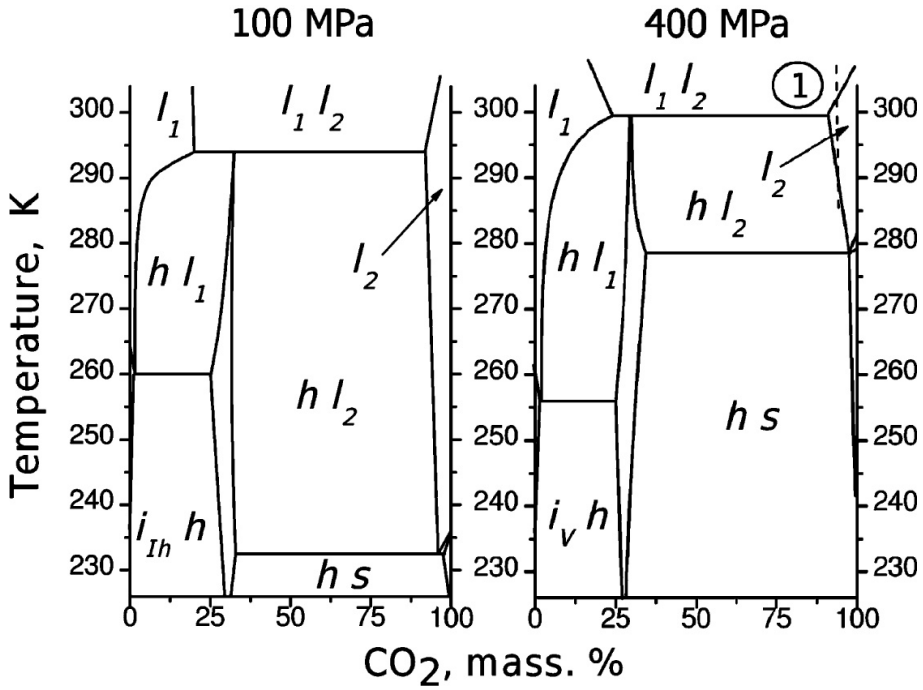



**Figure 4.17** – Figure 6 de Manakov *et al.* (2009). Projections X-T du système $H_2O - CO_2$. Notations : h - clathrate sI de $CO_2$ ; $i_{Ih}$ - glace $H_2O$ Ih ; s - glace I de $CO_2$ ; $l_1$ - liquide riche en $H_2O$ ; $l_2$ - liquide riche en $CO_2$. Sur chaque diagramme, le domaine étroit sans label, aux compositions proches de 25 % en masse de $CO_2$, est la région T-X de solution solide ou le clathrate sI, de composition variable, est la seule phase du système.

il est supposé que les diagrammes isobares proposés par Manakov *et al.* (2009) n'ont pour vocation que d'apporter une définition qualitative, et non quantitative, de ce domaine de solution solide.

L'extension de ce domaine dans la figure 4.17 est probablement exagérée. Les expériences de dissociation d'hydrates synthétisés à des pressions inférieures ou égales à 20 MPa suggèrent, en accord avec l'approche thermodynamique mise en place durant cette thèse, que le taux de remplissage du clathrate sI de $CO_2$ à sa température de dissociation doit être très proche de 1 à ces pressions. Aucun indice ne supporte aujourd'hui le remplissage multiple des grandes cavités de l'hydrate (extension du domaine à droite de la composition de dissociation). En accord avec les études de Huo *et al.* (2002, 2003), ces diagrammes donnent cependant une définition thermodynamique crédible du domaine de solution solide méritant d'être considérée.

# Chapitre 5

# Le système $H_2O$ – $MgSO_4$

Le chapitre 5 présente les premiers résultats expérimentaux obtenus dans le système binaire $H_2O - MgSO_4$ durant la troisième année de la thèse. La section 5.1 expose le cadre de l'étude à travers un aperçu général de l'espace P-T-X du système binaire, une définition des objectifs poursuivis lors des volets expérimentaux, et un résumé des données disponibles sur ces points au commencement de la thèse. La méthode spectroscopique semi-quantitative développée pour contraindre le paramètre composition lors des explorations en pression et température avec la cellule à enclumes de saphir est présentée en section 5.2.

## 5.1 Cadre de l'étude

### 5.1.1 Aperçu du système $H_2O$ – $MgSO_4$

Le système $H_2O - MgSO_4$ se caractérise par l'existence de nombreux hydrates stœchiométriques couvrant une large gamme de compositions. L'article de Steiger *et al.* (2011) offre une revue des phases observées dans ce système jusqu'à cette date récente. À ce jour, au moins onze hydrates de sulfate de magnésium de formule générale $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (avec $1 \leq n \leq 11$, abrégés MS1 à MS11) ont été identifiés :

- le monohydrate kiesérite $MgSO_4 \cdot H_2O$, phase la plus faiblement hydratée connue dans le système à ce jour ;
- l'hydrate $MgSO_4 \cdot 1.25H_2O$, identifié depuis plus d'un siècle, est cependant encore mal connu (Grindrod *et al.*, 2010) ; Wang *et al.* (2009) ont reporté l'existence d'un second polymorphe monohydraté $MgSO_4 \cdot H_2O$ stable à plus basse hygrométrie que la kiesérite, mais les résultats des expériences de déshydratation menées par ces auteurs et les diffractogrammes de rayons X de se second monohydrate correspondent cependant à l'hydrate $MgSO_4 \cdot 1.25H_2O$ (Steiger *et al.*, 2011) ;
- le dihydrate sandérite $MgSO_4 \cdot 2H_2O$ ;
- l'hydrate $MgSO_4 \cdot 2.5H_2O$, jusqu'à récemment supposé de stœchiométrie $2.4H_2O$ (Ma *et al.*, 2009) ;
- le trihydrate $MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ;

- le tétrahydrate starkeyite $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ;
- un second polymorphe $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, la cranswickite (Peterson, 2011) ;
- la pentahydrite $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ ;
- l'hexahydrite $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ;
- l'heptahydrate epsomite $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;
- l'undécahydrate méridianiite $MgSO_4 \cdot 11H_2O$, précédemment connu de façon informelle sous le nom de sel de Fritzsche depuis le XIX$^e$ siècle en l'honneur de son découvreur (Fritzsche, 1837). La stœchiométrie de cet hydrate longtemps considérée $12H_2O$ n'a été précisée que relativement récemment (Peterson et Wang, 2006 ; Genceli *et al.*, 2007 ; Peterson *et al.*, 2007).

L'ensemble de ces phases rencontrées à pression ambiante témoigne de la nature complexe du système $H_2O - MgSO_4$. D'une façon générale, les hydrates supérieurs ($n$ élevé) sont rencontrés aux plus basses températures et aux plus faibles concentrations en $MgSO_4$. Les domaines de stabilité en température et composition des principaux hydrates rencontrés sur Terre et attendus sur Mars et connaissant un équilibre avec la phase liquide (MS1, MS7, MS11) sont connus à basse pression. Ces phases mises à part, la stabilité des hydrates inférieurs ($n \leq 5$ et plus particulièrement $n \leq 3$, à l'exception de la kiesérite) en fonction des seules variables température et hygrométrie reste l'objet de désaccords et le sujet d'études expérimentales et thermodynamiques récentes (Steiger *et al.*, 2011). Les transitions encore mal comprises entre ces hydrates et la découverte récente du nouveau polymorphe tétrahydraté illustrent la caractérisation encore incomplète de ce système et la nécessité d'y poursuivre des travaux expérimentaux.

Les équilibres entre la solution de $MgSO_4$ et les quelques hydrates concernés sont peut-être les éléments les mieux contraints à ce jour. À pression ambiante, la détermination des points eutectique (E) et péritectiques (P) et la connaissance de la stœchiométrie des hydrates permet d'établir le diagramme de phase du système dans le domaine de composition d'existence de la phase liquide. La figure 5.1 page 203 présente ainsi les domaines de stabilité des hydrates MS1, MS6, MS7 et MS11 rencontrés à l'équilibre avec une solution de sulfate de magnésium (d'après Chou et Seal, 2007). Comme pour l'étude du système $H_2O - CO_2$, l'intervalle de compositions permettant l'existence du liquide aux températures attendues dans les grands satellites de glace simplifie l'approche du système $H_2O - MgSO_4$, limitant les hydrates attendus à la meridianiite et à l'espomite (domaine grisé).

À plus haute pression ($0 - 0.6$ GPa), la température du point péritectique $P_1$ semble évoluer plus lentement que la température de fusion des glaces d'eau, et donc que la température de l'eutectique pour des salinités comparables (Grasset *et al.*, 2001). En conséquence, l'étendue en température du domaine "MS11 + liquide" augmente avec la pression dans le domaine de la glace $H_2O$ Ih puis diminue au-delà de 0.2 GPa dans le domaine d'existence des glaces de haute pression. Lors de l'étude de Grasset *et al.* (2001), des points expérimentaux obtenus à 0.8 GPa (non reportés) suggèrent qu'en raison de cette tendance l'eutectique stable du système n'implique plus l'hydrate MS11 mais plutôt l'hydrate MS7 au-delà de 0.7 GPa. Ce point mis à part, la topologie générale du diagramme de phase reste la même entre 0 et 1 GPa.

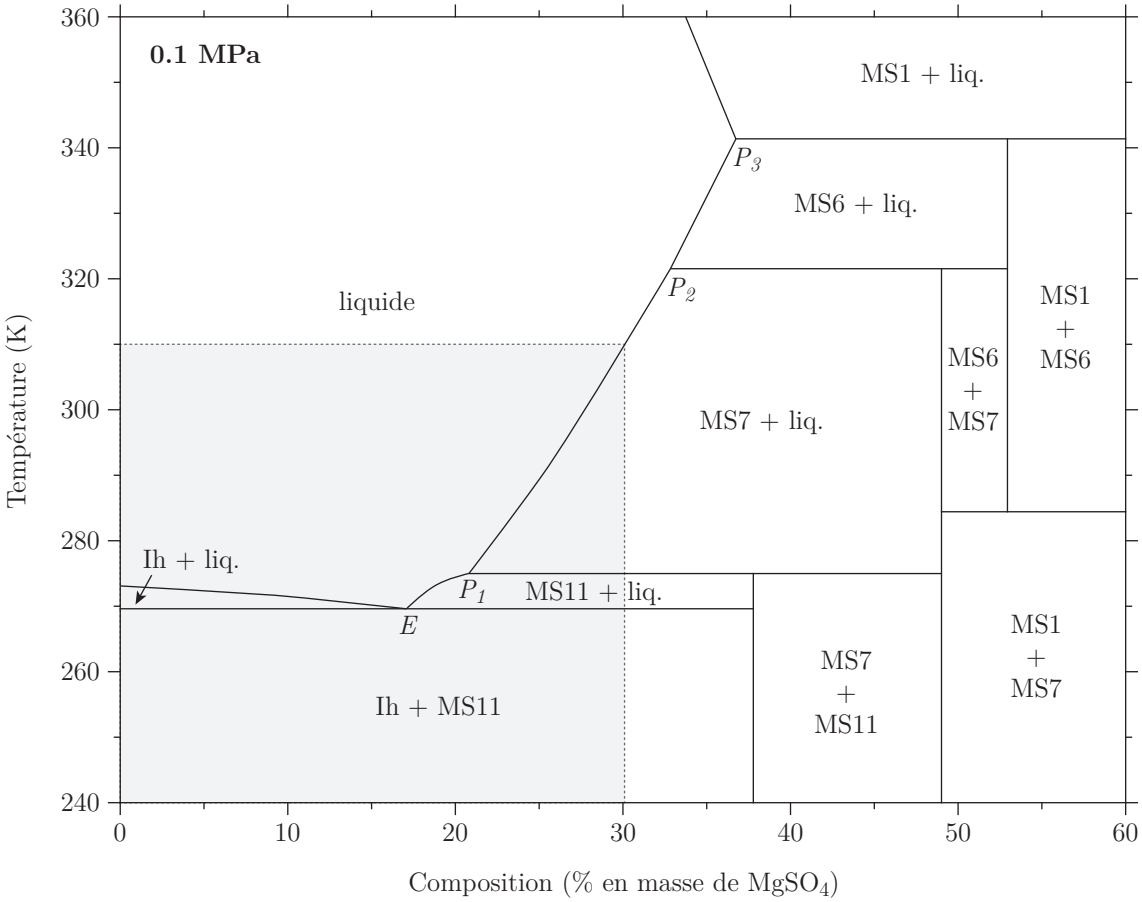



**Figure 5.1** – Diagramme de phase composition-température du système $H_2O - MgSO_4$ à 0.1 MPa (d'après Chou et Seal, 2007). À pression ambiante, les hydrates présentant un équilibre avec la solution aqueuse sont la kiesérite MS1, l'hexahydrite MS6, l'epsomite MS7 et la meridianiite MS11. Aux conditions attendues dans les grands satellites, seules les stabilités des hydrates MS7 et MS11 nécessitent d'être explorées (domaine gris). Ces conditions rendent importantes les définitions de l'eutectique (E) et du premier point péritectique ($P_1$). Les données disponibles sont compatibles avec une stabilité de ces deux hydrates dans la gamme de pressions du GPa.

Si les propriétés des hydrates MS7 et MS11 ont été l'objet de nombreuses études à pression ambiante, leur stabilité en pression n'a encore été que partiellement explorée. Pour éclairer le cas de l'epsomite, Gromnitskaya *et al.* (2010, 2013) complètent une revue exhaustive des indices disponibles des études précédentes avec de nouvelles expériences de propagation d'ultrasons et de diffusion de neutrons. Les résultats de ces auteurs ont mis en évidence la formation de quatre nouveaux hydrates de $MgSO_4$ entre 1.4 et 2.7 GPa lors de compressions entre 77 et 295 K (Gromnitskaya *et al.*, 2013). Bien que les transitions entre ces hydrates ait été observées de façon reproductible à 0.1 GPa près au cours de plusieurs expériences, ces observations sont probablement sujettes à des problèmes de métastabilité comme le soulignent les auteurs (transitions ne reflétant pas les équilibres thermodynamiques mais la cinétique du système sous pression ; transitions observées sur des périodes supérieures à 1 h) et comme le suggèrent les importants effets d'hystérèse ($\sim$ 1 GPa) mis en évidence lors des trajets en décompression dans la seconde partie des expériences. Ce point de l'étude de Gromnitskaya *et al.* (2013) illustre ici encore la difficulté de déterminer

précisément les équilibres entre des phases solides à haute pression et relativement basse température. En dépit de ces problèmes, cette étude semble écarter toute instabilité de l'espomite à des pressions inférieures à 1 GPa sur la gamme de températures explorée. Aucune étude comparable ne semble à ce jour avoir été publiée pour la méridianiite. De premières expériences menées par Fortes *et al.* (2008, 2009) disponibles à ce jour uniquement sous la forme de rapports expérimentaux préliminaires ont mis en évidence une transition de la méridianiite vers un hydrate inférieur (indéterminé) vers 1 GPa. Ces rapports succints ne permettent toutefois pas encore de juger de la pertinence réelle de cette pression (problèmes de métastabilité).

### 5.1.2 Objectifs

De façon analogue aux objectifs établis pour le système $H_2O - CO_2$, la compréhension des équilibres dans le système $H_2O - MgSO_4$ nécessite la définition du comportement de la solution aqueuse en équilibre avec les phases solides et la définition des domaines de stabilité des phases solides rencontrées (glaces et hydrates). Les conditions de pression, température et composition attendues dans les grands satellites de glace restreignent l'étude de ce système aux équilibres mettant en jeu d'une part la solution aqueuse de sulfate de magnésium et d'autre part les glaces d'eau et les hydrates MS7 et MS11 (figure 5.1, page 203).

Contrairement à l'étude du système $H_2O - CO_2$ couvrant la question de la stabilité et de la composition des hydrates dans le cadre plus large du comportement des hydrosphères des satellites, l'étude du système $H_2O - MgSO_4$ fut dédiée dès l'origine au seul comportement de la phase aqueuse (chapitre 1). L'objectif final de cette étude est ainsi d'apporter le jeu de données nécessaire à l'établissement d'un modèle thermodynamique à même de reproduire les équilibres liquide − glace dans le système binaire. Contrairement au système $H_2O - CO_2$, le chargement dans les cellules à enclumes de solutions aqueuses de compositions précisément connues est possible : dans ces conditions, l'exploration expérimentale des liquidus des glaces d'eau est envisageable. En plus de ces données nécessaires pour traduire le comportement de la solution aqueuse, la solubilité du $MgSO_4$ dans les glaces d'eau doit être abordée afin de permettre une interprétation en activité des données "composition-baisse du point de fusion" acquises aux liquidus. La question de la stabilité gravitaire des océans soulevée par l'effet majeur du $MgSO_4$ sur la densité des solutions aqueuses nécessite enfin une bonne compréhension des effets de la pression, de la température et de la composition sur la densité des solutions $H_2O - MgSO_4$.

En résumé, les informations recherchées dans le système $H_2O - MgSO_4$ couvrent (a) les liquidus des glaces d'eau (relation activité-composition) jusqu'à l'eutectique du système, (b) la solubilité du $MgSO_4$ dans les glaces d'eau et (c) la densité des solutions aqueuses de sulfate de magnésium. L'étude du système $H_2O - MgSO_4$ présentée dans ce chapitre est à ce jour incomplète. Les données nécessaires à l'établissement du modèle thermodynamique n'ont pas encore été acquises. Après une revue bibliographique des points (a), (b) et (c), la seconde partie de ce chapitre expose la méthode développée pour permettre l'acquisition de cette base de données.

### 5.1.3 Apports de la littérature

#### Liquidus des glaces d'eau et composition eutectique

Les travaux de Hogenboom *et al.* (1991, 1993, 1995), à la suite des diagrammes de phase établis à 0.1 MPa par Kargel (1991), s'établissent comme la première série d'expériences destinée à contraindre les équilibres liquide − solide du système $H_2O - MgSO_4$ sous pression. Hogenboom *et al.* ont conduit une série d'expériences destinée à déterminer les coordonnées pression-température des équilibres solide − liquide dans le système binaire de 0 à 0.4 GPa, entre 230 et 300 K, pour trois solutions à 15.3, 17.0 et 22.0 % en masse de $MgSO_4$. Le système expérimental développé par les auteurs consiste en un autoclave contenant l'échantillon relié par un conduit à deux jauges de mesure de pression et à un réservoir de mercure permettant le contrôle de la pression. Le déplacement d'un aimant situé à l'interface liquide − liquide entre le mercure et la solution aqueuse est traduit en signal électrique par un transducteur, permettant ainsi de connaître les variations de volume au cours des expériences (Hogenboom *et al.*, 1995). Pour cette raison, l'ensemble des données obtenues par les auteurs ont été dérivées de profils "volume spécifique / température" en condition proche isobare.

Si l'appareillage et la méthode développés par ces auteurs ont effectivement permis un suivi remarquablement précis (à quelques MPa et quelques dixièmes de K près) des solidus des glaces d'eau (ou "températures eutectiques") entre 0 et 0.4 GPa, il n'est pas certain dans quelle mesure les données obtenues ont été (ou auraient pu être) utilisées pour contraindre l'évolution de la *composition* eutectique avec la pression. Dans le cadre d'une fusion non congruente, des profils de volume tels que ceux obtenus par ces auteurs exploités avec une connaissance des volumes spécifiques des phases mises en jeu devraient pouvoir permettre d'estimer le taux de cristallisation dans l'échantillon et donc de calculer la composition de la phase fluide (en particulier à l'eutectique). Une telle démarche n'est cependant pas rapportée dans l'article de Hogenboom *et al.* (1995). De façon plus approximative, l'évolution de la composition eutectique de 17 % en masse à 0.1 MPa (Kargel, 1991) à environ $\sim$ 14 % en masse vers 0.4 GPa telle que rapportée par Hogenboom *et al.* (1995) a pu être approximée sans calcul précis par la détermination du liquidus suivi (glace d'eau ou hydrate de $MgSO_4$) lors de l'augmentation de température à partir de l'eutectique durant l'étude de l'échantillon de plus faible composition (15.3 % en masse). Cette information mise à part, les données concernant les équilibres communiquées dans l'article consistent en un suivi régulier des solidus des glaces $H_2O$ Ih (entre 0 et 0.2 GPa) et III (entre 0.25 et 0.38 GPa). Les résultats sur le solidus de la glace $H_2O$ Ih seront confirmés ultérieurement par une étude préliminaire de Dougherty, Hogenboom et Kargel (2007). En résumé, les données de Hogenboom *et al.* (1995) et Dougherty *et al.* (2007) :

- mettent en évidence une baisse du point de fusion de la glace $H_2O$ Ih relativement constante d'environ 3 à 4 K entre 0 et 0.2 GPa, puis croissante jusqu'à environ 5 K vers 0.35 GPa dans le domaine de la glace $H_2O$ III ;
- suggèrent une baisse du point de fusion de la glace d'eau de 9 K vers 0.39 GPa ;

- suggèrent une diminution approximative de la composition eutectique de 17 % en masse de $MgSO_4$ à pression ambiante à environ 14 % en masse vers 0.4 GPa.

L'exploration de ce système fut brièvement poursuivie par les études de Grasset *et al.* (2000b, 2001). Pour ces nouvelles expériences menées avec la cellule à enclumes de saphir utilisée lors des présents travaux (voir chapitre 2), le suivi optique et spectroscopique de l'échantillon permit une caractérisation directe des équilibres liquide − glace − hydrate rencontrés sans toutefois offrir des informations de densité analogues à celles de Hogenboom *et al.* (1995). Ces expériences ont apporté de nouveaux points de données pression-température sur les solidus et liquidus des glaces d'eau et des hydrates de $MgSO_4$ entre 0 et 0.6 GPa et entre 250 et 300 K à partir de trois échantillons à 10, 13 et 25 % en masse de $MgSO_4$. En raison de la nature non congruente de la fusion des glaces d'eau et des hydrates observés, et en l'absence de démarche quantitative au cours des expériences, celles-ci n'ont pas permis de suivre l'évolution de la composition eutectique en fonction de la pression. La structure générale des diagrammes de phase du système (et par conséquent une approximation des compositions eutectiques) a été contrainte par quelques points pression-température-composition des liquidus (glaces d'eau ou hydrates) obtenus lors des fusions complètes des échantillons ; cette approche est détaillée ci-après dans la section 5.2 exposant la méthode semi-quantitative développée au cours de la thèse. En résumé, les diagrammes de phase établis par Grasset *et al.* (2001) à l'aide de leurs propres données et de celles de Hogenboom *et al.* (1995) :

- confirment la baisse du point de fusion de la glace $H_2O$ Ih d'environ 3 à 4 K entre 0 et 0.2 GPa ;
- suggèrent une diminution de la composition eutectique à 12 % en masse de $MgSO_4$ vers 0.2 GPa et confirment l'estimation de composition d'environ 14 à 15 % en masse de $MgSO_4$ vers 0.4 GPa (établissant ainsi l'existence d'un minimum de solubilité du $MgSO_4$ à 0.2 GPa) ;
- suggèrent une diminution importante mais relativement constante du point de fusion de la glace $H_2O$ V de 9 K à 0.4 GPa (composition eutectique de $14 \sim 15$ % en masse) et de 10 K à 0.6 GPa (composition eutectique de $15 \sim 16$ % en masse).

La dernière étude en date s'étant intéressée aux équilibres de phase dans le système $H_2O - MgSO_4$ est celle de Nakamura et Ohtani (2011). Nakamura et Ohtani ont mené une série d'expériences en cellule à enclumes de diamant de 1 à 4.5 GPa et entre 298 et 500 K sur plus d'une dizaine d'échantillons de compositions comprises entre 0 et 27 % en masse de $MgSO_4$. Avec une instrumentation et une approche similaires à l'étude de Grasset *et al.* (2001), les nouvelles données acquises par Nakamura et Ohtani consistent également en une série de points pression-température destinée à contraindre les champs de stabilité des phases dans le système, sans possibilité d'un suivi directe de la composition de la phase liquide en présence de cristaux. Cependant, au contraire des études précédentes, Nakamura et Ohtani (2011) n'ont pas construit leurs diagrammes de phase avec des points des différents équilibres impliqués (e.g. les liquidus) mais à l'aide d'observations d'une phase (e.g. échantillon liquide) ou d'assemblages de phases (e.g. glace $H_2O$ VII + MS7) à des conditions de pression et température données. Les auteurs ont ainsi construit des diagrammes isoplèthes (à composition constante) en reportant, dans un système de composition

donnée (i.e. la composition globale de l'échantillon chargé dans la cellule), la phase ou l'assemblage de phases rencontré(e) à des conditions de pression et température variables. Cette approche est intéressante car elle permet de retrouver indirectement les transitions de phase comme les limites séparant les régions de stabilité des phases ou des assemblages de phases. Cette démarche offre l'avantage de contourner le problème posé par la méconnaissance de la composition de la solution en présence des phases solides. En contrepartie toutefois, cette approche nécessite un quadrillage détaillé de points P-T afin de pouvoir placer précisément les équilibres. À titre d'exemple, les quelques 150 $\sim$ 200 points expérimentaux reportés par Nakamura et Ohtani (2011) entre 1.5 et 4 GPa et de 300 à 400 K pour cinq échantillons de compositions distinctes entre 10 et 20 % en masse de $MgSO_4$ ne permettent qu'un placement approximatif des équilibres attendus à ces conditions. Ce point mis à part, un danger majeur de cette approche est une sensibilité beaucoup plus grande aux problèmes de métastabilité rencontrés couramment lors de l'observation d'une phase mais beaucoup plus réduits lors de l'observation directe d'un équilibre. À l'aide de leurs données P-T-phase(s), Nakamura et Ohtani (2011) ont pu reconstruire des diagrammes isothermes et isoplèthes du système $H_2O - MgSO_4$ amenant aux conclusions suivantes :

- à l'eutectique, la diminution du point de fusion de la glace $H_2O$ VI serait d'environ 50 K vers 2 GPa (température de fusion de 298 K) pour une teneur en $MgSO_4$ d'environ 14 % en masse ;
- à une pression proche de 2.1 GPa, pour une composition eutectique similaire de 13.5 % en masse, le point de fusion de la glace $H_2O$ VI serait abaissé de 30 K.

Le résumé de ces études illustre que l'exploration expérimentale du système $H_2O - MgSO_4$ est aujourd'hui incomplète : si les données de Hogenboom *et al.* (1995) et Grasset *et al.* (2001) proposent une description des solidus des glaces d'eau jusqu'à la composition eutectique entre 0 et 0.6 GPa et si l'étude de Nakamura et Ohtani prend le relais de cette description au-delà de 1.5 GPa, les données actuellement disponibles sur les liquidus sont presque inexistantes et aucune donnée n'a été publiée à ce jour sur l'intevalle de pression 0.6 $-$ 1.5 GPa nécessaire à la compréhension des hydrosphères des grands satellites. L'étude préliminaire de Grasset *et al.* (2001) offrant les seules contraintes disponibles entre 0.4 et 1.5 GPa n'a jamais fait l'objet d'une réelle publication et n'apporte en l'état qu'une contribution modeste à l'exploration du système, avec quatre points expérimentaux à 0.4 GPa et quatre autres à 0.6 GPa. L'incertitude en température sur ces points est donnée à $\pm$ 3 K par les auteurs, une valeur comparable à la baisse du point de fusion des glaces $H_2O$ Ih et III (3 à 5 K) relevée par Hogenboom *et al.* (1995). Si une telle précision sur la température est suffisante pour obtenir une première vue du système étudié, elle est en revanche insuffisante pour le décrire de façon précise.

Le bilan de ces trois études mérite également d'être nuancé. Les coordonnées des eutectiques (température et composition) fournies à différentes pressions par ces auteurs permettent d'observer l'évolution de l'effet du $MgSO_4$ en solution sur la courbe de fusion des glaces d'eau. Sur ce point, il est nécessaire de rappeler la faible solubilité du sulfate de magnésium en solution aqueuse. Si la masse moléculaire élevée du $MgSO_4$ (environ 120 g.mol$^{-1}$) par rapport à $H_2O$ (18 g.mol$^{-1}$) laisse apparaître

| $n_{H_2O}$ (mol) | $n_{MgSO_4}$ (mol) | Solubilité mol. $n_{soluté}$ / $n_{solution}$ (pourcents) | Solubilité mass. $m_{soluté}$ / $m_{solution}$ (pourcents) | Molalité $n_{soluté}$ / $m_{solvent}$ ($mol.kg^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 0.18 | 0.18 | 1.19 | **0.10** |
| 100 | 0.45 | 0.45 | 2.92 | **0.25** |
| 100 | 0.50 | **0.50** | 3.23 | 0.28 |
| 100 | 0.90 | 0.89 | 5.67 | **0.50** |
| 100 | 1.01 | **1.00** | 6.32 | 0.56 |
| 100 | 1.52 | **1.50** | 9.22 | 0.84 |
| 100 | 1.66 | 1.64 | **10.00** | 0.92 |
| 100 | 1.80 | 1.77 | 10.74 | **1.00** |
| 100 | 1.85 | 1.82 | **11.00** | 1.03 |
| 100 | 2.04 | **2.00** | **12.00** | 1.13 |
| 100 | 2.24 | 2.19 | **13.00** | 1.24 |
| 100 | 2.34 | 2.28 | **13.50** | 1.30 |
| 100 | 2.44 | 2.38 | **14.00** | 1.35 |
| 100 | 2.56 | **2.50** | 14.61 | 1.42 |
| 100 | 2.64 | 2.57 | **15.00** | 1.47 |
| 100 | 2.70 | 2.63 | 15.28 | **1.50** |
| 100 | 2.85 | 2.77 | **16.00** | 1.58 |
| 100 | 2.96 | 2.87 | **16.50** | 1.64 |
| 100 | 3.07 | 2.97 | **17.00** | 1.70 |
| 100 | 3.09 | **3.00** | 17.11 | 1.72 |
| 100 | 3.29 | 3.18 | **18.00** | 1.82 |
| 100 | 3.51 | 3.39 | **19.00** | 1.95 |
| 100 | 3.60 | 3.48 | 19.39 | **2.00** |
| 100 | 3.63 | **3.50** | 19.52 | 2.02 |
| 100 | 3.74 | 3.61 | **20.00** | 2.08 |
| 100 | 4.17 | **4.00** | 21.79 | 2.32 |
| 100 | 4.50 | 4.31 | 23.12 | **2.50** |
| 100 | 5.26 | **5.00** | 26.00 | 2.92 |
| 100 | 14.29 | **12.50** | 48.84 | 7.93 |

**Tableau 5.1** – Expression de la salinité de solutions aqueuses $H_2O$ – $MgSO_4$ selon différentes méthodes de calcul. La concentration molaire mentionnée dans ce chapitre vaut $n_{soluté}$ / $n_{solution}$, ou $n_{soluté}$ / ($n_{soluté}$ + $n_{solvant}$). Les concentrations en masse utilisées dans toutes les études à l'exception de celle de Vance et Brown (2013) valent $m_{soluté}$ / $m_{solution}$. La molalité utilisée par Vance et Brown (2013) vaut $n_{soluté}$ / $m_{solvent}$. Les concentrations molaires et massiques sont exprimées en pourcentages. Les valeurs repères pour chaque expression sont reportées en gras. Les valeurs rouges représentent la composition eutectique critique au-delà de laquelle le transit d'un océan à travers le toit de la couche de glace $H_2O$ VI d'un satellite devient possible (explication dans le texte).

une solubilité en masse importante, ces valeurs traduites en solubilité molaire sont beaucoup plus modestes. La composition eutectique du système de 17 % en masse à 1 bar correspond à une solubilité molaire de 2.97 % ; le minimum de solubilité de 12 % en masse suggéré à 0.2 GPa par Grasset *et al.* (2001) correspond à une solubilité molaire de 2.04 %. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 5.1 (page 208) résumant les équivalences des concentrations en $MgSO_4$ selon les différents modes de calcul rencontrés dans ce chapitre. La solubilité molaire du $MgSO_4$ dans l'eau est ainsi

légèrement inférieure à celle du $CO_2$ (Bollengier *et al.*, 2013), et nettement inférieure, par exemple, à celles du NaCl (Journaux *et al.*, 2013) ou de l'ammoniac (Choukroun *et al.*, 2010). D'un point de vue thermodynamique, les concentrations molaires des impuretés dans la phase liquide (ou, inversement, les concentrations molaires en eau dans la solution) sont directement liées à l'activité et au potentiel chimique de l'eau dans la solution (voir le chapitre 3 pour un développement théorique des équations et le chapitre 4 pour une application dans le système $H_2O - CO_2$). Ainsi, l'effet du $MgSO_4$ (par mole) sur le comportement de la solution aqueuse peut directement être comparé à celui d'autres molécules ou au cas idéal.

La figure 5.2, page 210, illustre l'évolution en fonction de la pression de l'effet d'une mole de $MgSO_4$ sur la baisse du point de fusion des glaces aux différents points eutectiques contraints dans les études décrites précédemment (losanges). Pour comparaison, l'effet de l'ammoniac est donné sur toute cette gamme de pression (zone grise) d'après le modèle thermodynamique de Choukroun et Grasset (2010). À basse concentration ($\leq$ 10 % molaires, limite inférieure de la zone grise), l'ammoniac à un effet semblable aux premiers pourcents molaires de $CO_2$ et, d'une façon plus générale, à l'effet d'un contaminant quelconque dans une solution au comportement idéal (environ $1 \sim 1.5$ K.mol$^{-1}$, Bollengier *et al.*, 2013). À haute concentration ($\sim$ 30 % molaires, limite supérieure de la zone grise), l'ammoniac est un antigel notoire (environ $3 \sim 3.5$ K.mol$^{-1}$) et le contaminant historique évoqué pour expliquer la persistance jusqu'à nos jours d'océans sous les surfaces des lunes de glace. Pour prendre l'exemple d'un autre système eau $-$ sel, les résultats de Journaux *et al.* (2013) vers $1 \sim 1.5$ GPa (courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI) ont montré un effet antigel du NaCl d'environ 3 à 4 K.mol$^{-1}$ pour des concentrations entre 1.7 et 6.7 % molaires. À concentration fixe, l'effet de l'ammoniac ou d'un contaminant quelconque dans le cas idéal est à peu près constant le long des courbes de fusion des glaces d'eau sur toute la gamme de pression représentée. L'effet du $MgSO_4$ suggéré par Hogenboom *et al.* (1995) et Grasset *et al.* (2001) jusqu'à 0.35 GPa est proche du cas idéal ou de celui observé dans d'autres systèmes irréguliers à faible concentration, comme doit être attendu pour toute solution faiblement concentrée (loi de Raoult). À 0.4 et 0.6 GPa, les diagrammes de phase de Hogenboom *et al.* (1995) et Grasset *et al.* (2001) suggèrent un effet antigel du $MgSO_4$ deux à trois fois supérieur à celui observé jusqu'à 0.35 GPa. À l'inverse, cette évolution brutale tranche avec le comportement des solutions aqueuses observé ou attendu pour des concentrations molaires toujours modestes (composition eutectique $< 3$ % molaires) ; le "saut" observé et son amplitude sont en contradiction avec le comportement beaucoup plus constant observé entre 0 et 2 GPa avec l'ammoniac ou dans le cas idéal. Enfin, les diagrammes proposés par Nakamura et Ohtani impliquent des valeurs surprenantes suggérant à 2.0 GPa un effet du $MgSO_4$ un ordre de grandeur supérieur à celui du $NH_3$ et une variation de cet effet de 40 % entre 2.0 et 2.1 GPa.

La diminution brutale de l'activité de $H_2O$ dans la solution aqueuse suggérée par les diagrammes de phase de Hogenboom *et al.* (1995) et Grasset *et al.* (2001) à 0.4 GPa semble être l'héritage d'une erreur d'interprétation de la première étude. Si le $MgSO_4$ n'est pas incorporé de façon notable dans les glaces d'eau, les équilibres glace $-$ glace dans le système binaire $H_2O - MgSO_4$ sont identiques à ceux connus

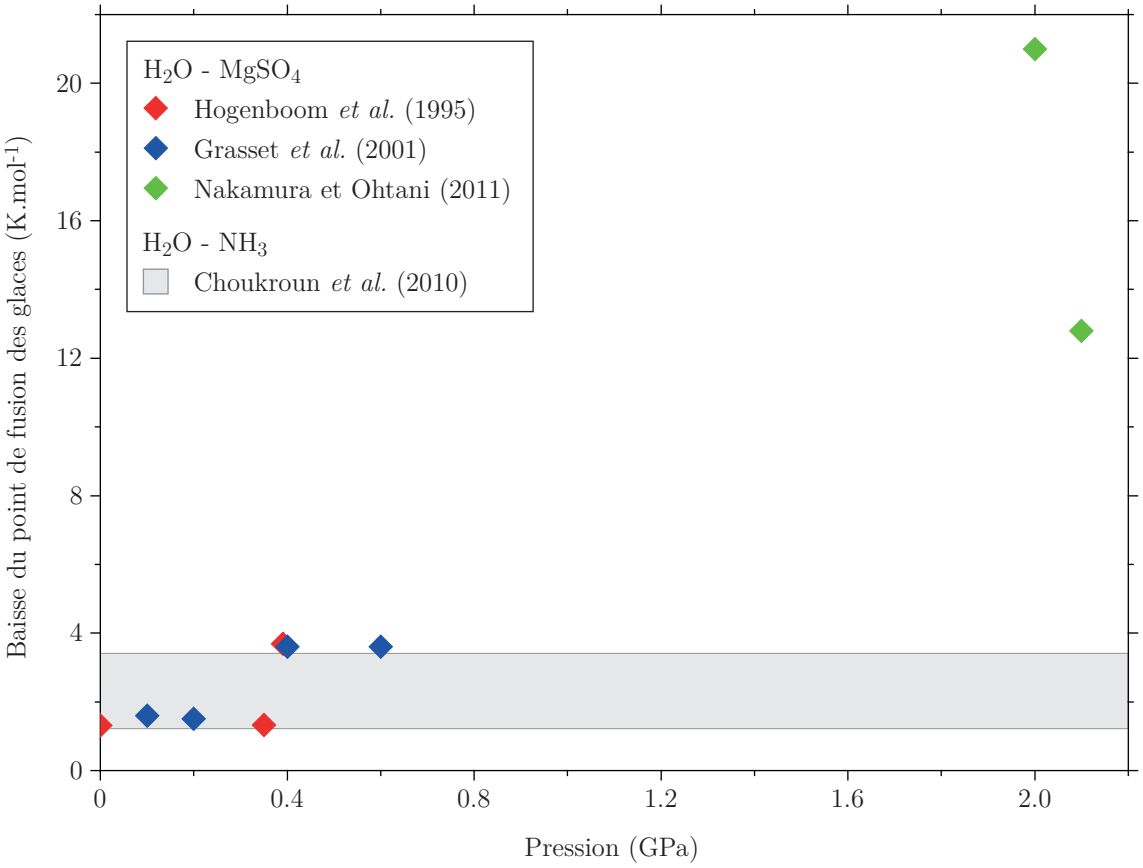



**Figure 5.2** – Effet de la présence de $MgSO_4$ en solution aqueuse sur la baisse du point de fusion des glaces d'eau. L'effet est calculé par mole de $MgSO_4$ aux points eutectiques proposés par Hogenboom *et al.* (1995), Grasset *et al.* (2001) et Nakamura et Ohtani (2011). L'effet du $MgSO_4$ est comparé à celui de $NH_3$ à différentes concentrations (zone grise) d'après Choukroun et Grasset (2010). L'ampleur de la zone grise traduit l'évolution de l'effet de l'ammoniac dans des solutions de plus en plus concentrées ; pour une concentration donnée, cet effet est au premier ordre constant sur toute la gamme de pressions considérée dans la figure. La limite inférieure de la zone grise ($1 \sim 1.5$ K.mol$^{-1}$) correspond à l'effet de l'ammoniac à faible concentration dans la solution aqueuse ($\leq 10$ % molaires) et est comparable à l'effet du $CO_2$ ou au comportement d'une solution idéale (Bollengier *et al.*, 2013). La limite supérieure de la zone grise ($3 \sim 3.5$ K.mol$^{-1}$) correspond à l'effet de l'ammoniac dans les solutions les plus concentrées ($\sim 30$ % molaires).

dans le système unaire. Les transitions Ih – III et III – V, essentiellement indépendantes de la température, doivent alors être attendues à la même pression dans les deux systèmes (transitions à 0.21 et 0.35 GPa, respectivement). En accord avec cette hypothèse, Hogenboom *et al.* (1995) décrivent dans le système $H_2O - MgSO_4$ une inflexion dans l'évolution de la température eutectique à 0.21 GPa correspondant à la transition entre les glaces Ih et III. Cependant, les mêmes auteurs n'observent pas une telle inflexion à 0.35 GPa. Pour cette raison, il semble probable que le solidus observé par Hogenboom *et al.* (1995) entre 0.35 et 0.39 GPa ne soit pas celui de la glace V mais celui de la glace III métastable : lors des expériences menées pendant cette thèse, l'observation d'une phase de glace le long de sa courbe de fusion à des pressions au-delà de son domaine de stabilité fut courante. Cependant, pour construire leur diagramme à 0.39 GPa, les auteurs interprètent la baisse du point de

fusion observée par rapport au domaine de la glace V, le polymorphe stable à cette pression. Au-delà de 0.35 GPa, la température de fusion de la glace V augmente nettement plus rapidement que celle de la glace III, en conséquence de quoi la baisse du point de fusion interprétée par les auteurs à 0.39 GPa est deux fois plus importante pour la glace V qu'elle n'aurait dû l'être pour la glace III. Si cette correction est effectuée, les données de Hogenboom *et al.* (1995) à 0.39 GPa dans la figure 5.2 deviennent tout à fait comparables à celles observées entre 0 et 0.35 GPa. Le diagramme de Grasset *et al.* (2001) à 0.4 GPa basé sur les données de Hogenboom *et al.* (1995) présente la même erreur.

À l'inverse, la baisse du point de fusion de 50 K à 2.0 GPa suggérée par Nakamura et Ohtani (2011) ne peut être expliquée par l'observation de l'eutectique d'une phase de glace métastable. Une forte augmentation de la solubilité du $MgSO_4$ avec la pression ne semble pas non plus une hypothèse plausible : même en envisageant une activité pour le $MgSO_4$ similaire à celle du NaCl, une solubilité de 12.5 % molaires (49 % en masse) serait nécessaire pour expliquer l'effet observé. En prenant à l'inverse l'hypothèse d'une solubilité et d'un effet du $MgSO_4$ à haute pression comparable à ceux connus à basse pression, l'anomalie apparente de plusieurs dizaines de K peut être expliquée par la nature très métastable des liquides aqueux à basse température. En cellule à enclumes, le refroidissement des liquides aqueux ne permet pas l'observation de leur cristallisation à la température d'équilibre attendue ; les liquides ainsi refroidis gèlent plusieurs dizaines de K en dessous de cette température (liquide en surfusion). Ce phénomène fut observé systématiquement au cours des expériences menées durant la thèse (voir chapitres 2 et 4) et fut également rapporté dans le système $H_2O - MgSO_4$ (Hogenboom *et al.*, 1995 ; Grasset *et al.*, 2001). L'étude de Nakamura et Ohtani (2011) est la seule à présenter des diagrammes de phase construits à l'aide de points d'observation de phase(s) (i.e. présence de telle(s) phase(s) à des conditions P-T données) plutôt que de points directement acquis aux équilibres d'intérêt (i.e. croissance ou fusion réversible univariable en fonction de P ou T). En l'absence d'une description détaillée de leur protocole, cette seule approche rend incertains leurs résultats. Lors de l'exposé de leur protocole, Nakamura et Ohtani (2011) justifient avoir limité la durée de leurs expériences à quelques heures afin d'éviter la formation d'assemblages métastables dans leurs échantillons. Au contraire, de longs temps d'attente lors des expériences en cellules à enclumes sont nécessaires pour permettre une accommodation des modifications apportées en pression ou en température et pour favoriser la transition de phases éventuellement métastables vers les phases stables aux conditions explorées.

Une objection à la présente hypothèse pourrait venir du report par Nakamura et Ohtani (2011) de points "solide + liquide" (glace $H_2O$ + liquide, ou hydrate $MgSO_4$ + liquide). La cristallisation de liquides en surfusion se traduit souvent par un gel instantané et complet des échantillons. Dans ces conditions, l'observation par Nakamura et Ohtani de glace en présence d'un fluide aqueux exclurait une cristallisation métastable et impliquerait que les auteurs ont effectivement observé un équilibre stable dans le système. Les premières expériences menées à la fin de la thèse dans le système $H_2O - MgSO_4$ pourraient expliquer de telles observations. Au cours des expériences en cellule à enclumes de saphir, le refroidissement des solutions

$H_2O - MgSO_4$ était responsable d'une cristallisation en deux temps du liquide métastable. La figure 5.3, page 212, illustre deux de tels refroidissements (points A et B) menés sur des échantillons complètement liquides à partir de pressions inférieures à quelques dizaines de MPa. Au cours des phases de refroidissement, une première cristallisation brutale de l'échantillon fut observée une trentaine de degrés sous le point de fusion de la glace d'eau. Lors de cette étape, seule de la glace d'eau fut formée et une solution aqueuse riche en sel a subsisté. La poursuite du refroidissement a ensuite conduit à une seconde cristallisation brutale d'hydrates de $MgSO_4$. Il est ici important de constater que la seconde cristallisation fut instantanée, variable en température pour une même pression de départ, et qu'elle s'est produite à des températures notablement inférieures à celle à laquelle une solution de $MgSO_4$ devrait pouvoir être observée (solution en surfusion) : il existe donc des conditions

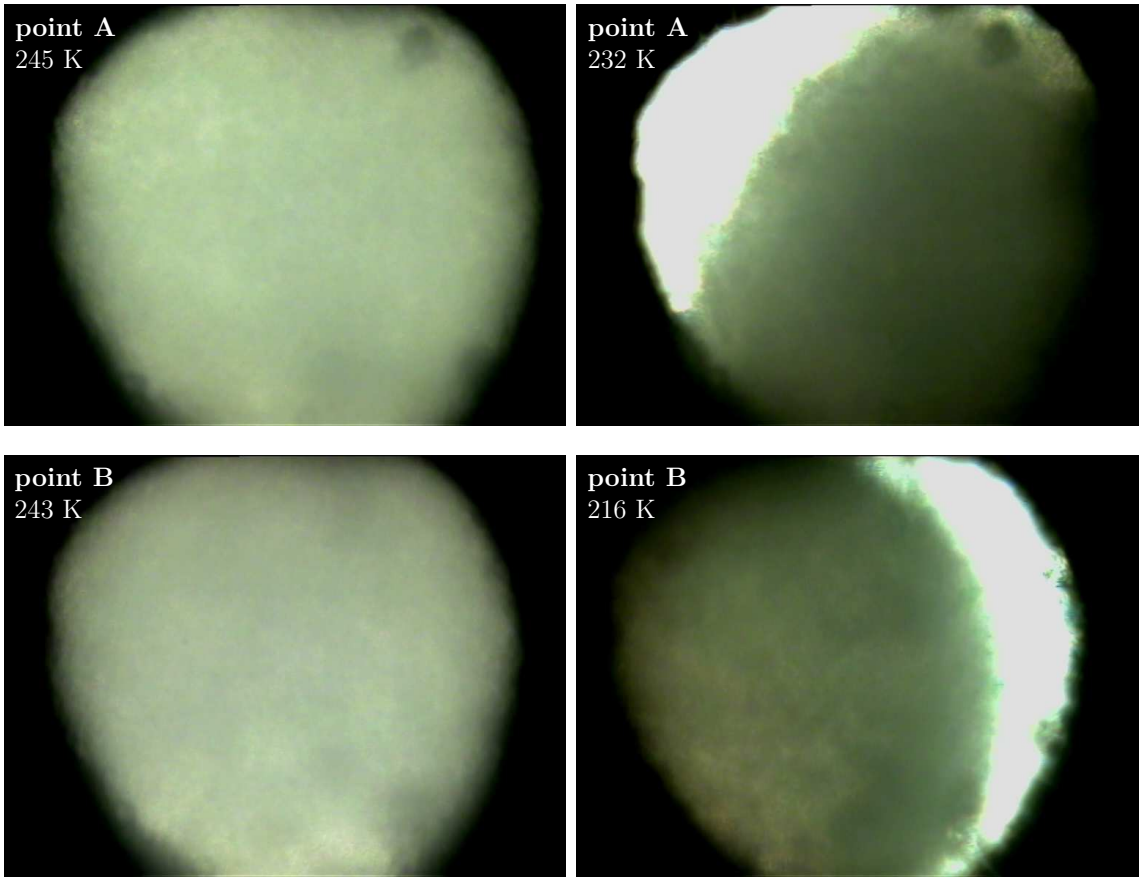



**Figure 5.3** – Cristallisation en deux temps lors du refroidissement d'une solution $H_2O - MgSO_4$ métastable. Au début de chacun des deux cycles A et B, l'échantillon était complètement liquide et la pression inférieure à quelques dizaines de MPa. Lors du refroidissement, une première cristallisation partielle du liquide métastable entraîne la formation de glace d'eau (vignettes de gauche), puis, lors de la poursuite du refroidissement, une seconde étape de cristallisation entraîne la formation d'hydrates de $MgSO_4$ (vignettes de droite). Les différences d'opacité entre le liquide et les glaces et entre les glaces et les hydrates permettent un repérage précis des deux phases de cristallisation (les températures données sont celles relevées au moment des cristallisations). Ces deux cycles ont été observés en cellule à enclumes de saphir (diamètre des échantillons : 600 microns) lors de l'expérience SaphH2OMGSO4-6.

auxquelles une phase de glace (stable ou métastable) peut être observée en coexistence avec un liquide métastable (saturé) sans que cela implique l'observation d'un véritable équilibre métastable (la solution aqueuse fut observée comme elle aurait pu l'être en l'absence de glace dans l'échantillon). Cette cristallisation en deux étapes ayant été observée de façon systématique lors des premières expériences menées, il est probable que Nakamura et Ohtani (2011) y aient été confrontés.

À la suite de cette critique bibliographique, l'état des connaissances dans le système $H_2O - MgSO_4$ peut être résumé comme suit :

- connaissance du solidus des glaces $H_2O$ Ih et III entre 0 et 0.35 GPa (Hogenboom *et al.*, 1995 ; Grasset *et al.*, 2001 ; Dougherty *et al.*, 2007) ;
- diminution de la composition eutectique de 17 % en masse à pression ambiante à une valeur comprise entre 10 et 13 % à 0.2 GPa (Grasset *et al.*, 2001) ;
- augmentation de la composition eutectique jusqu'à 14 % en masse vers 0.4 GPa (Hogenboom *et al.*, 1995 ; Grasset *et al.*, 2001) ; à 0.6 GPa, la composition eutectique est toujours égale ou supérieure à 13 % en masse.

Les données présentes ne permettent donc pas une détermination précise de la composition eutectique du système à 0.6 GPa, élément nécessaire pour contraindre la migration d'océans riches en sulfate de magnésium à travers les hydrosphères des grands satellites de glace (voir chapitres 1 et 6). La détermination de cette composition eutectique s'établit donc comme l'objectif prioritaire de nouvelles expériences. À quelques points expérimentaux près reportés par Grasset *et al.* (2001), lez liquidus des glaces d'eau reste inconnus. La détermination de ces liquidus s'avère donc nécessaire pour estimer la relation composition-activité des solutions aqueuses $H_2O - MgSO_4$ en fonction de la pression et de la température. Au-delà de 0.6 GPa, les données incertaines de Nakamura et Ohtani (2011) laisse ce système binaire encore inexploré. Une exploration de la gamme de pressions $0.6 - 1.5$ GPa est donc nécessaire pour comprendre le comportement du système dans les parties profondes des hydrosphères des grands satellites.

### Solubilité du $MgSO_4$ dans les glaces d'eau

Aucune expérience ne semble avoir été conduite pour déterminer la solubilité du $MgSO_4$ dans les glaces d'eau. Fateev (2012) s'est intéressé à l'effet de l'addition de $MgSO_4$ sur les propriétés mécaniques des glaces d'eau entre 0 et 1 GPa. Cet auteur mentionne l'existence de solutions solides $H_2O - MgSO_4$ (domaine dans lequel le $MgSO_4$ est soluble dans les glaces) lors de la synthèse de ses échantillons sur la gamme de compositions de son étude (jusqu'à 0.15 % molaire). Cependant, cette seule mention n'est étayée d'aucune caractérisation et ne s'appuie sur aucune référence. Même si cette solubilité suggérée est tout à fait envisageable, la seule description de l'étude ne permet pas en l'état de privilégier un modèle de solution solide par rapport à un simple mélange de grains.

Dans le système $H_2O - NaCl$, Frank *et al.* (2006, 2008) ont pu démontrer par l'absence de signature de la halite en spectroscopie Raman et diffraction de rayons X au cours d'une de leurs expériences que la solubilité du NaCl sous forme d'ions

$Na^+$ et $Cl^-$ était d'au moins 1.6 % molaire dans la glace $H_2O$ VII. Au contraire, l'expérience conduite à 3.3 % molaires a mené à l'observation de halite : la solubilité maximale estimée par les auteurs est donc de 2.4 ± 0.8 % molaires. Franck *et al.* (2006) supposent une solubilité similaire dans la glace $H_2O$ VI bien qu'aucune donnée ne soit disponible pour confirmer (ou infirmer) cette transposition. Manning et Daniel (2008) ont poursuivi ces expériences et observé une solubilité d'au moins 1.8 % molaire dans les glaces $H_2O$ VI et VII. Ces auteurs rapportent également une exsolution du NaCl des deux phases de glace lors de montées en pression, ce qui suggère que la solubilité moyenne du NaCl dans ces phases doit avoisiner 2 % molaires. Il est important de noter que ces estimations de solubilité résultent de l'observation de phases solides uniquement ; la solubilité du même sel dans une glace à l'équilibre avec une solution aqueuse pourrait, par partitionnement, être inférieure.

Aucune expérience similaire ne semble avoir été conduite à des températures inférieures à 293 K offrant l'accès aux domaines de stabilité des glaces $H_2O$ Ih, III et V. Les rayons des ions $Na^+$ (1.39 Å (Shannon, 1976)) et $Cl^-$ (1.81 Å), inférieurs à celui de l'argon (1.88 Å), plaident pour une solubilité non négligeable du NaCl dans les phases de glace aux plus basses pressions (voir discussion à ce sujet dans le chapitre 4). À l'inverse, si le rayon du cation $Mg^{2+}$ est réduit (0.89 Å), les dimensions conséquentes de l'anion $SO_4^{2-}$ (la seule liaison S-O mesure 1.49 Å) semble exclure, pour des raisons de neutralité électrique, toute solubilité notable du $MgSO_4$ dans les glaces d'eau dans le système binaire. De même que pour le $CO_2$ dans le système $H_2O - CO_2$, la solubilité du $MgSO_4$ dans les glaces d'eau Ih, II, III, V et VI est considérée négligeable pour la suite de cette étude. Une confirmation expérimentale, ou dans le cas contraire une quantification de la solubilité du sel dans ces glaces, sera nécessaire afin d'assurer la robustesse de la conversion des baisses des températures de fusion des glaces en activité de l'eau dans la solution.

### Densité des solutions $H_2O - MgSO_4$

Vance et Brown (2013) offrent une revue des études s'étant intéressées à la densité des solutions aqueuses dans le système $H_2O - MgSO_4$. Les études disponibles ont en grande majorité été destinées à une gamme de pressions modestes inférieures à quelques dizaines de MPa. Chen *et al.* (1977) ont mené la première étude jusqu'à 0.1 GPa, entre 273 et 323 K ; cependant, ces auteurs ne se sont intéressés qu'à des solutions faiblement concentrées (molalité de 0.25 $mol.kg^{-1}$, soit une concentration inférieure à 3 % en masse).

Les premières déterminations expérimentales de la densité de solutions aqueuses $H_2O - MgSO_4$ aux conditions de pression et composition d'intérêt aux présents travaux ont été conduites par Hogenboom *et al.* (1995). Le système expérimental développé par ces auteurs, permettant une mesure directe de la variation du volume de l'échantillon au cours des expériences, a permis une détermination précise de l'évolution de la densité des solutions étudiées (solutions à 15.3, 17.0 et 22.0 % en masse de $MgSO_4$) en fonction de la pression (expériences isothermes) ou de la température (expériences isobares). La figure 5.4, page 215, présente les résultats obtenus par ces auteurs aux trois compositions étudiées, entre 0 et 0.4 GPa, à 303.15 K (profils tire-

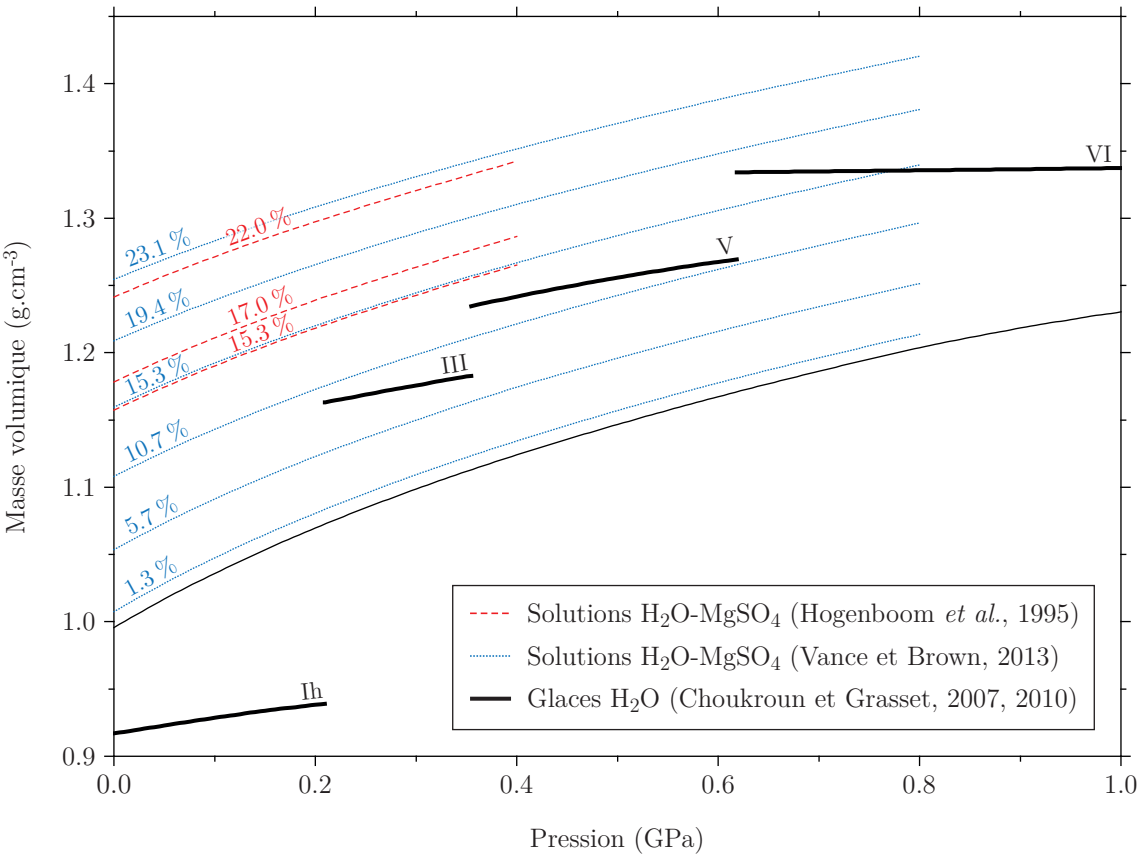



**Figure 5.4** – Masse volumique des solutions aqueuses et des glaces d'eau dans le système $H_2O - MgSO_4$. Les deux jeux de données disponibles d'après les études de Hogenboom *et al.* (1995) (profils tiretés rouges) et Vance et Brown (2013) (profils pointillés bleus) présentent une évolution comparable à celle de l'eau pure (profil continu noir, d'après les données de Vance et Brown (2013) entre 0 et 0.8 GPa et les données de Choukroun et Grasset (2010) entre 0.8 et 1.0 GPa). Les profils de densité des glaces sont donnés aux températures des courbes de fusion dans le système unaire (d'après Choukroun et Grasset, 2007, 2010). La salinité de chaque profil est exprimée en % en masse de $MgSO_4$. Les profils de densité des solutions sont tous présentés à 303.15 K. Les profils de densité des glaces $H_2O$ Ih, III, V et VI ont été calculés aux conditions de pression et température des courbes de fusion de chacun des polymorphes dans le système unaire.

tés rouges). Les résultats de ces premières expériences ont illustré que si la présence de $MgSO_4$ diminue légèrement la compressibilité des solutions aqueuses, l'évolution de la densité des solutions avec la pression reste très comparable à celle de la densité de l'eau pure à la même température (profil continu noir). Ces résultats illustrent également que des concentrations proches de $15 \sim 17$ % en masse sont suffisantes pour rendre les solutions de $MgSO_4$ plus denses que les premières glaces d'eau de haute pression attendues dans les hydrosphères des grands satellites (profils noirs épais). Dans la figure 5.4, les profils de densité des glaces ont été établis le long de leur courbe de fusion (à température variable en fonction de la pression). Une confrontation plus précise des densités des solutions et des phases de glace à des températures comparables est proposée plus loin dans cette partie.

Vance et Brown (2013) ont complété ces premières données par une description thermodynamique de la densité des solutions entre 253 et 373 K, de 0 à 0.8 GPa,

pour des concentrations en $MgSO_4$ allant de 0 à 4.3 % molaires (23.1 % en masse). Cette description thermodynamique a été établie à l'aide de nouvelles mesures de vitesse de propagation d'ondes acoustiques dans des solutions de concentrations de 1.0, 5.8, 10.7, 15.4 et 19.5 % en masse de $MgSO_4$. Comme précisé par les auteurs, les expériences aux plus basses températures ont été menées dans le domaine de métastabilité du liquide et ne préjugent donc pas de la solubilité du $MgSO_4$ ni de la stabilité du liquide à ces conditions. Vance et Brown (2013) ayant conduit leur étude exclusivement en présence de la phase liquide, leurs expériences n'apportent aucune information sur les équilibres solide − liquide rencontrés dans ce système. Le modèle thermodynamique proposé par les auteurs établit finalement une description continue des propriétés des solutions sur les intervalles de pression, température et composition explorés. Les résultats de ce modèle pour des compositions de 1.3 à 23.1 % en masse de $MgSO_4$, inclus par les auteurs en annexe de leur article, sont reportés en figure 5.4 (profils pointillés bleus). Les données de Vance et Brown (2013), en accord avec celles de Hogenboom *et al.* (1995), confirment la similarité du comportement des solutions de sulfate de magnésium et de celui de l'eau pure jusqu'au GPa et offrent dès lors la possibilité de comparer la densité de ces solutions par rapport aux densités des glaces d'eau à des conditions précises de température et composition en fonction de la pression.

Cette comparaison est proposée en figure 5.5, page 217. Au-delà du domaine d'existence de la glace $H_2O$ Ih, les données de Hogenboom *et al.* (1995) et Grasset *et al.* (2001) ont montré que la composition eutectique du système croissait avec la pression. Même à salinité constante, la compressibilité des solutions aqueuses de sulfate de magnésium est supérieure à celles des glaces d'eau (figure 5.4). À salinité constante (et par conséquent à salinité croissante), toute solution plus dense qu'une phase de glace à sa plus faible pression de stabilité (e.g. 0.21 GPa pour la glace III) sera donc toujours plus dense que cette dernière. En comparant la densité des solutions $H_2O - MgSO_4$ et la densité des glaces d'eau à leur plus faible pression de stabilité, une question pouvant être posée est celle de la salinité au-delà de laquelle la solution sera plus dense qu'une phase de glace donnée sur tout le domaine de stabilité de cette glace.

Afin d'établir ces salinités critiques de façon précise, la figure 5.5 présente la densité des glaces $H_2O$ Ih, III, V et VI entre 0.1 et 0.9 GPa le long de leur courbe de fusion respective (données de Choukroun et Grasset, 2007, 2010). Cette approche permet ainsi de prendre en compte à toute pression la densité de la glace à l'équilibre avec le liquide (un profil de densité établi à température constante négligerait l'effet de l'expansivité thermique par rapport à la température réelle de la courbe de fusion). Le point de plus basse pression de la courbe de fusion de chaque glace correspond à une température spécifique : 251 K à 0.21 GPa pour la glace III, 256 K à 0.35 GPa pour la glace V, et 273 K à 0.62 GPa pour la glace VI. Les densités des solutions de Vance et Brown (2013) encadrant chacun de ces points de plus basse pression, aux températures correspondantes, permettent ainsi par interpolation de retrouver à quelle composition la densité de la solution égale celle d'une phase de glace donnée (à température constante, la densité des solutions $H_2O - MgSO_4$ évolue de façon presque linéaire avec la concentration, comme illustré en figure 5.7, page

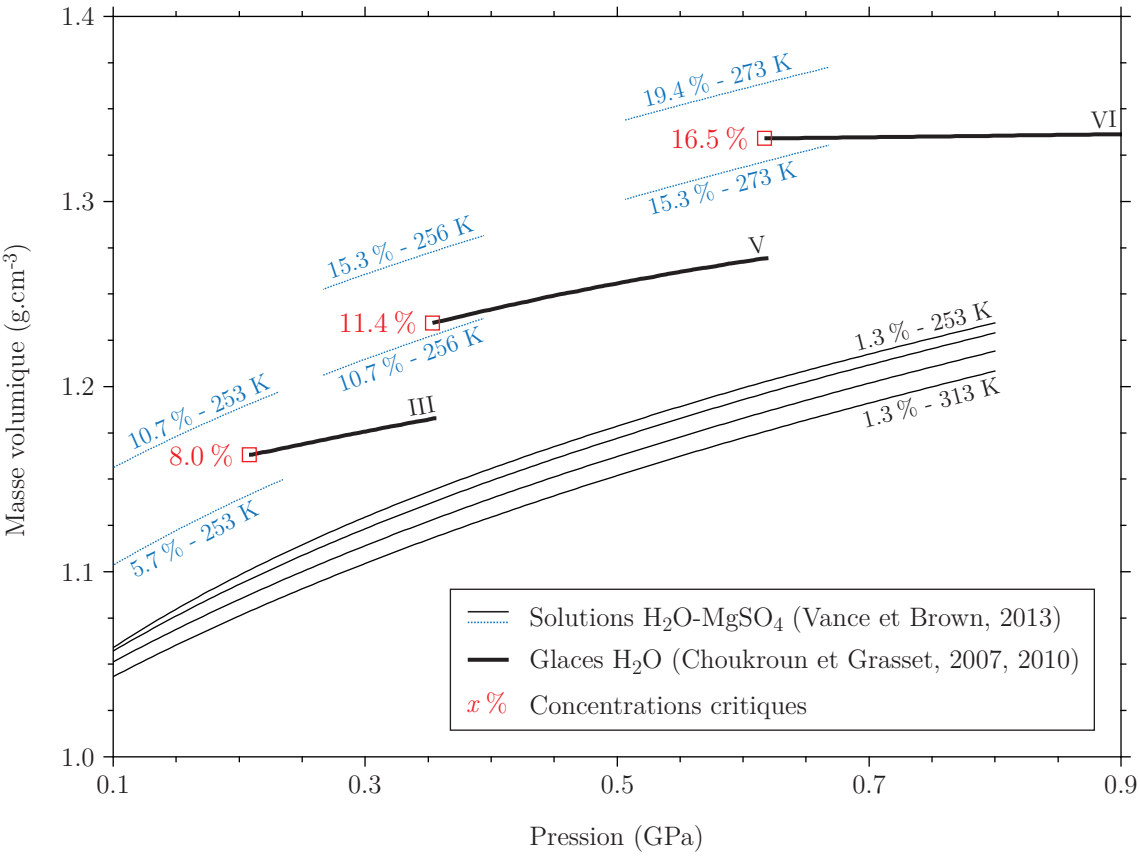



**Figure 5.5** – Concentrations critiques auxquelles les solutions $H_2O - MgSO_4$ égalent les densités des glaces $H_2O$ III, V et VI. Les profils de densité des glaces (profils noirs épais) sont donnés aux températures des courbes de fusion dans le système unaire (d'après Choukroun et Grasset, 2007, 2010). Les densités des solutions $H_2O - MgSO_4$ (profils pointillés bleus) sont issues des tables de l'annexe de l'article de Vance et Brown (2013) à des températures proches de la température de fusion de chaque glace à sa plus basse pression de stabilité (les valeurs à 256 K ont été interpolées à partir des valeurs à 253 et 263 K). Les concentrations permettant aux solutions aqueuses d'égaler la densité des glaces à leur plus basse pression de stabilité (valeurs rouges) ont été calculées par interpolation entre les deux profils à concentration constante. L'effet de la température sur un profil de densité à concentration constante est illustré à 253, 273, 293 et 313 K sur une solution à 1.3 % en masse de $MgSO_4$ (profils noirs fins). Cet effet est le plus marqué aux basses concentrations quand l'expansivité du liquide est peu affectée par la présence du sel.

222). Pour la glace III, les profils de densité des solutions sont donnés à 253 K, plus basse température reportée par Vance et Brown (2013).

Les profils de densité des glaces dans la figure 5.5 ont été établis le long des courbes de fusion dans le système $H_2O$ unaire. Dans le système $H_2O - MgSO_4$, les températures de fusion des glaces sont inférieures de quelques K à celles du système unaire. L'expansivité thermique des glaces ($5 \times 10^{-5}$ à $5 \times 10^{-4}$ g.cm$^{-3}$.K$^{-1}$, d'après Choukroun et Grasset, 2010) est cependant négligeable sur quelques degrés. De la même façon, les profils noirs épais représentent la densité des glaces pures et ne tiennent donc pas compte de la solubilité éventuelle du $MgSO_4$ dans ces phases ; comme proposé précédemment, cette solubilité est considérée négligeable. La figure 5.5 permet d'établir qu'au-delà d'une concentration de 8 % en masse de $MgSO_4$

(1.29 % molaire), la solution aqueuse devient plus dense que la phase de glace $H_2O$ III à toute pression. Pour la glace V, une concentration de 11.4 % en masse (1.89 % molaire) est nécessaire. Pour la glace VI, l'égalité de densité est atteinte pour une concentration de 16.5 % en masse (2.87 % molaires).

La plus faible composition eutectique connue dans le système, 12 % en masse à 0.2 GPa, est supérieure aux concentrations permettant aux solutions d'atteindre des densités équivalentes aux glaces $H_2O$ III et V. Avec l'augmentation de la composition eutectique au-delà de 0.2 GPa, cette figure illustre sans ambiguïté que l'océan riche en $MgSO_4$ d'un grand satellite peut atteindre des concentrations suffisantes pour migrer jusqu'à la base de la couche de glace V. Cette conclusion contraste avec celles de Hogenboom *et al.* (1995) pour qui le profil de densité à l'eutectique de la solution $H_2O - MgSO_4$ intersectait le profil de la glace V à 0.4 GPa. La conclusion de Hogenboom *et al.* (1995) s'explique en partie par leur connaissance à l'issue de leur étude de la composition eutectique du système uniquement à 0.1 MPa et à 0.39 GPa (17 % et 14 % en masse, respectivement). Une tendance linéaire définie par ces deux points implique une diminution notable de la salinité avec la pression et donc une évolution du profil de densité de la solution à l'eutectique suffisamment sous-estimée pour intersecter le profil de densité de la glace V. Pour cette raison, Hogenboom *et al.* (1995) n'avaient pas considéré qu'un océan riche en $MgSO_4$ pouvait migrer jusqu'à la base de la couche de glace V. Ceci illustre adéquatement l'importance de la connaissance de l'évolution de la composition eutectique en fonction de la pression. Pour la glace VI, la concentration nécessaire de 16.5 % en masse à 0.62 GPa suggérée par la figure 5.5 ne permet pas d'apporter une réponse aussi catégorique. La composition eutectique de 16 % en masse à 0.6 GPa suggérée par Grasset *et al.* (2001) est approximative et ne permet pas d'affirmer ou d'exclure que la solution aqueuse atteint la densité requise à cette pression. La valeur de Grasset *et al.* (2001) illustre le réel enjeu d'une détermination précise de la composition eutectique à 0.62 GPa.

## 5.2 Apports à l'étude du système $H_2O - MgSO_4$

### 5.2.1 Mise en place d'une approche semi-quantitative

Les expériences des précédentes publications dans le système $H_2O - MgSO_4$ n'ont pas permis de déterminer de façon précise sa composition eutectique aux conditions de pression et température explorées. De la même façon, l'exploration des liquidus des hydrates et des glaces est aujourd'hui presque inexistante : seule l'étude préliminaire de Grasset *et al.* (2001) a permis la détermination de la composition d'une dizaine de points de ces liquidus entre 0 et 0.6 GPa. Cette lacune de données expérimentales provient de la difficulté d'appréhender la composition de la phase liquide en cours d'expérience lorsqu'une fraction de l'échantillon est cristallisée.

Dans un système tel que le binaire $H_2O - MgSO_4$, la croissance ou la résorption de phases solides (glaces d'eau et/ou hydrates) présentant des compositions

différentes de celle de la phase liquide avec laquelle elles sont à l'équilibre modifie la composition de cette phase liquide (cristallisation ou fusion non congruente). En l'absence de méthode permettant de quantifier la composition de la phase liquide, la dimension "composition" des liquidus explorés (et du point particulier qu'est l'eutectique) est alors inconnue. Dans ce contexte, les seuls points de compositions connues pouvant être obtenus sont ceux auxquels la fraction solide dans l'échantillon est négligeable et pour lesquels, en conséquence, la composition du liquide est comparable à celle de la solution initialement chargée. Selon cette approche, l'exploration détaillée des liquidus nécessite un nombre élevé d'expériences de compositions initiales proches. La détermination précise de la composition eutectique à des conditions de pression et température quelconques n'est possible que si la solution chargée présente la composition exacte de cet eutectique ; l'évolution avec la pression de la composition eutectique du système rend alors son suivi difficile. À une pression donnée, la façon la plus simple d'établir la composition eutectique est d'estimer les coordonnées température-composition de l'intersection des liquidus des deux phases impliquées (glace d'eau et hydrate de $MgSO_4$). Ce protocole appliqué lors de l'étude préliminaire de Grasset *et al.* (2001) porte une certaine imprécision (composition exacte de la solution en présence d'une quantité minimale de cristaux, interpolation ou extrapolation des liquidus) et implique, pour aboutir à une étude complète, un nombre élevé d'expériences.

Une approche quantitative permettant de mesurer la composition de la phase liquide à tout moment d'une expérience, indépendamment de la présence de cristaux dans l'échantillon, permet de résoudre ces problèmes (figure 5.6, page 220). La spectroscopie Raman, utilisée conjointement à Nantes avec les cellules à enclumes, offre une telle opportunité. Cependant, cette technique spectroscopique n'est pas strictement quantitative. En effet, l'intensité du signal Raman observé est un compte absolu des photons atteignant le capteur CCD du spectromètre. En conséquence, cette intensité dépend des paramètres d'acquisition (section illuminée et confocalité contrôlant le volume d'interaction), de l'intensité de l'excitatrice et du temps d'exposition, et de la fonction instrumentale du spectromètre. À ces dépendances près, l'intensité du signal est proportionnelle à la quantité de matière échantillonnée (i.e. le doublement de la concentration d'une espèce en solution est responsable du doublement de l'énergie du signal associé à cette espèce). En s'affranchissant des précédentes dépendances, il est donc possible d'obtenir une information quantitative à partir d'un spectre Raman. Les paramètres physiques affectant la densité d'un milieu et la réponse vibrationnelle des molécules (e.g. la pression et la température) ne remettent pas en cause la nature quantitative du signal mais doivent également être pris en compte.

Une approche quantitative relative basée sur un rapport des intensités de l'espèce à quantifier et d'un standard interne permet de s'affranchir des dépendances expérimentales et instrumentales. Le rôle de standard interne peut être joué par tout composant de l'échantillon présentant au cours des expériences une concentration fixe ou complémentaire de celle de l'espèce à quantifier. Les intensités des signatures de l'espèce à quantifier et du standard étant sur un même spectre dépendantes des mêmes paramètres expérimentaux, seule l'évolution des concentrations relatives des

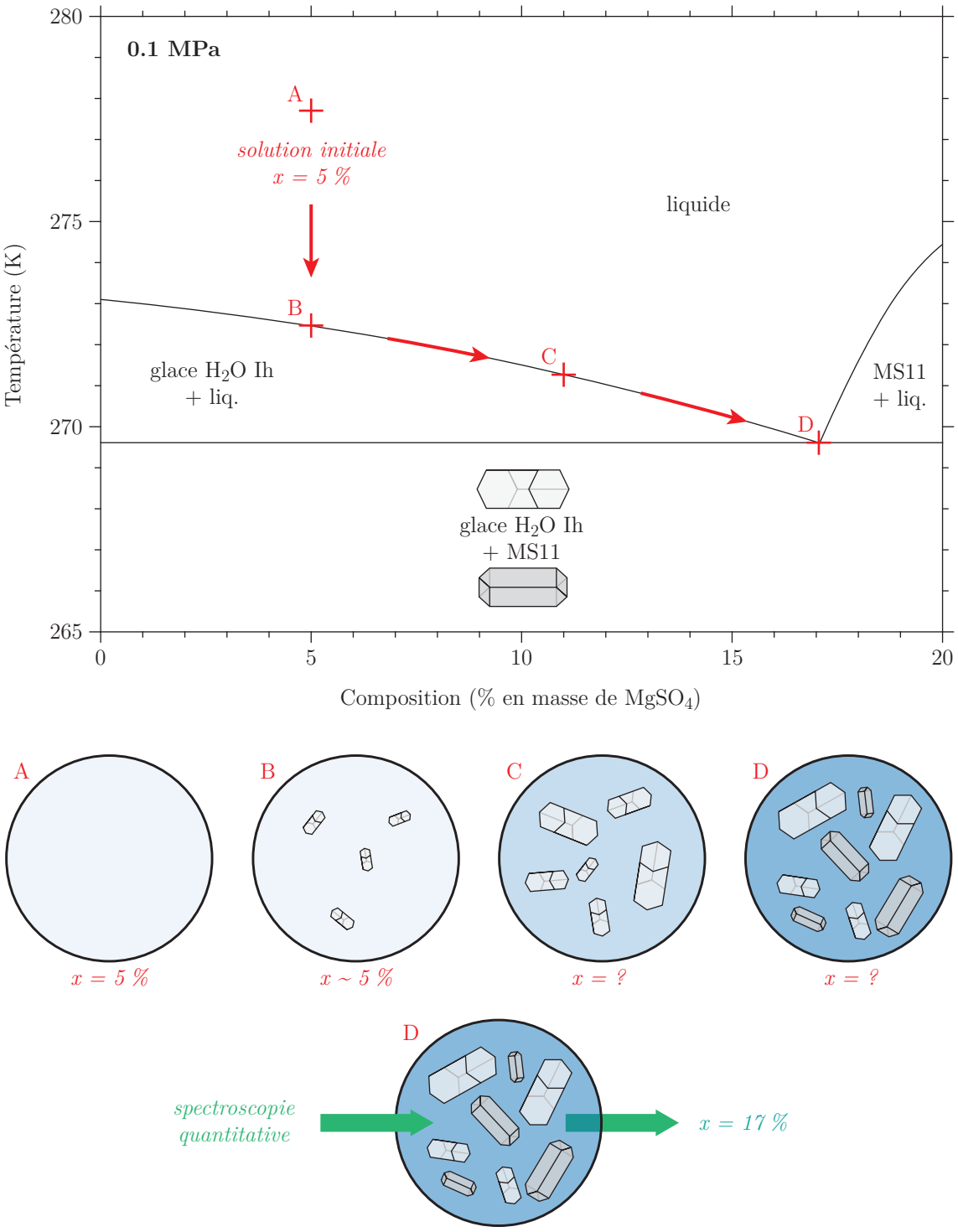



**Figure 5.6** – Apport d'une approche spectroscopique quantitative à l'exploration des diagrammes de phase. Le trajet entre les points A, B, C et D et les vignettes correspondantes représentent l'évolution de la composition du liquide lors du refroidissement du système (ce trajet traduit ici l'évolution du système à l'équilibre thermodynamique et ne tient pas compte des problèmes de cinétique rencontrés lors des expériences). Sans quantification possible, les transitions non congruentes mises en jeu ne permettent pas de connaître l'évolution de la composition de la phase liquide lors de processus de cristallisation ou fusion : dans ces conditions, seule la composition de la solution à l'état initial (A) ou en présence d'une quantité négligeable de cristaux (B) est connue. Une approche quantitative permet une mesure de la concentration de la solution en présence de cristaux.

deux espèces affecte le rapport de leur intensité. Dit d'une autre façon, la normalisation d'une partie du spectre par une autre région du même spectre permet de s'affranchir de tous les paramètres externes à l'échantillon (paramètres d'acquisition et paramètres instrumentaux) mais pas des paramètres internes régissant l'intensité de ses contributions spectrales (composition, température, pression).

Pour l'étude du système $H_2O - MgSO_4$, le constituant $H_2O$ joue logiquement le rôle de standard interne. Sun et Qin (2011) proposent une revue de quelques études ayant exploité cette méthode. Pour leur propre étude destinée à la quantification de la concentration de carbonates en solution aqueuse, Sun et Qin (2011) ont démontré la robustesse des modes internes de la molécule $H_2O$ entre 2900 et 3700 $cm^{-1}$ (aire totale de la région spectrale) comme standard interne. Récemment, Muñoz-Iglesias *et al.* (2012) ont utilisé une approche comparable pour quantifier la concentration en ions $SO_4^{2-}$ de solutions $H_2O - MgSO_4$, illustrant l'applicabilité de cette méthode dans ce système. Cependant, à la différence de Sun et Qin (2011), Muñoz-Iglesias *et al.* (2012) n'ont pas normalisé l'intensité du signal de l'espèce à quantifier par l'aire des modes internes de $H_2O$ mais par l'intensité du spectre au niveau du point isobestique de l'eau à 3403 $cm^{-1}$ (Walrafen *et al.*, 1986). Un tel point isobestique, dont l'intensité est indépendante de la température, offre effectivement une référence robuste pour les spectres de solution aqueuse ; cependant, la détermination précise de l'intensité d'un spectre à un nombre d'onde donné est plus sensible à l'erreur instrumentale (décalage en nombre d'onde, rapport signal/bruit) et au traitement (précision de la ligne de base) que la détermination d'une aire sur une plus large région spectrale. Également, si des points isobestiques en température sont connus pour l'eau en spectroscopie Raman, l'exploration des points isobestiques en pression (et conjoints en pression et température) semble encore devoir être menée (Robinson *et al.*, 1999). Pour ces raisons, la méthode mise en place durant la thèse fut élaborée dans les pas de l'étude de Sun et Qin (2011).

### 5.2.2 Calibration en pression, température et composition

#### Concentration des solutions de référence

L'utilisation de critères spectraux à fin de quantifier la concentration des ions $SO_4^{2-}$ dans la phase liquide au cours des expériences nécessite au préalable l'établissement d'une calibration. Cette calibration doit tenir compte de tous les paramètres internes affectant le rapport d'intensité des deux espèces, à savoir leur concentration relative et la pression et la température de l'échantillon. À cette fin, il fut nécessaire de réaliser des solutions de concentrations intermédiaires à la solution saturée obtenue à température ambiante (solution à 25 % en masse de $MgSO_4$, voir chapitre 2). Deux solutions à 5.0 % et 14.3 % furent obtenues par dilution de la solution à 25 % sur la balance AB135-S/FACT (précision de $10^{-5}$ gramme pour des solutions-filles d'une dizaine de grammes). Le protocole de mesure de densité développé pour la caractérisation de la solution-mère (voir chapitre 2) a été mis en œuvre afin de confirmer la concentration de ces deux solutions-filles par confrontation aux données de densité de Vance et Brown (2013). Ces résultats sont présentés en figure 5.7, page

222 (losanges rouges). Par comparaison aux données de Vance et Brown (2013) aux mêmes conditions de pression et température (losanges gris), les concentrations calculées par bilan de masse après dilution correspondent aux densités attendues. Les concentrations des solutions-filles ayant été calculées *a posteriori* avec les masses obtenues sur la balance de précision, l'erreur sur la concentration imputable au processus de dilution est négligeable. L'incertitude liée au protocole de mesure de densité, probablement limitée grâce à l'approche relative, n'a cependant pas pu être évaluée. Cette incertitude mise à part, l'erreur sur la composition des solutions-filles résulte directement du titrage de la solution-mère par ICP-AES (concentration de $25.0 \pm 0.5$ % en masse de $MgSO_4$). Cette incertitude étant réduite lors de la dilution, la concentration des solutions diluées est connue précisément ($14.3 \pm 0.3$ % pour la solution intermédiaire et $5.0 \pm 0.1$ % pour la solution la plus diluée). Sur la figure 5.7, l'écart entre nos solutions et les données de Vance et Brown est de 0.65 % à 25 % (erreur absolue sur la concentration en masse en $MgSO_4$) et de 0.15 % à 5 %. Pour la suite de l'étude, les concentrations de 5.0 %, 14.3 % et 25.0 % des trois solutions de référence sont donc considérées correctes à ces incertitudes près.

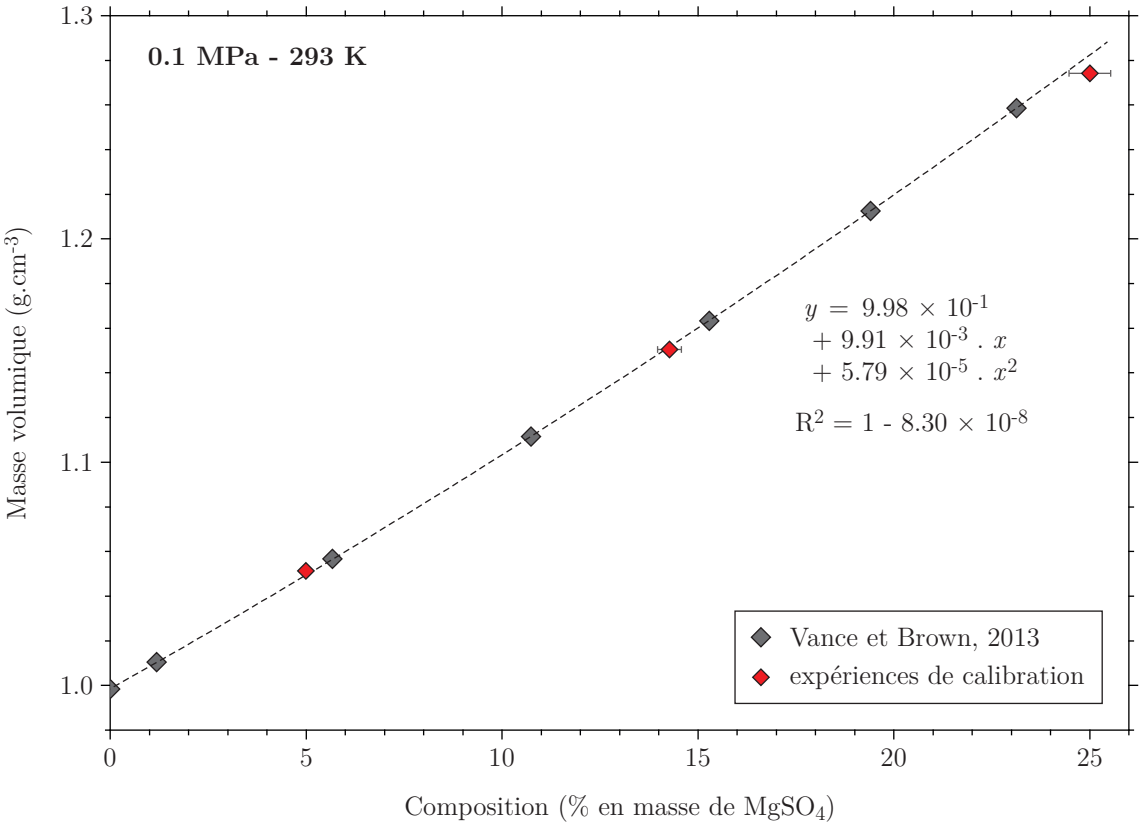



**Figure 5.7** – Densité et concentration en $MgSO_4$ des trois solutions utilisées pour la calibration de l'approche spectroscopique quantitative. La concentration de la solution-mère (25.0 % en masse de $MgSO_4$) estimée par ICP-AES a servi de référence au calcul par bilan de masse des concentrations des deux solutions-filles (14.3 % et 5.0 %). Pour les concentrations calculées, les densités mesurées pour les trois solutions (losanges rouges) sont en bon accord avec les données de Vance et Brown (2013) (losanges gris).

**Acquisition et traitement des spectres**

À l'aide de ces trois solutions de concentrations connues, la calibration en pression, température et composition d'un critère spectral a pu être établie. Afin de couvrir les intervalles attendus pour ces trois paramètres aux cours des expériences à venir, trois expériences de calibration ont été réalisées entre 260 et 320 K, 0 et 0.9 GPa, avec les trois solutions à 5.0, 14.3, et 25 % en masse de $MgSO_4$. La base de données constituée pour la calibration est présentée en figure 5.8, page 224. Pour la première solution étudiée (solution à 14.3 %), des spectres de la solution aqueuse ont été acquis sur toute la gamme de pression considérée le long d'isothermes à 260, 275, 290, 305 et 320 K. L'exploitation des spectres n'ayant pas permis de mettre en évidence une influence claire de la pression sur le critère spectral choisi (critère détaillé ci-après), les analyses des deux autres solutions n'ont été conduites qu'en fonction de la température (aux cinq mêmes isothermes) à basse pression ($P < 0.15$ GPa). Ainsi, la base de données finale comprend 31 points P-T-X distincts (cinq, dix-huit et huit pour les solutions à 5.0 %, 14.3 %, et 25.0 % en masse de $MgSO_4$, respectivement).

Afin d'améliorer la précision de la calibration et des mesures ultérieures, quatre ou huit spectres Raman ont été acquis à chaque point reporté en figure 5.8. Le temps d'acquisition de chaque spectre ayant été maximisé (dans la limite de détection du capteur) afin d'offrir les meilleurs rapports signal/bruit possibles, l'acquisition des huit spectres à un seul point P-T-X a pu prendre jusqu'à quatre heures (quinze à trente minutes par spectre) pour une puissance du laser en sortie de 150 mW ; en conséquence, il fut assuré avant le début des acquisitions que la température de l'échantillon était stable. Sur des durées de plusieurs heures, la variation de température du système (température d'acquisition des spectres) fut inférieure à 1 K pour 30 des 31 points reportés. Pour tous ces points, l'écart entre la température moyenne sur les trois heures (température reportée pour le point) et les températures des premiers et derniers spectres fut donc toujours inférieur à 0.5 K. Associée à l'incertitude de la mesure de température elle-même (0.5 K), l'erreur de température des points de la base de données est inférieure à 1 K.

Au cours des trois expériences, aucune cristallisation d'une quelconque phase solide (glace ou hydrate) ne fut observée. L'exploration des basses températures fut volontairement limitée à l'isotherme 260 K afin d'éviter tout risque de cristallisation dans les domaines de stabilité des glaces $H_2O$ Ih et VI. Les échantillons sont donc restés complètement liquides depuis leur chargement sur toute la durée des expériences. En conséquence, il n'est pas attendu que les solutions analysées aient témoigné d'un quelconque problème d'hétérogénéité. Cependant, afin de parer à un tel problème, les quatre à huit spectres individuels acquis à chaque point P-T-X ont été obtenus dans des régions différentes de l'échantillon. Afin d'éviter un éventuel biais pour un groupe de spectres à un point donné, la focalisation optique a été réajustée avant chaque nouveau spectre. Cette focalisation a systématiquement été effectuée sur les rubis présents au fond de la zone échantillon, de façon analogue aux expériences régulières.

En suivant l'approche générale de Sun et Qin (2011) adaptée selon l'exemple offert par Muñoz-Iglesias *et al.* (2012), le critère spectral choisi fut le rapport de l'aire

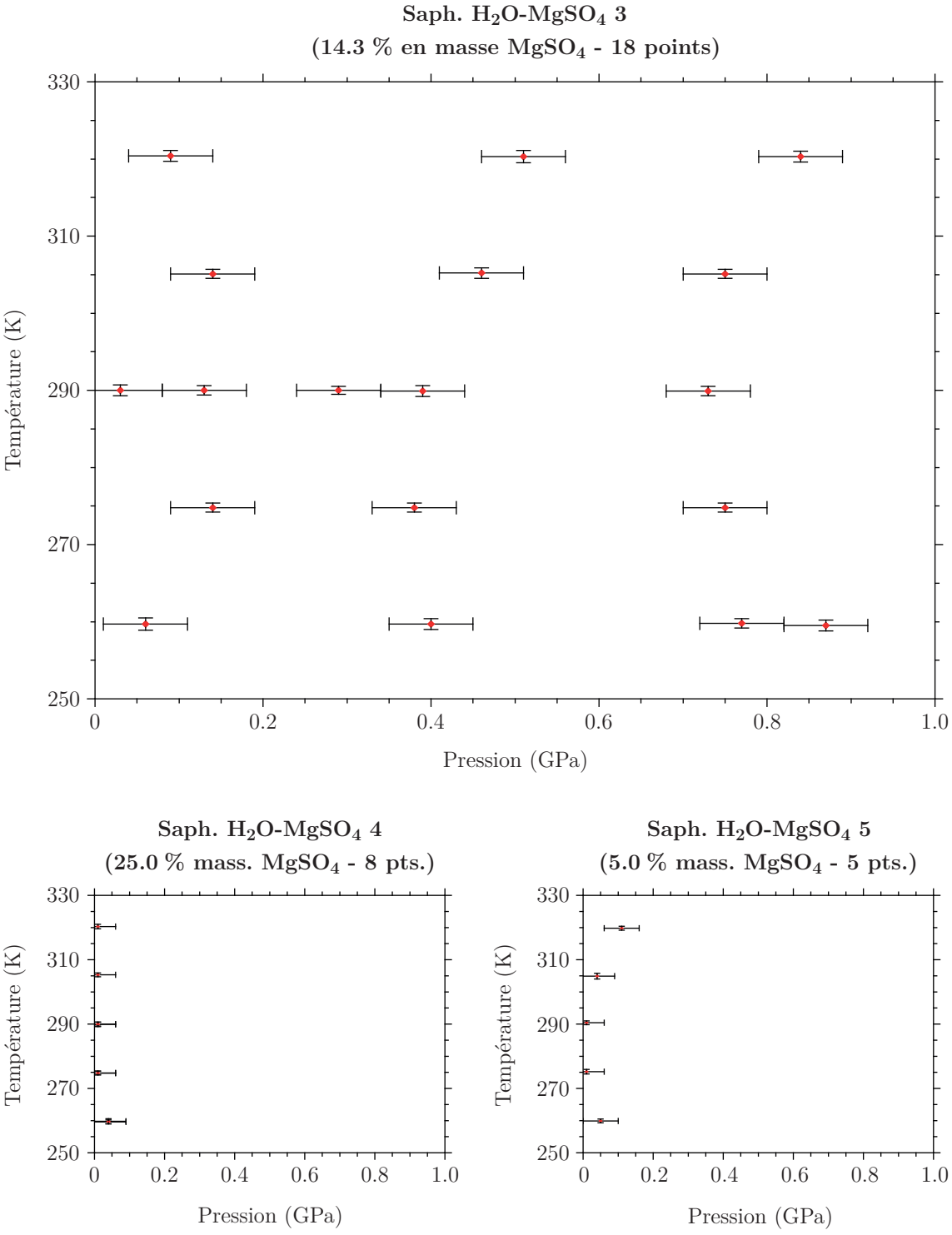



**Figure 5.8** – Base de données des points P-T-X auxquels ont été obtenus des spectres Raman des solutions aqueuses $H_2O - MgSO_4$. L'analyse de la solution à 14.3 % en masse de $MgSO_4$ n'ayant pas révélé d'effet de la pression sur le critère spectral utilisé, les solutions à 5.0 et 25.0 % n'ont été observées qu'en fonction de la température. Chacun des points P-T-X reporté dans ces diagrammes correspond à l'acquisition de quatre à huit spectres Raman acquis en différents endroits d'un échantillon complètement liquide (le total des 31 points de la base de données regroupe 172 spectres). L'erreur donnée en pression correspond à l'incertitude de la mesure par fluorescence du rubis (Grasset, 2001). L'erreur en température correspond à l'incertitude associée aux mesures elles-mêmes et à la dispersion des températures d'acquisition des spectres au point P-T-X donné.

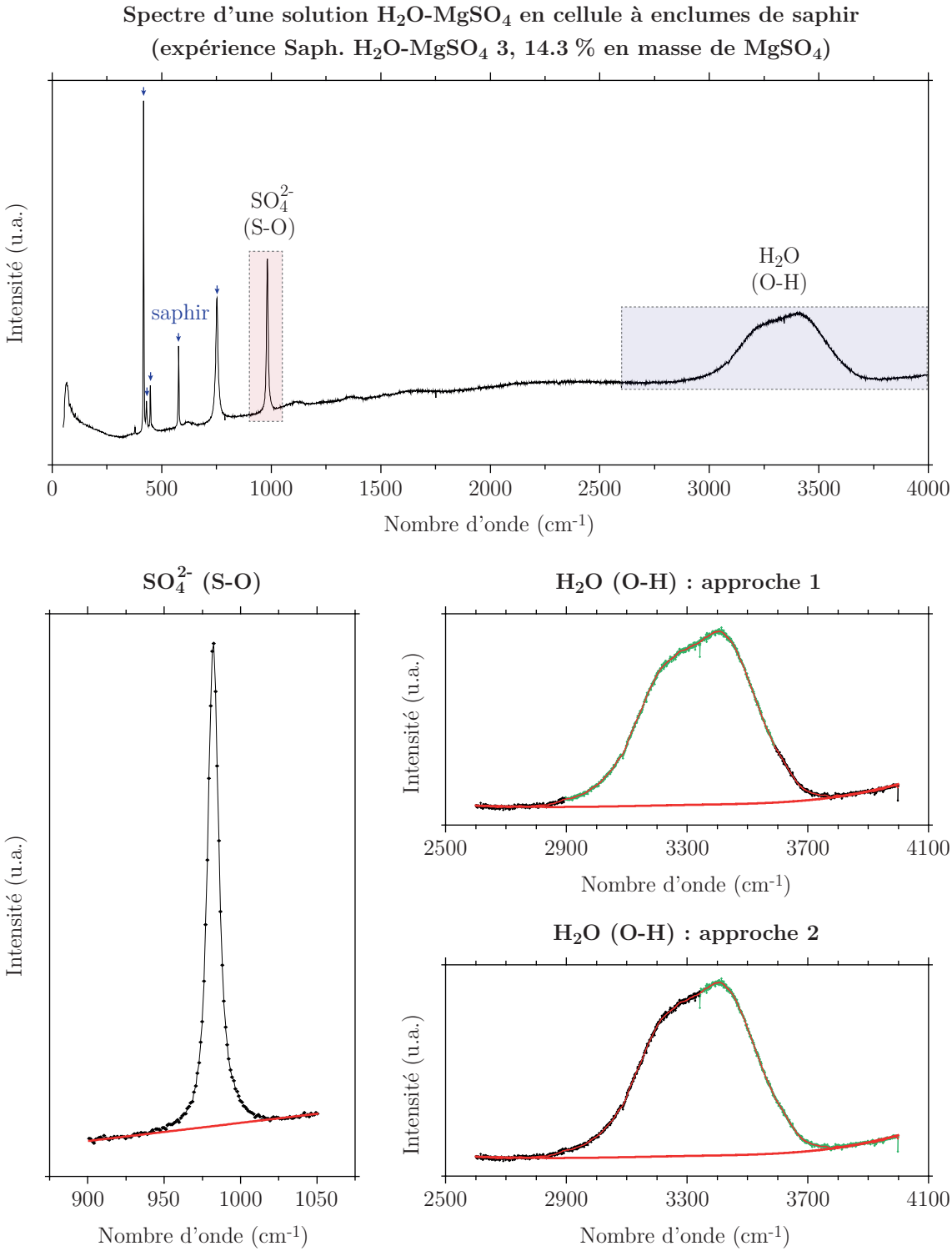



**Figure 5.9** – Traitement des spectres Raman pour la quantification des concentrations en ions $SO_4^{2-}$ en solution. Sur les spectres acquis avec la cellule à enclumes de saphir se distinguent nettement les contributions du saphir (flèches bleues), de l'ion sulfate (domaine rouge) et de l'eau (domaine bleu). L'ion sulfate présente un pic intense près de 980 $cm^{-1}$, intégré dans les traitements entre 900 et 1050 $cm^{-1}$. Les molécules d'eau affectent un domaine spectral beaucoup plus large, intégré ici entre 2600 et 4000 $cm^{-1}$. La largeur de ce domaine impose son acquisition sur plusieurs fenêtres spectrales contiguës ; l'emploi de deux découpages distincts n'a cependant mis en évidence aucune influence notable du choix des fenêtres sur les valeurs issues de l'intégration.

associée à l'élongation symétrique des liaisons S-O de l'ion $SO_4^{2-}$ (vers 980 $cm^{-1}$) sur l'aire associée aux élongations symétriques et asymétriques des liaisons O-H des molécules d'eau (vers 2900 $\sim$ 3700 $cm^{-1}$). Chacun des spectres acquis fut traité sous OriginPro© 8 SR5 afin de déterminer les aires des contributions spectrales de l'ion sulfate et des molécules d'eau (figure 5.9, page 225). Le pic intense associé à l'ion sulfate fut intégré après simple soustraction d'une ligne de base linéaire (ligne rouge épaisse à la base du spectre) entre 900 et 1050 $cm^{-1}$. Le traitement des contributions spectrales des molécules d'eau fut compliqué par la largeur du domaine spectral concerné. D'une part, sur un domaine aussi étendu, la ligne de base du spectre ne peut plus être considérée linéaire. Si cette courbure est peu marquée sur le spectre présenté en figure 5.9, l'effet ne fut pas négligeable sur la plupart des autres spectres acquis. En conséquence, la ligne de base fut modélisée entre 2600 et 4000 $cm^{-1}$ par une spline définie par deux points sur chaque épaulement (vers 2600, 2800, 3800 et 4000 $cm^{-1}$) et par un point intermédiaire vers 3300 $\sim$ 3400 $cm^{-1}$. Afin d'établir des points d'ancrage plus précis au niveau des épaulements, les spectres furent au préalable lissés selon un algorithme de Savitzky-Golay (ligne rouge fine recouvrant les spectres) avec un polynôme d'ordre deux sur une fenêtre de 50 points (correspondant approximativement à un domaine spectral de 30 à 40 $cm^{-1}$).

D'autre part, par limitation instrumentale, il ne fut pas possible d'observer l'intégralité du domaine entre 2600 et 4000 $cm^{-1}$ sur une unique fenêtre spectrale. Les réseaux de diffraction (1800 et 2400 lignes/mm) actuellement installés dans le spectromètre LabRAM 300 utilisé pour ces expériences, bien qu'offrant une bonne résolution spectrale, ne permettent pas d'observer une région de 1000 $cm^{-1}$ aux hauts nombres d'onde ici considérés. Afin d'éviter un biais lors de la reconstruction des spectres, deux approches furent adoptées pour observer la région entre 2600 et 4000 $cm^{-1}$ (figure 5.9). Pour la première approche, la région fut découpée entre trois fenêtres spectrales (raccords à 2895 et 3590 $cm^{-1}$). Pour la deuxième approche, la région fut découpée entre deux fenêtres spectrales (raccord à 3340 $cm^{-1}$). À chacun des 31 points de la base de données, quatre spectres furent obtenus avec la première méthode. Pour la moitié de ces points environ, quatre autres spectres furent obtenus avec la seconde méthode. Aux points P-T-X auxquels les deux méthodes ont été appliquées, aucune différence notable ne fut observée lors de l'intégration des aires des deux types de spectre. En conséquence, l'ensemble des spectres acquis ont été utilisés pour l'établissement de la calibration. Pour la suite de l'étude, la seconde approche sera préférée en raison des temps d'acquisition et de traitement plus courts que ceux de la première méthode.

### Calibration en pression, température et composition

À la suite des traitements précédemment décrits, le critère spectral

$$\frac{aire\,[\text{S-O}]_{900\text{cm}^{-1}}^{1050\text{cm}^{-1}}}{aire\,[\text{O-H}]_{2600\text{cm}^{-1}}^{4000\text{cm}^{-1}}}$$

a été établi pour l'ensemble des spectres acquis. Les valeurs de ce rapport ont été comparées aux conditions de pression, température et composition explorées aux

cours des expériences de calibration afin de mettre en évidence les influences (ou l'absence d'influence) de chacun de ces paramètres (figure 5.10, page 228).

L'observation des données acquises entre 0 et 0.9 GPa sur la solution à 14.3 % en masse de $MgSO_4$ ne révèle pas d'effet clair de la pression sur le critère spectral aux conditions explorées (figure 5.10a). Un effet de la transition entre les phases de basse densité et de haute densité de l'eau liquide aurait pu être attendu sur cette gamme de pressions (e.g. Soper et Ricci, 2000 ; Kawamoto *et al.*, 2004 ; Mirwald, 2005 ; Corradini *et al.*, 2011 ; Mantegazzi *et al.*, 2012 ; Fanetti *et al.*, 2014), puisque cette transition affecte les modes internes de $H_2O$ en spectroscopie Raman (Kawamoto *et al.*, 2004). À température ambiante, la transition entre les deux phases de l'eau est attendue vers 0.3 GPa (Fanetti *et al.*, 2014) ou 0.4 GPa (Kawamoto *et al.*, 2004 ; Mantegazzi *et al.*, 2012). Les données recueillies ne permettent pas de mettre en évidence cette transition (figure 5.10a), en raison en partie de l'échantillonnage en pression et de la précision avec laquelle le critère spectral est déterminé (dispersion importante), mais peut-être également à cause de la nature même du critère (rapport ion solvaté / O-H, et non pas observation des O-H seuls).

À l'inverse, les données disponibles illustrent assez nettement une croissance de la valeur du critère avec l'élévation de la température de la solution (figure 5.10a et 5.10b). Comme attendu, le critère spectral utilisé dépend essentiellement de la concentration en ions $SO_4^{2-}$ de la solution (figure 5.10c). En l'absence d'effet de la pression, le critère spectral est proportionnel à la concentration en ions sulfates dans la solution à température constante (corrélation linéaire en isothermes). Les multiples spectres acquis permettent de contraindre précisément les pentes des isothermes à 260, 290 et 320 K. Grâce au doublement des spectres résultant de la mise en œuvre des deux méthodes d'acquisition / traitement à un point P-T-X donné et à l'acquisition de deux points à une même température lors de l'analyse des échantillons à 5.0 % et 25.0 %, les valeurs du critère reportées à ces concentrations représentent chacune la moyenne de huit spectres. Les données obtenues pour la solution à 14.3 % en masse ayant de plus été multipliées par l'exploration en pression des isothermes, les trois points reportés à cette composition représentent les valeurs moyennes issues de seize à vingt-huit spectres. En plus d'un point à chacune de ces trois compositions, chaque isotherme passe par l'origine du repère (valeur du critère nulle en l'absence d'ions $SO_4^{2-}$).

À composition constante, les trois isothermes confirment la tendance non linéaire du critère avec la température suggérée par la figure 5.10b. Cependant, les données présentes ne permettent pas d'établir une loi précise de cette dépendance. La figure 5.10b suggère que cette tendance peut être approximée comme linéaire entre 260 et 290 K d'une part, et entre 290 et 320 K d'autre part. Bien que l'effet de la température sur la gamme observée soit très limité en comparaison de celui de la composition, un écart absolu de 0.5 % en masse de $MgSO_4$ existe entre les isothermes 260 et 290 K à une concentration de 15 %. Cette erreur est à comparer à l'incertitude moyenne associée au critère spectral. Pour une concentration de 14.3 % en masse et une température de 290 K, vingt-huit spectres ont été acquis. Sur cette population, l'écart-type est de 0.2 % (valeur absolue en % en masse de $MgSO_4$). La valeur la plus éloignée de la moyenne implique une erreur de 0.7 % sur la concentration.

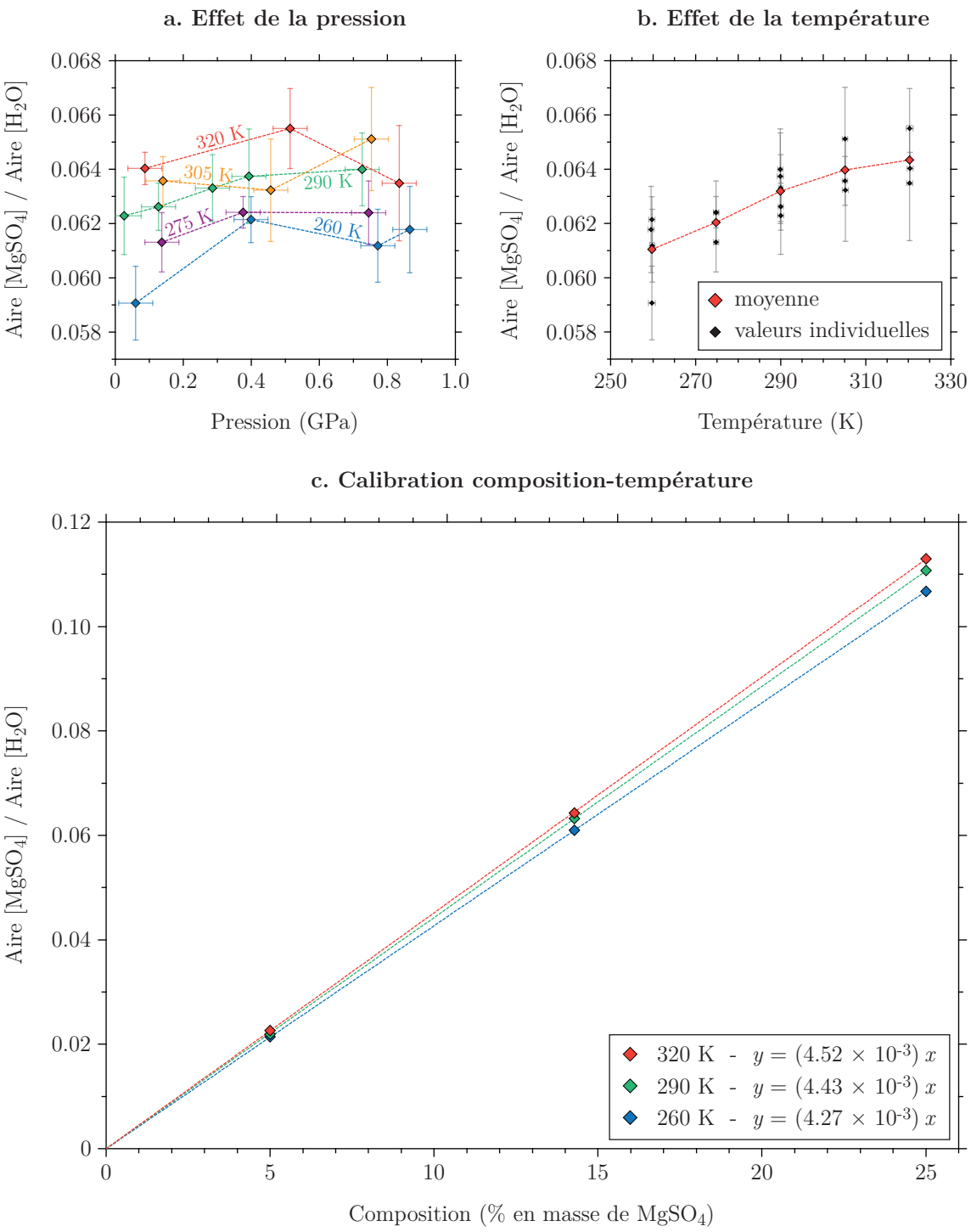



**Figure 5.10** – Effets de la pression, de la température et de la composition sur le critère spectral de l'approche quantitative. Les effets de la pression (a) et de la température (b) sont observés à composition constante avec les spectres de la solution à 14.3 % en masse de $MgSO_4$. À température constante, les données acquises entre 0 et 0.9 GPa ne permettent pas de mettre en évidence d'effet de la pression. À l'inverse, les mêmes données illustrent une tendance nette avec la température. L'acquisition systématique de quatre (huit) spectres améliore significativement la précision de l'approche quantitative. En prenant en compte l'incertitude sur la composition des solutions analysées et en considérant l'effet de la température sur les spectres de la solution, l'incertitude absolue sur la quantification de la concentration est d'environ 0.5 % pour une concentration de 15 % en masse.

L'acquisition systématique de quatre spectres à chaque point permet de réduire ces incertitudes de plus de moitié. En prenant en compte l'incertitude sur la composition des solutions analysées, l'acquisition de quatre spectres permet de déterminer la concentration d'une solution à 14 % en masse avec une incertitude absolue de 0.5 %. Dans ces conditions, ignorer l'influence de la température de la solution double l'incertitude lors de la détermination de la concentration. L'effet de la température doit donc être pris en compte pour établir des quantifications précises.

### 5.2.3 Première expérience

Les travaux expérimentaux accomplis dans le système $H_2O - MgSO_4$ se limitent présentement au développement de l'approche quantitative. Une seule expérience a pu être menée après le développement de cette méthode ; les premiers points de solidus acquis à cette occasion ont cependant mis en évidence un important problème avec la loi de métrologie de pression par fluorescence du rubis utilisée. Ce problème a nécessité le suivi des courbes de fusion des glaces d'eau dans la région à basse température entre 0 et 0.6 GPa (voir chapitre 2). Une dernière expérience fut sur le point d'être lancée peu avant le rendu du manuscrit afin de contraindre spécifiquement la composition eutectique du système binaire à 0.6 GPa, clé de voûte des implications du système $H_2O - MgSO_4$ pour la structure des grands satellites de glace. Cependant, la membrane du cryostat de la cellule à enclumes de saphir fut détériorée lors d'une montée en pression réalisée afin de vérifier l'étanchéité du capillaire après reconnection du gonfleur. Le protocole présenté dans ce chapitre ayant été développé avec la cellule à enclumes de saphir, l'expérience ne fut pas tentée avec la cellule à enclumes de diamant. Le remplacement prochain de la membrane permettra une reprise rapide des expériences et l'exploration complète des liquidus des glaces entre 0 et 1 GPa (limite de sûreté avec les enclumes en saphir), objectif initial de la thèse.

L'expérience ayant mis en évidence le problème de métrologie fut cependant l'occasion de tester sur un cas réel le protocole de quantification développé. Un inconvénient de cette méthode est le temps relativement long nécessaire à l'acquisition de la série de spectres à un point P-T donné (environ une heure). Une mesure précise de la concentration nécessite que la température soit aussi stable que possible sur cette durée (de légères variations de température étant responsables de la fusion ou de la croissance de cristaux et donc de la modification de la composition de la solution). De légères variations de température mêmes cycliques (et donc sans réelles conséquences sur la concentration moyenne du $MgSO_4$ sur la durée d'acquisition d'un spectre) pourraient également entraîner une réorganisation partielle de l'échantillon et le déplacement de cristaux. Une telle réorganisation pourrait amener des cristaux de glace ou d'hydrate à proximité de la zone échantillonnée par le spectromètre Raman, et donc perturber le signal de la solution. Un autre problème de la méthode est la nécessité d'avoir une vue directe sur la solution dont la composition doit être déterminée (absence de cristaux de glace ou d'hydrate au niveau de la région échantillonnée). Particulièrement pour l'acquisition de point eutectiques, l'observation de l'échantillon à une composition (du liquide) trop éloignée de la com-

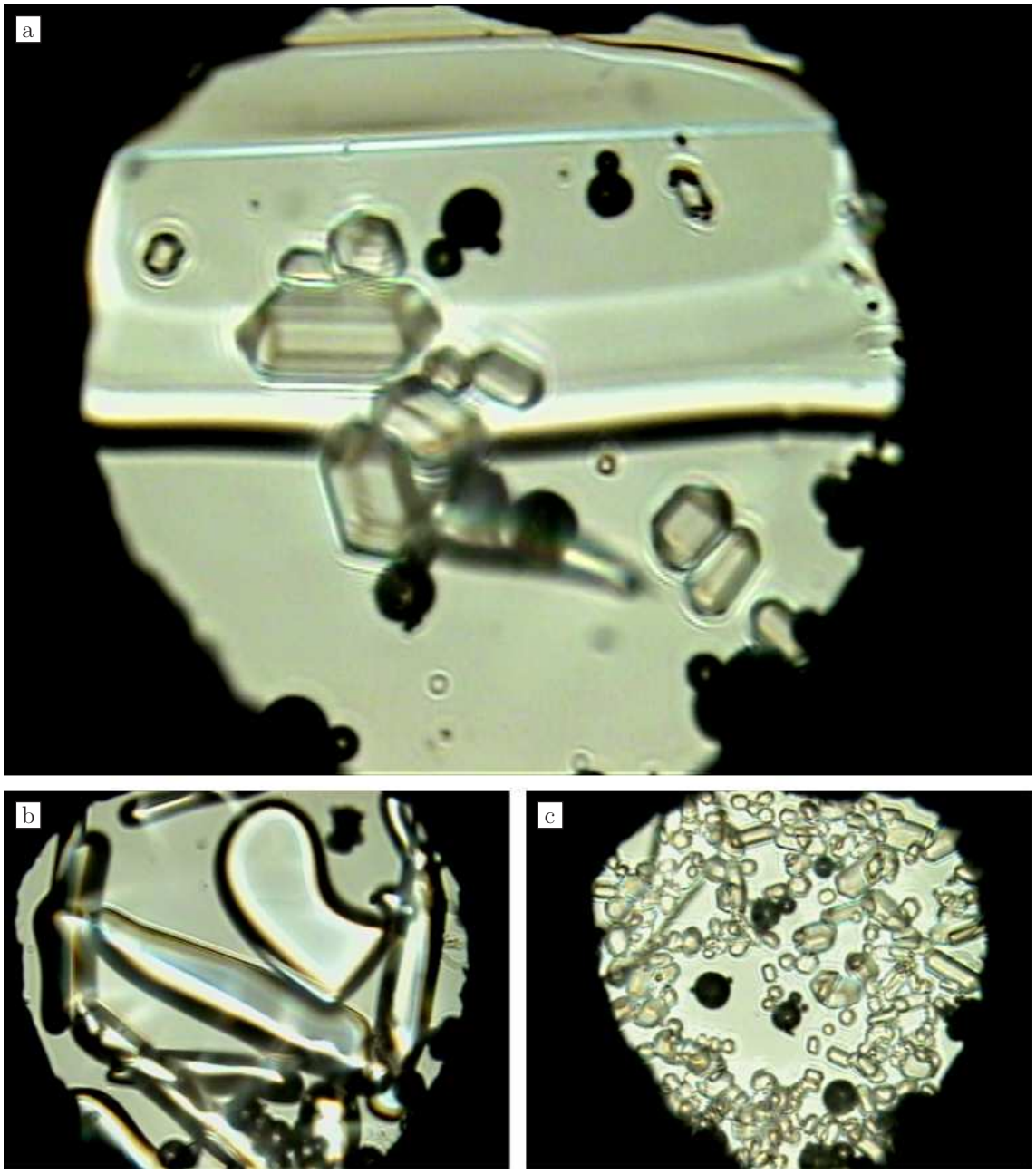



**Figure 5.11** – Observation de l'échantillon au cours de la première expérience dans le système $H_2O - MgSO_4$. a. État de l'échantillon pendant l'observation d'un point eutectique à 40 MPa pour une solution initiale de 15 % en masse de $MgSO_4$. L'epsomite est ici présente sous la forme des petits cristaux automorphes gris, et la glace $H_2O$ Ih sous la forme du grand cristal occupant la moitié supérieure de la photographie. b. Pour des compositions du liquide notablement plus pauvres en $MgSO_4$ que la composition de la solution chargée dans la cellule, l'abondance des cristaux de glace peut rendre difficile l'analyse de la solution ; le parcours d'un isochore différent peut résoudre ce problème. c. À l'opposé, l'analyse de l'échantillon est également compliquée pour des compositions du liquide trop riches en $MgSO_4$ (abondance des cristaux d'hydrate de $MgSO_4$). Expérience en cellule à enclumes de saphir. Diamètre de l'échantillon : 600 microns.

position de la solution initiale pourrait résulter en une abondance préjudiciable de cristaux de glace ou de sel.

Les quelques observations réalisées lors de cette première expérience furent encourageantes. À partir d'une solution initiale à 15 % en masse de $MgSO_4$, le protocole de mesure put être appliqué aux eutectiques à 40 et 130 MPa (pressions estimées après correction grâce aux données acquises dans le système unaire). En supposant une évolution monotone de la composition eutectique de 17 à 12 % en masse de $MgSO_4$ entre 0 et 0.2 GPa, ces observations ont été conduites à des concentrations de 16.0 et 13.7 % en masse (les spectres acquis n'ont pas encore été exploités). La figure 5.11, page 230, illustre les conditions d'acquisition du point eutectique à 40 MPa. Bien que des quantités appréciables de cristaux d'epsomite et de glace $H_2O$ Ih étaient encore présentes dans le système, la solution fut aisément échantillonnée au spectromètre (la taille du spot laser sur l'échantillon est comparable aux rubis visibles), et l'échantillon fut stable sur la durée d'acquisition de chaque spectre. Cette expérience mit également en évidence l'importance d'exploiter les isochores lors des futures explorations du système binaire. L'exploitation des premiers spectres acquis à ces deux points devra confirmer une bonne répétabilité des estimations des concentrations afin de valider l'approche quantitative, la mesure de composition étant nécessairement moins favorable en présence de cristaux réagissant aux variations mêmes minimes de pression ou de température que dans un échantillon complètement liquide. D'un point de vue pratique toutefois, la méthode développée semble toutefois pouvoir être mise en œuvre sans difficulté lors des expériences futures.

# Chapitre 6

# Implications et perspectives

Ce dernier chapitre présente les implications et perspectives des travaux menés dans les systèmes $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$. La section 6.1 pose tout d'abord le contexte de ces applications en présentant les arguments théoriques et les données géophysiques contraignant aujourd'hui la structure des hydrosphères des grands satellites de glace de Jupiter et Saturne, et, d'un point de vue plus global, la structure générale de ces corps. Dans ce cadre général, la section 6.2 illustre comment le $MgSO_4$, le $CO_2$ et le $CH_4$ - constituants majeurs du système solaire externe - amènent à nuancer les scénarios évolutifs et structures présentes supposées de Ganymède, Callisto et Titan. Dans la perspective d'une compréhension plus poussée de ces corps, la section 6.3 introduit les principales pistes numériques et expérimentales ouvertes à la fin des présents travaux.

## 6.1 Les hydrosphères des satellites de glace

### 6.1.1 La formation des hydrosphères

La structure d'un satellite est une conséquence directe de son histoire, commencée à sa formation et poursuivie grâce aux mécanismes de différentiation planétaire. La considération de ces mécanismes permet donc d'envisager les principales étapes de l'évolution de ces corps, et, à l'aide des données issues des missions spatiales, de contraindre leur structure présente. Les présents scénarios d'évolution des satellites de glace résultent de travaux menés sur plusieurs décennies. Ces études ont bénéficié progressivement d'une compréhension accrue du comportement des planètes telluriques, d'une multiplication des expériences de laboratoire caractérisant des systèmes chimiques d'intérêt aux conditions de pression et de température adéquates, de données issues des missions spatiales successives, et du développement des outils et méthodes numériques permettant une application toujours plus poussée des équations de la physique, de la chimie et de la thermodynamique.

La figure 6.1, page 234, propose ainsi différents scénarios évolutifs pour Titan (Tobie *et al.*, 2013). D'une façon générale, ces scénarios sont transposables aux

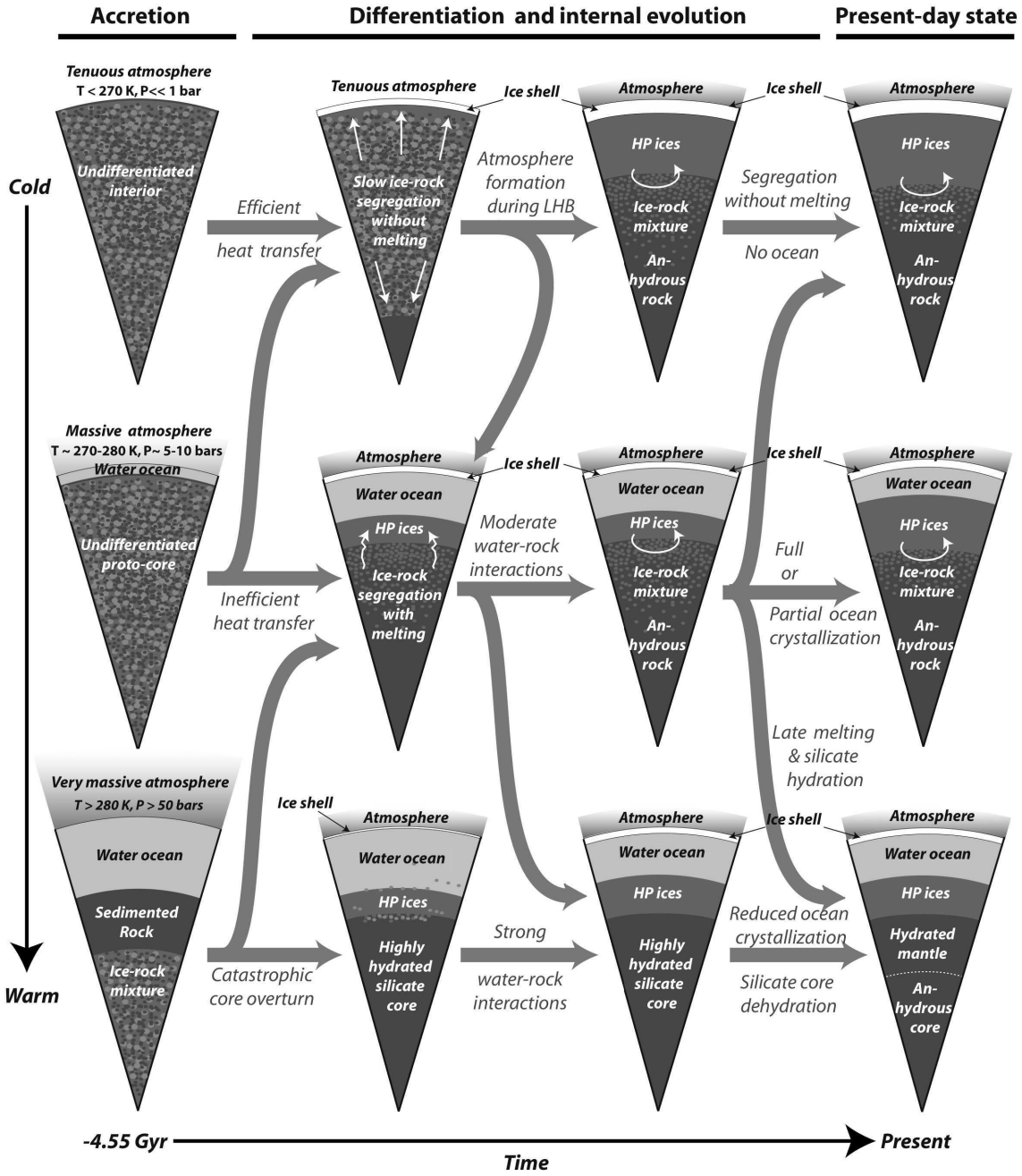



**Figure 6.1** – Possibles scénarios d'évolution de Titan (figure 1.5 de Tobie *et al.*, 2013). Ces différents modèles d'évolution proposés pour Titan sont d'une façon plus générale transposables à tous les grands satellites. Ces chemins évolutifs illustrent le rôle crucial de la température dans la différentiation des lunes. Tous les scénarios, à l'exception du plus froid, aboutissent à la ségrégation de l'eau et des autres volatils en surface (constitution d'une hydrosphère) et à la formation d'un réservoir liquide. L'évolution de cette hydrosphère dépend notamment des conséquences de la présence des sels et gaz dissous dans ce réservoir liquide, objet des présents travaux.

autres grands satellites de glace. Cette figure illustre la multiplicité des scénarios envisagés aujourd'hui pour expliquer l'évolution des satellites de glace et éclaire les relations complexes pouvant exister entre deux états instantanés de l'histoire d'une lune. Également, ces relations illustrent comment la compréhension de la structure

actuelle des satellites peut aider à contraindre les conditions passées les ayant affectés et, d'une façon plus générale, ayant caractérisé le système solaire depuis sa formation.

Les principaux constituants des corps telluriques du système solaire sont habituellement regroupés en trois grandes familles, à savoir, des plus volatils aux plus réfractaires (des plus légers aux plus denses) : les glaces ($1 \sim 1.5$ g.cm$^{-3}$), les silicates ($2.5 \sim 3.5$ g.cm$^{-3}$) et les métaux ($5 \sim 8$ g.cm$^{-3}$). Si les conditions exactes de la formation des satellites par accrétion dans les nébuleuses planétaires et apports d'impacteurs ne sont pas encore précisément connues, une accrétion au moins en partie homogène est envisagée (Coradini *et al.*, 2010 ; Mosqueira *et al.*, 2010). De cette accrétion doit résulter des satellites peu différenciés formés au moins en partie d'un mélange irrégulier de glaces, silicates et métaux. Les satellites suffisamment chauds à la fin de leur accrétion peuvent dès ce stade présenter une enveloppe externe en partie différenciée mais conservent sans doute toujours un intérieur plus primitif (figure 6.1, stades d'accrétion à différentes températures).

À partir de ce stade, la différentiation du satellite va dépendre de l'évolution de sa température interne. Sous l'action de sources d'énergie modestes et d'une dissipation thermique efficace, la viscosité trop élevée des différents constituants empêche leur séparation efficace par ségrégation gravitaire. À l'échelle de plusieurs milliards d'années, une activité convective peut néanmoins, sans processus de fusion, amener à la constitution d'une couche superficielle riche en eau (hydrosphère) et d'un noyau rocheux partiellement différenciés (figure 6.1, scénario froid). Sous l'action de sources d'énergie modérées, des températures de quelques centaines de degrés Celsius peuvent être atteintes à l'intérieur du satellite. De telles températures sont suffisantes pour entraîner la fusion des volatils et la constitution d'une hydrosphère mieux définie. Ces températures, cependant, ne permettront pas une séparation efficace des métaux et des silicates ni la déshydratation de ces derniers. Dans ce scénario intermédiaire (scénario envisagé pour Callisto et Titan, représenté par les parcours modéré et chaud de la figure 6.1), l'intérieur de métaux et silicates est encore largement indifférencié. Sous l'action de sources d'énergie plus importantes permettant au satellite d'atteindre ou de dépasser le millier de degrés, métaux et silicates peuvent enfin se séparer et se déshydrater et ainsi constituer un noyau métallique (liquide si les températures le permettent) et un manteau silicaté anhydre (scénario envisagé pour Ganymède et Europe, non représenté).

La formation d'une hydrosphère est la première étape de toute différenciation d'un satellite de glace. À l'exception des scénarios les plus froids, la fusion d'une partie de cette hydrosphère - la formation d'un océan - est une conséquence inévitable des températures de fusion peu élevées des glaces d'eau. L'évolution de l'hydrosphère au cours du refroidissement du satellite et la persistance présente de ces océans demeurent aujourd'hui des questions primordiales. En accord avec les données issues des missions spatiales, les modèles actuels sont à même d'expliquer l'existence présente d'océans dans les grands satellites de Jupiter et Saturne, notamment grâce à la présence de composés dissous (gaz et sels) dans ces réservoirs et à l'effet de ces composés sur la courbe de fusion des glaces. Cependant, l'évolution structurelle de ces hydrosphères ne dépend pas seulement du comportement thermique de ces réservoirs liquides mais également de leur comportement gravitaire. Par manque de

données (densités des solutions aqueuses sous pression), ce second paramètre n'avait pas encore été pris en compte dans les modèles jusqu'à très récemment. Après un rappel des arguments à la base des modèles de structure actuels des satellites de Jupiter et Saturne, ce chapitre propose une première vue de l'importance de cette question.

### 6.1.2 Facteurs à l'origine d'océans dans les hydrosphères

L'état des hydrosphère des satellites, et plus particulièrement l'existence de réservoirs liquides dans ces hydrosphères, est une conséquence du comportement des matériaux la composant aux conditions de pression et température y régnant. Afin d'éclairer cette question, le comportement général des diagrammes de phase des systèmes riches en eau et les principales sources d'énergie attendues dans les satellites sont présentés ci-après.

#### Le diagramme de phase de l'eau et l'effet des contaminants

Aux pressions et températures attendues dans les hydrosphères de Ganymède, Callisto et Titan, conditions modestes en comparaison de celles régnant à l'intérieur des planètes telluriques, le diagramme de phase de l'eau se révèle déjà complexe. Entre 200 et 400 K et de 0 à 2 GPa, cinq phases de glace d'eau (les glaces Ih, II, III, V et VI) ont été identifiées dès les premières expériences de Bridgman en 1912 (figure 6.2, page 237). La présence de glace VII est également envisagée à plus haute pression dans le manteau peu différencié de Callisto, mais pas dans les hydrosphères à proprement parler des trois grands satellites. À la glace Ih d'une densité inférieure à celle de l'eau liquide, bien connue sur Terre, s'opposent les glaces dites de "haute pression" existant au-delà de 0.2 GPa, toutes plus denses que la phase liquide (figure 6.2). La suite des glaces Ih - III - II - V - VI constitue une série de phases de densités moyennes croissantes accommodant des pressions de plus en plus élevées. De la même façon que les transitions de phase entre les silicates ferro-magnésiens structurent le manteau terrestre, ces différentes glaces structurent les hydrosphères des grands satellites et affectent leur évolution, en impactant par exemple les processus convectifs.

Depuis les premiers travaux de Lewis en 1971, il est envisagé qu'une partie de l'hydrosphère de ces grands satellites soit liquide. La possible existence d'océans sous les surfaces des mondes de glace tient en premier lieu au comportement particulier de la molécule d'eau. Sous l'effet de la pression, la matière tend à adopter des états plus denses : ce comportement général est bien représenté par les densités croissantes des glaces d'eau décrites ci-dessus. Pour l'essentiel, la matière est plus dense sous forme solide que sous forme liquide : dans ce cas général, une augmentation de pression favorise donc les phases solides. Ce mécanisme permet par exemple au manteau terrestre de rester à l'état solide en dépit des températures élevées y régnant. La faible densité de la glace Ih, inférieure à celle de l'eau sous forme liquide, inverse ce mécanisme : dans ce cas particulier, une augmentation de pression favorise la fusion

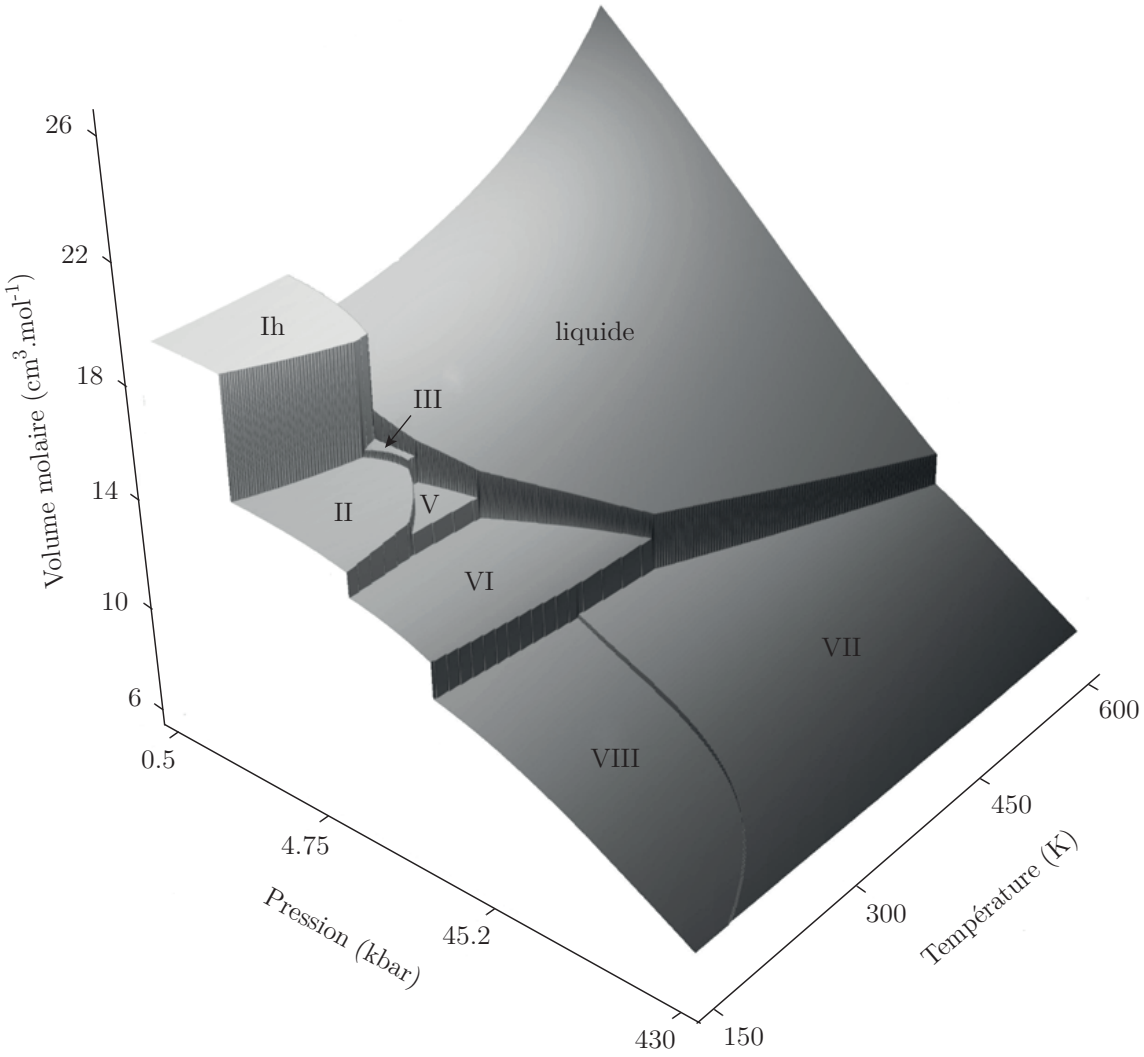



**Figure 6.2** – Diagramme de phase du système unaire $H_2O$ en pression, température et volume (figure 4 de l'article de Dunaeva *et al.*, 2010). Bien que les gammes de pressions et températures attendues jusqu'au centre des grands satellites Ganymède, Callisto et Titan recouvrent une partie des domaines d'existence de toutes les phases présentées dans ce diagramme, les hydrosphères de ces satellites, par différenciation, ne dépassent pas les pressions du domaine de stabilité de la glace VI. Les fortes variations de densité entre les différentes phases de glace et la phase liquide sont responsables de la structuration des hydrosphères et favorisent l'existence de réservoirs liquides sous des couches de glace en surface.

de la glace Ih et l'existence de la phase liquide. Dans le diagramme de phase du système unaire $H_2O$, cette différence de densité est intrinsèquement liée au caractère négatif de la pente de Clausius-Clapeyron définissant l'équilibre entre la glace Ih et le liquide (figure 6.3, page 239). Cette caractéristique atypique du diagramme de phase de l'eau a deux implications majeures pour la structure interne des mondes de glace. Premièrement, l'abaissement du point de fusion de la glace Ih avec l'augmentation de pression (synonyme de profondeur dans le satellite) crée entre 0 et 0.6 GPa un domaine dans lequel l'eau sous forme liquide reste stable à plus basse température qu'à pression ambiante (figure 6.3). Sous l'effet de l'augmentation de la pression et de la température à l'intérieur du satellite, l'existence de cette lacune favorise

grandement l'existence de la phase liquide. Deuxièmement, la plus faible densité de la glace Ih par rapport à la phase liquide implique par gravité que tout océan soit présent non pas en surface du satellite mais plus en profondeur, isolé sous une couche de glace. La région de stabilité de cet océan est ainsi isolée des basses températures de l'environnement des planètes géantes (environ 150 K et 100 K à proximité de Jupiter et Saturne, respectivement) et soumis aux plus fortes températures attendues plus en profondeur dans le satellite. Ces deux phénomènes concourent à la formation et à la persistance d'océans internes.

Le cas de la glace Ih mis à part, la formation des glaces de haute pression à partir de la phase liquide est favorisée par une augmentation de la pression. Europe, dont l'hydrosphère est trop peu épaisse pour permettre la formation de ces polymorphes, présente probablement un océan directement au contact d'un manteau silicaté. Au contraire, les hydrosphères de Ganymède, Callisto et Titan, suffisamment massives pour permettre la formation des glaces V et VI, doivent présenter des océans prisonniers entre une couche de glace superficielle et un manteau de glaces profond. L'existence et l'épaisseur de chacune de ces couches (solides et liquide) à un moment donné de l'histoire d'un satellite dépendent directement du profil thermique de celui-ci. La figure 6.3 illustre la relation entre le diagramme de phase de l'eau et le géotherme et la structure de l'hydrosphère d'un satellite tel que Ganymède.

Si la faible température de fusion des glaces en comparaison des matériaux silicatés favorise grandement la fusion des hydrosphères, la composition probablement complexe de ces réservoirs aqueux permet leur persistance lors du refroidissement des satellites. Bien que la question de cette composition reste aujourd'hui mal contrainte, les qualités de solvant de l'eau liquide et les nombreux composés (sels et volatils) mobilisés lors de l'accrétion et/ou de l'évolution des satellites sont certainement à l'origine, comme sur Terre, d'une chimie océanique complexe. L'incorporation privilégiée de contaminants dans la phase aqueuse, et non dans les phases de glace dans lesquelles ces contaminants sont moins solubles, est responsable d'une extension du champ de stabilité de la phase liquide comparativement au système unaire (baisse du point de fusion des glaces). Cet effet antigel varie fortement d'un contaminant à l'autre mais devient généralement sensible (point de fusion des glaces diminué de plusieurs degrés) à partir de concentrations de l'ordre de quelques pourcents molaires. Dans les systèmes irréguliers et/ou impliquant un contaminant fortement soluble, cet effet antigel peut devenir très important : ainsi, dans une solution à 30 % de $NH_3$, proche de l'eutectique, la température de fusion des glaces d'eau est abaissée d'une centaine de degrés. À titre d'illustration, la figure 6.3 présente l'influence sur la structure d'une hydrosphère de l'incorporation de 10 % molaires de $NH_3$ dans le réservoir aqueux (par comparaison à la structure obtenue en présence d'eau pure).

De telles concentrations ne représentent pas la composition du système "hydrosphère" global mais la composition du sous-système "océan". L'eau étant considérée comme le constituant largement majoritaire des hydrosphères, aucun modèle n'envisage aujourd'hui que de tels océans aussi riches en contaminants aient existé peu après la formation des satellites lorsque ceux-ci étaient plus chauds et qu'une large partie de leur hydrosphère pouvait être liquide. Cependant, même de très faibles concentrations originelles en contaminants doivent mener, par cristallisation lors du

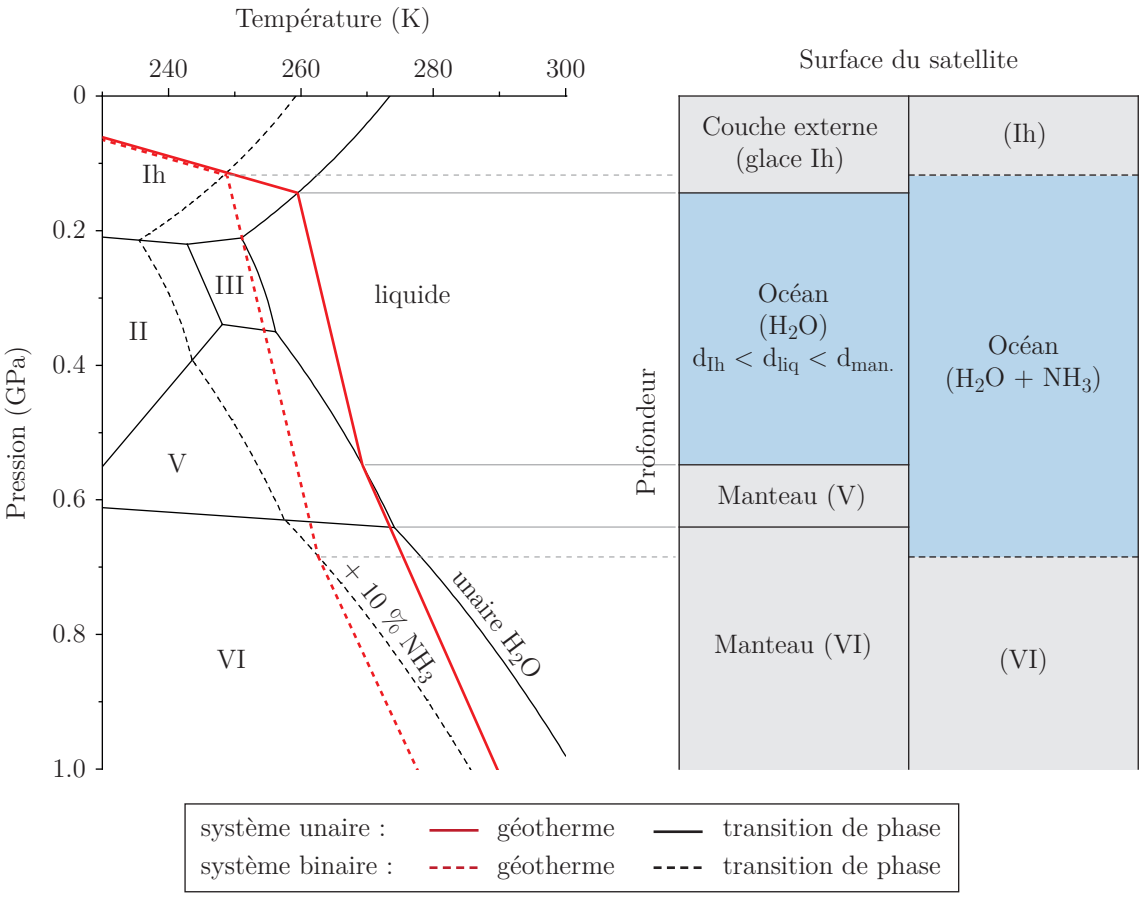



**Figure 6.3** – Implications du diagramme de phase de l'eau pour l'existence d'océans dans les mondes de glace. Dans le système unaire $H_2O$, la plus faible densité de la glace Ih par rapport au liquide favorise l'intersection du liquidus de la glace et du profil thermique du satellite (diagramme de phase, à gauche), et, en conséquence, l'existence d'un domaine liquide en profondeur (structure du satellite, à droite). Par cette même caractéristique, l'océan est gravitairement stable à la base de la couche de glace Ih et est donc isolé des températures plus froides en surface du satellite. La présence d'espèces dissoutes dans la solution aqueuse peut notablement diminuer la température de fusion des glaces (lignes pointillées) comparativement au système unaire (lignes pleines), favorisant ainsi l'étendue du réservoir liquide et permettant sa subsistance lors du refroidissement du satellite.

refroidissement du satellite, à des solutions aqueuses concentrées : la composition finale de tout système aqueux refroidi progressivement est toujours celle de l'eutectique. À des âges avancés des satellites, après la cristallisation de la majeure partie de l'hydrosphère, des effets antigels aussi importants que celui de l'ammoniac à haute concentration deviennent donc pertinents et peuvent permettre la persistance à beaucoup plus basse température d'océans réduits.

### Le bilan thermique des satellites et l'importance du chauffage de marée

L'état thermique interne d'un satellite dépend de ses sources d'énergie et de l'efficacité de son refroidissement. Sur les corps planétaires isolés, les sources d'énergie internes proviennent essentiellement de l'accrétion, de la désintégration d'éléments radioactifs, et des processus de différentiation. Lors de la formation des planètes et

des satellites, une quantité importante de l'énergie potentielle de pesanteur et de l'énergie cinétique des impacteurs est dissipée sous forme d'énergie thermique. De la même façon, la contraction des corps sous leur propre masse génère également de la chaleur. Au cours de et peu après leur formation, les corps suffisamment chauds - suffisamment peu visqueux - peuvent se différencier, convertissant ainsi leur énergie potentielle gravitaire en énergie thermique par transit des éléments plus lourds vers leur centre. La cristallisation des liquides (énergie latente de cristallisation) et les réactions chimiques exothermiques (e.g. la serpentinisation) contribuent également à la production de chaleur. Lorsque la fraction de silicates composant le corps est notable, l'énergie produite par la désintégration des éléments radioactifs apporte également une contribution majeure au bilan thermique. Cette source d'énergie est plus importante dans la jeunesse des corps lorsque les isotopes à demi-vies courtes (aluminium, fer, manganèse) sont encore présents en quantités importantes ; à l'échelle de plusieurs milliards d'années, cette énergie est essentiellement fournie par les isotopes de plus longues demi-vies (uranium, thorium, potassium) mais dont les productions sur un laps de temps donné sont moindres.

L'essentiel de ces sources d'énergie sont précoces et/ou fortement décroissantes dans le temps et constituent un capital déterminé à la fin de l'accrétion. Ces sources d'énergie dépendent du volume de la planète ou du satellite, au contraire du refroidissement dépendant lui de leur surface : pour cette raison, l'augmentation du rayon d'un corps planétaire favorise davantage son capital thermique que son refroidissement. À compositions égales, un corps planétaire plus massif sera donc plus chaud et se refroidira plus lentement qu'un corps de taille plus modeste. Ainsi, en comparaison des planètes telluriques, les masses plus réduites des satellites de glace et leur fraction rocheuse moindre limitent nettement leur production thermique et favorisent leur refroidissement plus rapide. Les mécanismes de ce refroidissement affectent son efficacité et leur prise en compte en parallèle des sources d'énergie est donc nécessaire pour appréhender l'évolution d'un satellite. Ainsi, le premier modèle d'évolution proposé par Lewis (1971), ne prenant en compte que la conduction comme mécanisme dissipatif, amenait à la conclusion que les grands satellites ($r \geq$ 1000 km) restaient aujourd'hui suffisamment chauds pour qu'une grande partie de leur hydrosphère soit encore liquide. Au contraire, quelques années plus tard, Reynolds et Cassen (1979) arrivent à des conclusions opposées en prenant en compte l'action de la convection dans les hydrosphères. Sous l'effet de ce mécanisme dissipatif beaucoup plus efficace, Reynolds et Cassen concluent que si les satellites du système solaire externe ont effectivement pu abriter des océans, l'espérance de vie de ces réservoirs liquides n'a pas dû dépasser quelques centaines de millions d'années, excluant de ce fait leur persistance jusqu'à nos jours.

Au contraire des planètes telluriques cependant, les interactions gravitationnelles entre les planètes géantes et leurs satellites sont une source d'énergie majeure pour ces derniers. Les grands satellites du système solaire externe sont suffisamment proches de leur planète pour que l'attraction gravitationnelle de celle-ci, suffisamment massive, les déforme sensiblement. Ces forces de marée se combinent à la force centrifuge affectant le satellite en rotation autour de la planète, modifiant ainsi le profil du satellite isolé (sphère aplatie aux pôles par rotation). Les orbites des

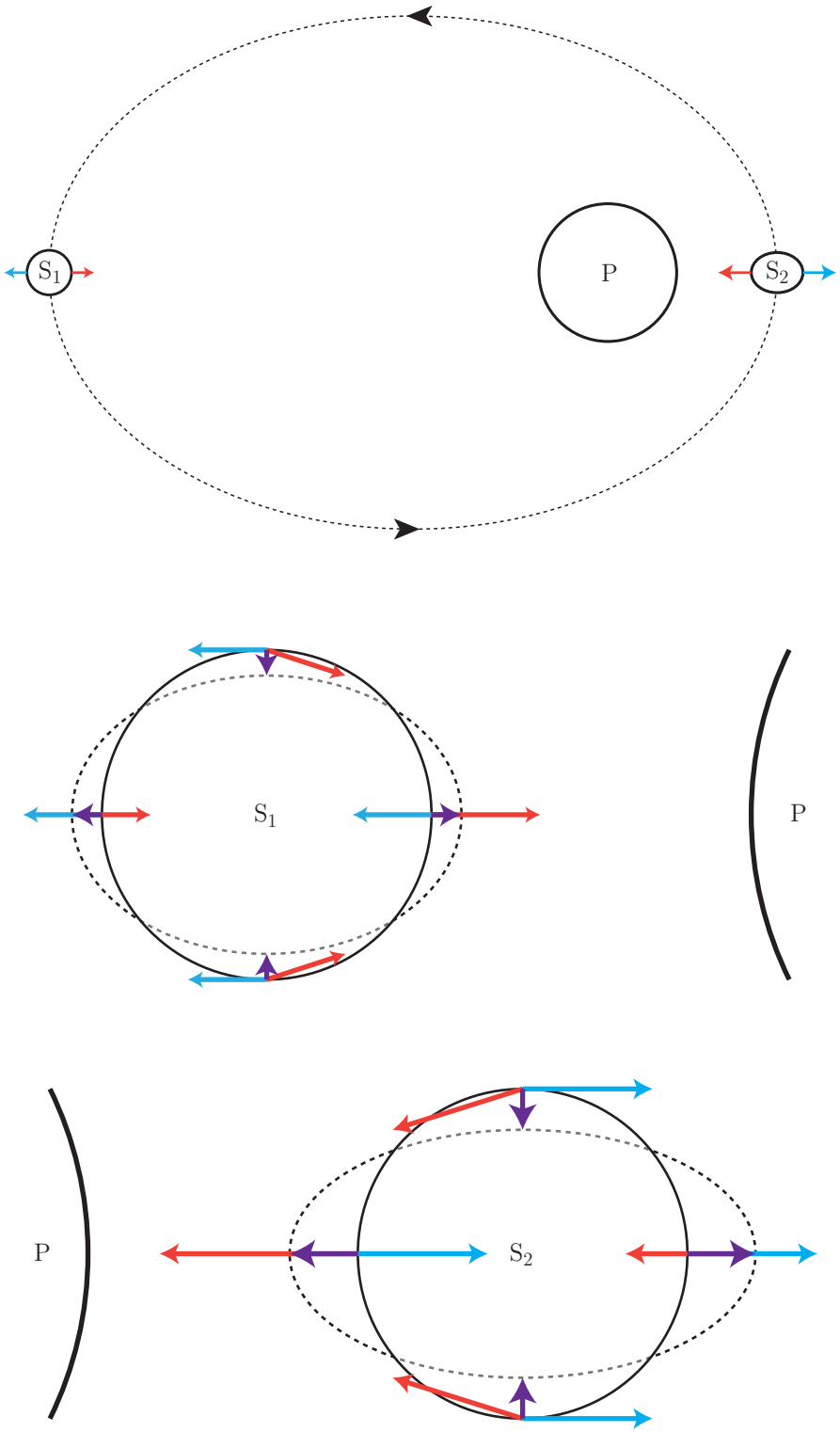



**Figure 6.4** – La dissipation de marée, moteur thermique des satellites des planètes géantes. En orbite autour d'une planète (P), un satellite (S) est soumis à une force centrifuge, constante en tout point (flèches bleues), et à une force d'attraction dirigée vers la planète, plus intense pour les parties du satellite plus proches de celle-ci (flèches rouges). Les forces résultantes (flèches violettes) sont responsables d'une déformation du satellite. En raison de l'excentricité de l'orbite du satellite, ces déformations sont périodiques (déformations aux positions $S_1$ et $S_2$). Les frictions résultantes à l'intérieur de la lune contribuent positivement à son bilan thermique.

| Satellite | Sources d'énergie après accrétion | | | Sources d'énergie actuelles | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{rad}(t_0)$ $W.m^{-3}$ | $E_{rot}(t_0)$ $W.m^{-3}$ | $E_{diff}$ $W.m^{-3}$ | $E_{rad}(t_{pr})$ $W.m^{-3}$ | $E_{rot}(t_{pr})$ $W.m^{-3}$ |
| Europe | $1.0 \times 10^{-7}$ | $3.4 \times 10^{-5}$ | $8.9 \times 10^{-8}$ | $1.3 \times 10^{-8}$ | $1.6 \times 10^{-7}$ |
| Ganymède | $4.8 \times 10^{-8}$ | $1.2 \times 10^{-4}$ | $5.5 \times 10^{-7}$ | $6.0 \times 10^{-9}$ | $3.6 \times 10^{-9}$ |
| Callisto | $4.4 \times 10^{-8}$ | $2.5 \times 10^{-6}$ | $6.6 \times 10^{-8}$ | $5.4 \times 10^{-9}$ | $2.7 \times 10^{-9}$ |
| Titan | $4.6 \times 10^{-8}$ | $4.1 \times 10^{-6}$ | $1.1 \times 10^{-7}$ | $5.6 \times 10^{-9}$ | $6.3 \times 10^{-8}$ |

**Tableau 6.1** – Principales sources d'énergie des grands satellites de glace de Jupiter et Saturne (d'après Hussmann *et al.*, 2010). Afin de permettre une comparaison entre les différents satellites, les puissances sont rapportées au volume de chaque lune ($W.m^{-3}$). Les énergies produites par désintégration des éléments radioactifs ($E_{rad}$) et par dissipation de marée ($E_{rot}$) sont comparées après la formation du satellite ($t_0$) et à l'époque actuelle ($t_{pr}$). L'énergie résultant de la différenciation des satellites est calculée en supposant une durée de différentiation de 100 millions d'années. Les sources d'énergie varient notablement entre les différents satellites, selon leur composition (teneur en silicates) et l'évolution de leur excentricité. Néanmoins, ces estimations illustrent le rôle majeur joué par la dissipation de marée depuis la formation des satellites jusqu'à nos jours.

satellites n'étant pas parfaitement circulaires mais étant affectées de légères excentricités, leur déformation varie au cours du temps (figure 6.4, page 241). En raison du comportement visco-élastique des matériaux planétaires à ces échelles spatiales et temporelles, ces déformations cycliques génèrent une friction entraînant la conversion de l'énergie de marée en énergie thermique. Cette conversion est un phénomène dissipatif : sur de longues périodes de temps, la dissipation des déformations de marée tend à réduire l'excentricité des orbites des satellites et donc à faire décroître l'amplitude des déformations. Les excentricités observées actuellement sont donc probablement les résidus d'excentricités plus marquées ayant constitué une source d'énergie thermique majeure durant la jeunesse des satellites. Les interactions entre les satellites d'une même planète telles que la résonance orbitale entre Io, Europe et Ganymède peut mitiger cette dissipation et faire perdurer cette source d'énergie sur des périodes de temps plus étendues.

Peale, Cassen et Reynolds (1979) prédisent pour la première fois l'importance de ce mécanisme en s'intéressant à Io. Quelques jours plus tard, les premières images de la surface et des éruptions de Io par Voyager 2 en apportent une confirmation spectaculaire. Quelques mois plus tard, Cassen et Reynolds (1979) transposeront ces travaux à Europe, confirmant ainsi le rôle déterminant du chauffage de marée quant à l'existence d'océans dans les satellites de glace. Aujourd'hui, la dissipation de marée est ainsi vue comme la principale source d'énergie thermique des satellites de glace les plus actifs, quand leurs autres sources d'énergie se sont nettement amoindries.

Le tableau 6.1 page 242 synthétise les estimations des principales sources d'énergie des grands satellites de glace de Jupiter et Saturne (d'après Hussmann *et al.*, 2010) et illustre ainsi l'importance du chauffage par dissipation de marée dans l'histoire de ces lunes. Peu après la formation des satellites, quand ceux-ci présentent des orbites nettement excentriques, le chauffage de marée est une source d'énergie considérable, deux à trois ordres de grandeur supérieure aux principales autres sources

(chauffage radiogénique et différentiation). Après 4.5 milliards d'années, toutes ces sources sont amoindries ; même dans ce contexte cependant, la dissipation de marée reste la source d'énergie largement majoritaire d'Europe et de Titan et contribue pour un tiers aux bilans de Ganymède et Callisto. Ce mécanisme est ainsi primordial pour le maintien de températures suffisamment élevées à l'intérieur de ces satellites pour permettre la persistance d'océans. En retour, la présence d'un océan a une influence majeure sur la localisation de la dissipation de marée à l'intérieur des satellites de glace. L'océan, en découplant la couche de glace supérieure de la structure profonde d'un satellite, augmente l'intensité de la dissipation dans la couche superficielle au détriment du manteau de glaces et/ou de silicates de la lune (e.g. Cassen *et al.*, 1979 ; Moore et Schubert, 2003 ; Sohl *et al.*, 2003 ; Tobie *et al.*, 2005b).

### 6.1.3 Indices géophysiques d'océans actuels

La confrontation des diagrammes de phase des systèmes aqueux et des sources d'énergie des satellites de glace plaide en faveur de l'existence passée et de la persistance jusqu'à nos jours d'océans sous leur surface. Cependant, en raison de leur difficulté d'accès, ces océans n'ont pas encore été observés directement à ce jour. Toutefois, les données géophysiques collectées par les missions spatiales offrent aujourd'hui des arguments robustes quant à leur présence sous les surfaces des principaux satellites de Jupiter et Saturne. Ces arguments géophysiques sont de deux ordres. D'une part, les océans, couches aux propriétés physiques distinctes à l'intérieur des satellites, interagissent avec les puissantes magnétosphères des planètes géantes. D'autre part, ces océans conditionnent en partie les réponses mécaniques des satellites aux contraintes gravitationnelles des systèmes planète-lunes dont ceux-ci font partie. Ces deux familles d'arguments sont présentées ci-après.

#### Réponse magnétique des satellites

Un matériau conducteur présent dans un champ magnétique variant dans le temps est sujet à une différence de potentiel électrique à l'origine de courants appelés courants de Foucault (angl. *eddy currents*). En retour, ces courants électriques génèrent un champ magnétique induit opposé au champ primaire et l'empêchant de pénétrer dans le conducteur. Ce champ induit (ou par différence l'écart entre le champ primaire attendu en l'absence de conducteur et le champ primaire observé) dépend de la position, de la géométrie et de la conductivité de l'élément conducteur. L'observation attentive du champ magnétique à proximité d'un satellite permet donc de caractériser indirectement la profondeur, l'épaisseur, et la conductivité d'une couche conductrice telle qu'un océan salé éventuellement présente sous la surface (Khurana *et al.*, 2009).

La figure 6.5, page 244, illustre le mécanisme à l'origine du champ magnétique induit et l'effet résultant sur les lignes de champ à proximité d'un satellite présentant une couche conductrice en profondeur. À proximité du plan équatorial du dipôle magnétique (planète) générant le champ primaire, les lignes du champ magnétique

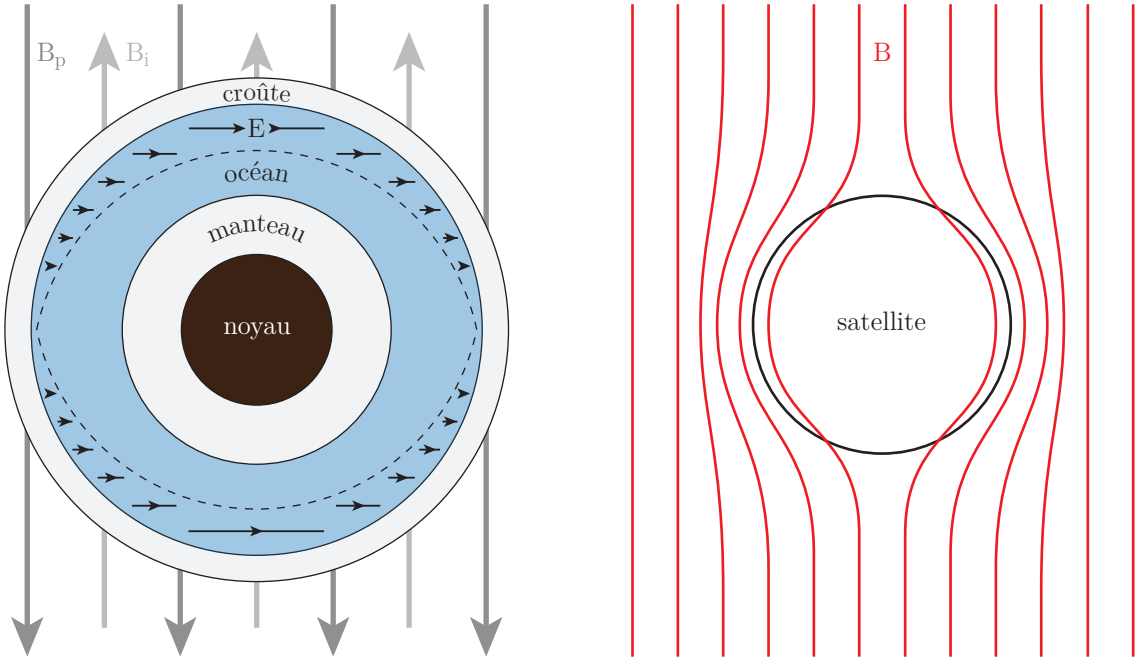



**Figure 6.5** – Génération d'un champ magnétique induit par un océan interne (inspiré de Khurana *et al.*, 2009). À gauche, le champ magnétique primaire de la planète géante ($B_p$) génère des courants de Foucault (E) dans la couche conductrice qu'est l'océan. Si l'océan est suffisamment épais, la profondeur de circulation des courants est limitée par effet de peau (ligne pointillée). Ces courants électriques génèrent en retour un champ magnétique secondaire induit ($B_i$) déviant le champ primaire. À droite, le champ résultant (B) est ainsi détourné des régions internes du satellite.

arrivant sur le satellite forment un champ homogène, unidirectionnel ($B_p$). Dans cette géométrie, les lignes de courant parcourant la couche conductrice (E) existent dans le plan normal aux lignes du champ primaire. Comme pour tout courant électrique, la circulation des courants de Foucault est limitée à la partie superficielle de la couche conductrice. Cet effet de peau dépend de la périodicité du champ magnétique responsable de l'induction et de la conductivité de la couche conductrice. À cause de la géométrie sphérique de la couche conductrice, l'épaisseur constante (à conductivité constante) exploitée par les courants de Foucault correspond à une profondeur maximale dans la couche conductrice uniquement aux pôles de l'axe normal à la circulation des courants. À titre d'exemple, pour une périodicité de 10 h correspondant à la durée d'un jour jovien, l'effet de peau dans un océan présentant une conductivité comparable à l'océan terrestre serait de 60 km (Khurana *et al.*, 2009) : cet effet n'est donc pas négligeable pour des océans épais et/ou notablement conducteurs. À l'échelle du satellite, l'ensemble des courants de Foucault génèrent un champ magnétique secondaire de même direction mais de sens opposé au champ primaire appelé champ induit ($B_i$). Le champ magnétique global résultant est, par comparaison au champ primaire, dévié de l'intérieur du satellite. L'intensité de cet écart (ou l'intensité du champ secondaire), éventuellement perceptible à proximité du satellite, est d'autant plus importante que la couche conductrice est moins profonde, plus épaisse et plus fortement conductrice.

À ce jour, des champs magnétiques induits ont été détectés de façon certaine

pour les lunes de glace Europe et Callisto, et de façon probable pour Ganymède. L'inversion des données magnétiques est compliquée par la faible intensité des champs induits de ces lunes par rapport à la magnétosphère jovienne, par les perturbations induites par le plasma présent dans l'environnement des lunes, et dans le cas de Ganymède par l'existence d'un champ magnétique interne propre à la lune. L'identification claire d'un champ magnétique induit nécessite plusieurs observations rapprochées dans le temps afin de mettre en évidence sa périodicité contrastant avec les champs magnétiques intrinsèques et rémanents temporellement beaucoup plus stables (Kivelson *et al.*, 1999). Également, ces observations doivent être conduites suffisamment proches de la lune et avec une résolution suffisante, l'effet global du champ induit sur le champ primaire s'estompant rapidement avec l'éloignement au satellite. Les données magnétiques recueillies par la sonde Galileo ont permis de contraindre la présence de couches conductrices sous les surfaces des trois satellites de glace galiléens (Khurana *et al.*, 1998 ; Kuramoto *et al.*, 1998 ; Kivelson *et al.*, 1999 ; Kivelson *et al.*, 2000 ; Zimmer *et al.*, 2000 ; Kivelson *et al.*, 2002 ; Hand et Chyba, 2007 ; Schilling *et al.*, 2007 ; Khurana *et al.*, 2009). Ces couches conductrices seraient situées à des profondeurs inférieures à quelques dizaines (Europe) ou quelques centaines de kilomètres (Ganymède, Callisto), ce qui contraint ainsi leur existence au cœur des hydrosphères. Dans ce contexte, l'explication la plus plausible serait la présence sous les couches de glace supérieures de ces satellites de vastes océans aqueux de plus d'une dizaine de kilomètres d'épaisseur. Les océans à l'origine de ces perturbations magnétiques devraient être conducteurs, ce qui impliquerait que des ions y seraient présents en quantités notables. Ainsi, Hand et Chyba (2007) démontrent que l'océan d'Europe, dans le cas supposé d'une composition dominée en ions magnésium et sulfate, doit présenter une salinité proche de la saturation pour expliquer les perturbations magnétiques observées à proximité de la lune.

En dépit de la présence supposée d'un océan sous la surface de Titan, aucun champ magnétique induit n'a pu être détecté à proximité de cette lune. Bien que Cassini ait complété fin 2013 près d'une centaine de survols de Titan, aucun n'a permis de détecter la signature du champ induit probablement présent, ce en raison de son intensité relativement faible (le champ magnétique de Saturne est moins intense que celui de Jupiter), des hautes altitudes de survol de la sonde (l'atmosphère dense du satellite interdit les passages à faible altitude) et des perturbations imputables à l'atmosphère du satellite (Béghin *et al.*, 2012). Cependant, cette même atmosphère est à l'origine d'une signature magnétique particulière observée lors de la descente du module Huygens jusqu'à la surface de Titan. Sur un corps planétaire, la partie supérieure ionisée de l'atmosphère et une couche conductrice en surface ou sous la surface constituent deux limites conductrices formant une cavité de résonance pour les ondes électromagnétiques de basse fréquence. Sur Terre, l'excitation de cette cavité atmosphérique par la foudre permet l'observation de ces basses fréquences ($< 100$ Hz) connues sous le nom de résonances de Schumann. Le module Huygens s'étant posé à la surface de Titan le 14 janvier 2005 était équipé d'un instrument destiné à mesurer les propriétés électriques et l'activité électromagnétique de l'atmosphère. Bien qu'aucun éclair n'ait été détecté dans l'atmosphère du satellite lors de la descente du module ou lors des nombreux survols de Cassini, un signal à 36 Hz

compatible avec les modes de résonance attendus pour Titan a été détecté. En l'absence d'orages, il est supposé que la cavité de résonance de Titan est excitée par des courants électriques générés dans l'ionosphère par interaction avec le plasma de la magnétosphère de Saturne. D'après les faibles conductivités attendues pour la croûte de Titan, seule la présence d'un océan en profondeur semble en mesure d'expliquer l'existence de ces résonances (Béghin *et al.*, 2010 ; Béghin *et al.*, 2012).

**Réponse mécanique des satellites**

Un satellite en orbite est soumis à l'attraction de sa planète et à une accélération centrifuge. Ces forces variantes dans le temps sollicitent une réponse mécanique du satellite dépendante de ses caractéristiques physiques (épaisseur, élasticité et viscosité des couches formant le satellite). L'existence d'une couche liquide sous la surface d'un satellite, couche au comportement mécanique très différent de celui des glaces et des silicates, entraîne un découplage mécanique entre les deux enveloppes rigides alors séparées. Ce découplage est à l'origine de plusieurs effets distincts dont les amplitudes portent des renseignements sur la profondeur et l'épaisseur de la couche liquide.

Le découplage de la croûte de glace de l'intérieur du satellite peut notablement augmenter l'amplitude des marées à sa surface (figure 6.6, page 247). L'amplitude des marées périodiques dépend notamment de la masse de la planète et de l'éloignement de la lune (une planète plus massive et plus proche entraînant des marées plus importantes), de l'excentricité de l'orbite de la lune et de la masse de cette dernière (un satellite plus massif avec un plus fort potentiel gravitationnel étant moins sujet aux déformations), mais également des propriétés (l'épaisseur et principalement le module de cisaillement) de la croûte recouvrant l'océan. Moore et Schubert (2000, 2003) ont modélisé les réponses de marée d'Europe, de Ganymède et de Callisto en considérant ces trois satellites formés de couches au comportement viscoélastique selon différentes structures internes compatibles avec les modèles de la littérature. Leurs résultats illustrent que la présence d'un océan sous la surface d'un satellite de glace pourrait augmenter d'un ordre de grandeur l'amplitude des marées observées en surface. Ainsi, en présence d'un océan sous la croûte d'Europe, l'amplitude des marées à la surface de la lune pourrait atteindre jusqu'à trente mètres pour une croûte de 1 à 10 km d'épaisseur recouvrant un océan, contre moins d'un mètre si l'hydrosphère du satellite était complètement gelée. Une croûte plus épaisse atténuerait l'amplitude des marées, mais celles-ci ne seraient diminuées que de moitié dans le cas d'une croûte d'une centaine de kilomètres d'épaisseur (Moore et Schubert, 2000). Les mêmes conclusions s'appliquent à Ganymède et Callisto, même si les amplitudes des marées y seraient plus faibles, environ quatre à sept mètres en présence d'un océan sous des croûtes de plusieurs dizaines de kilomètres d'épaisseur mais inférieures à quelques dizaines de centimètres en l'absence d'océans (Moore et Schubert, 2003). Les résultats de Moore et Schubert suggèrent que l'épaisseur de l'océan n'a qu'une influence modérée sur l'amplitude des marées, ce qui ne permet pas de faire de ce critère un moyen de diagnostique précis de la taille d'un océan. La réponse de marée de la croûte dépend du produit de son épaisseur et de son

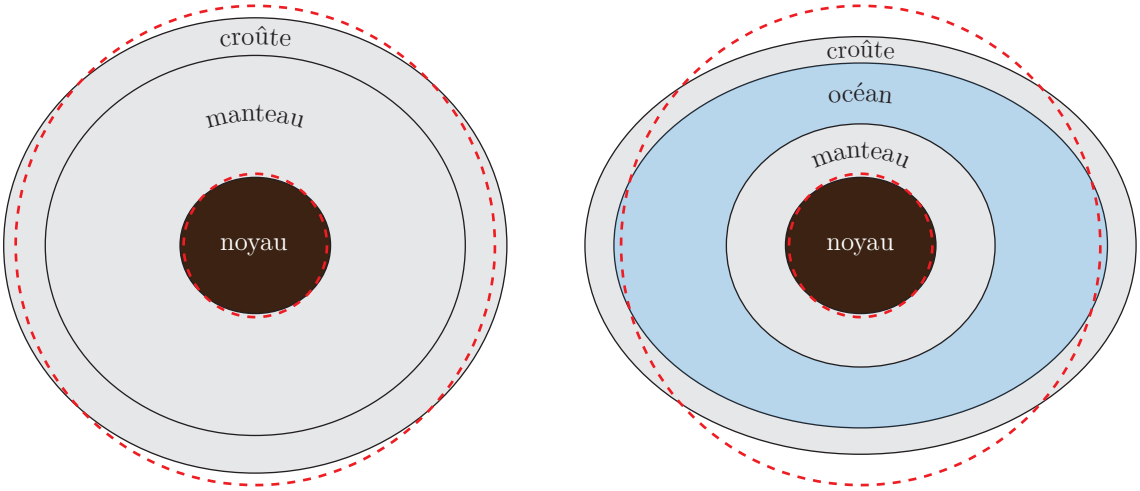



**Figure 6.6** – Déformation de marée d'un satellite en présence ou en l'absence d'un océan interne. Un satellite complètement solide (gauche) présente un couplage important entre l'intérieur et la croûte limitant la déformation de celle-ci. La présence d'un océan (droite), couche incompétente, permet un découplage de la croûte alors plus sujette aux déformations.

module de cisaillement ; ce dernier paramètre n'étant pas bien contraint, la décorrélation de l'épaisseur de la croûte (de la profondeur de l'océan) nécessite l'analyse des librations du satellite (voir ci-après).

Ces hypothèses sont encore prospectives pour les satellites de glace galiléens, les données collectées par Galileo n'étant pas adéquates pour discriminer de telles déformations. La mise en orbite autour de Ganymède de la prochaine mission JUICE pendant près d'un an devrait apporter les contraintes physiques permettant de déterminer la structure interne de la lune (Grasset *et al.*, 2013). Pour le système de Saturne, les données de la mission Cassini ont permis récemment une estimation des déformations périodiques de Titan au cours de sa période orbitale de seize jours. L'amplitude des marées de Titan implique qu'une couche de faible viscosité existe en son intérieur, l'hypothèse privilégiée étant celle d'un océan aqueux sous la croûte du satellite (Iess *et al.*, 2012).

Le bourrelet de marée formé par l'attraction d'une planète sur son satellite tend à synchroniser les périodes de rotation et de révolution de ce dernier. Le bourrelet de marée, formé dans l'allongement de l'axe planète – satellite, entraîne un ralentissement de la rotation du satellite si celle-ci est plus rapide que sa révolution (ou une accélération dans le cas contraire) afin que le satellite présente toujours la même face (le bourrelet) dans l'alignement de la planète. Cependant, un satellite ne peut synchroniser ses périodes de rotation et de révolution tant que son orbite est excentrique, situation dans laquelle sa vitesse orbitale est maximale au périapse (au plus près de la planète) et minimale à l'apoapse. Pour cette raison, une orbite excentrique est responsable d'une oscillation de l'orientation du satellite par rapport à la direction de la planète, oscillation appelée libration (Moore et Schubert, 2003 ; Hussmann *et al.*, 2010). La présence d'un océan sous la surface d'une lune augmente également l'amplitude de ces librations d'au moins un ordre de grandeur (Hussmann *et al.*, 2010 ; Baland et Van Hoolst, 2010). Ces librations dépendent premièrement

de l'épaisseur de la croûte découplée et sont peu affectées par l'existence éventuelle d'un noyau partiellement liquide. Leur observation précise lors de futures missions devrait donc permettre une détermination robuste des profondeurs des océans galiléens (Van Hoolst *et al.*, 2008 ; Baland et Van Hoolst, 2010).

### 6.1.4 Structures de Ganymède, Callisto, Europe et Titan

La prise en compte du comportement des constituants des satellites (diagrammes de phase) conjointement à la modélisation des bilans thermiques de ces derniers permet d'établir des modèles de leur évolution et de leur structure présente. Les données géophysiques collectées par les missions spatiales sont capitales pour contraindre en amont ces modèles et appuyer ou infirmer leurs résultats. Ces données spatiales permettent autant de déterminer des caractéristiques globales des satellites (densité grâce à la masse et au rayon, répartition des masses grâce au moment d'inertie) que d'apporter des contraintes sur la nature et l'état de régions particulières de leur structure interne (indices magnétiques et mécaniques exposés précédemment). Les pages suivantes proposent une vision des structures présentes de Ganymède, Callisto, Europe et Titan d'après les modèles récents, afin de mettre en relief les perspectives présentées dans la suite du chapitre.

#### Ganymède

Avec un rayon de 2630 km, Ganymède est le plus grand satellite du système solaire. Ganymède présente une densité moyenne de 1.94 g.cm$^{-3}$ (Hussmann et al., 2007), intermédiaire entre celles des silicates ($\sim$ 3 g.cm$^{-3}$) et de la glace ($\sim$ 1 g.cm$^{-3}$). Ses modèles de structure interne doivent expliquer cette densité moyennement élevée, un faible moment d'inertie ($\sim$ 0.31, Hussmann *et al.* (2007)) témoignant d'un haut degré de différenciation, et l'existence d'un champ magnétique intrinsèque révélé par la sonde Galileo (Kivelson *et al.*, 1996 ; Schubert *et al.*, 1996 ; Kivelson *et al.*, 1997b ; Kivelson *et al.*, 2002). Les modèles récents s'accordent à faire de Ganymède une lune de glace complexe et active formée d'une épaisse hydrosphère, d'un manteau silicaté, et d'un noyau métallique au moins partiellement liquide (Stevenson, 1996 ; Showman *et al.*, 1997 ; Showman et Malhotra, 1999 ; Sohl *et al.*, 2002 ; Hauck *et al.*, 2006 ; Hussmann *et al.*, 2007 ; Kimura *et al.*, 2009, Shibazaki *et al.*, 2011). L'existence d'un océan sous la surface est supportée par un probable champ magnétique induit (Kivelson *et al.*, 2002) et par les modèles d'évolution thermique et thermo-orbital (Showman *et al.*, 1997 ; Spohn et Schubert, 2003 ; Bland *et al.*, 2009).

Les seuls paramètres géophysiques disponibles pour déterminer la structure interne de la lune ne permettent pas d'arriver à une solution unique (les compositions précises des couches n'étant pas connues), en conséquence de quoi les épaisseurs des trois couches ne peuvent être précisément contraintes. Une structure possible de Ganymède, présentée en figure 6.7, page 250, consisterait en un noyau métallique partiellement liquide enrichi en éléments légers de 700 km de rayon, recouvert d'un

manteau silicaté de 1000 km d'épaisseur et d'une hydrosphère massive de 900 km formée de glace Ih en surface et de glaces de haute pression V et VI plus en profondeur (les dimensions des différentes couches sont données à titre indicatif à ± 100 km, d'après Sohl *et al.* (2002) et Hussmann *et al.* (2007)). Conséquence des grandes dimensions de la lune et de l'épaisseur de son hydrosphère, la pression à la base de cette dernière serait d'au moins 1.3 GPa (Hussmann *et al.*, 2007) et pourrait atteindre jusqu'à 2 GPa (Sohl *et al.*, 2002). L'océan de Ganymède pourrait être isolé sous une épaisse croûte de 100 à 150 km d'épaisseur (Kivelson *et al.*, 2002 ; Spohn et Schubert, 2003 ; Hussmann *et al.*, 2007 ; Bland *et al.*, 2009). Avec une épaisseur possible de 200 à 300 km (Spohn et Schubert, 2003 ; Hussmann *et al.*, 2007 ; Bland *et al.*, 2009), cet océan pourrait être aujourd'hui le plus grand du système solaire ($\sim 1.4 \times 10^{10}$ km$^3$ pour une épaisseur de 200 km), dix fois plus volumineux que l'océan terrestre ($\sim 1.3 \times 10^9$ km$^3$, NOAA's National Geophysical Data Center).

### Callisto

Callisto présente un rayon de 2400 km et une densité moyenne de 1.85 g.cm$^{-3}$ (Hussmann *et al.*, 2007) proches de ceux de Ganymède. Au contraire de cette dernière cependant, son moment d'inertie nettement plus élevé ($0.35 \sim 0.36$, Hussmann *et al.* (2007)) témoigne de sa nature peu différenciée. Au contraire de Ganymède également, les données magnétiques disponibles acquises par Galileo écartent l'existence d'un champ magnétique intrinsèque mais attestent sans ambiguïté de l'existence d'un champ induit (Khurana *et al.*, 1996 ; Khurana *et al.*, 1998 ; Kivelson *et al.*, 1999 ; Zimmer *et al.*, 2000). Le moment d'inertie de Callisto implique que la lune est quelque peu différenciée mais exclut l'existence d'importantes couches homogènes (Anderson *et al.*, 1997 ; McKinnon, 1997 ; Anderson *et al.*, 1998 ; Showman et Malhotra, 1999 ; Anderson *et al.*, 2001 ; Sohl *et al.*, 2002 ; Nagel *et al.*, 2004 ; Kuskov et Kronrod, 2005 ; Hussmann *et al.*, 2007). La détection d'un champ magnétique induit suggère cependant l'existence d'un océan à proximité de la surface de la lune (e.g. Zimmer *et al.*, 2000), ce qui implique qu'au moins une partie de la croûte et du manteau de Callisto sont essentiellement formées de glace (e.g. Nagel *et al.*, 2004).

Cette contrainte mise à part, la composition des couches du satellite et sa structure générale restent mal comprises. Par exemple, Sohl *et al.* (2002) démontrent que la masse et le moment d'inertie de Callisto peuvent aussi bien être reproduits par un modèle à deux couches que par un modèle à trois couches, chacune à deux ou trois composants (couche superficielle et manteau formés de glaces et de roches, noyau constitué de roches, de métaux et éventuellement de glaces). Le modèle présenté en figure 6.7 (page 250) est basé sur l'étude de Kuskov et Kronrod (2005), avec une enveloppe superficielle d'environ 300 km formée essentiellement de glace et d'un océan, un manteau de 1500 km constitué d'un mélange de glaces et de silicates hydratés, et un noyau de 600 km formé de silicates et de métaux. Plus encore que pour Ganymède, il convient d'insister sur le manque de contraintes sur ces limites ; l'existence d'un petit noyau ($\sim$ 150 km) enrichi en fer (Kuskov et Kronrod, 2005) comme celle d'un grand noyau ($\sim$ 1800 km) de roches et de glaces (Nagel *et al.*, 2004) sont par exemple des extrêmes envisageables. L'ensemble de ces modèles illustrent cependant

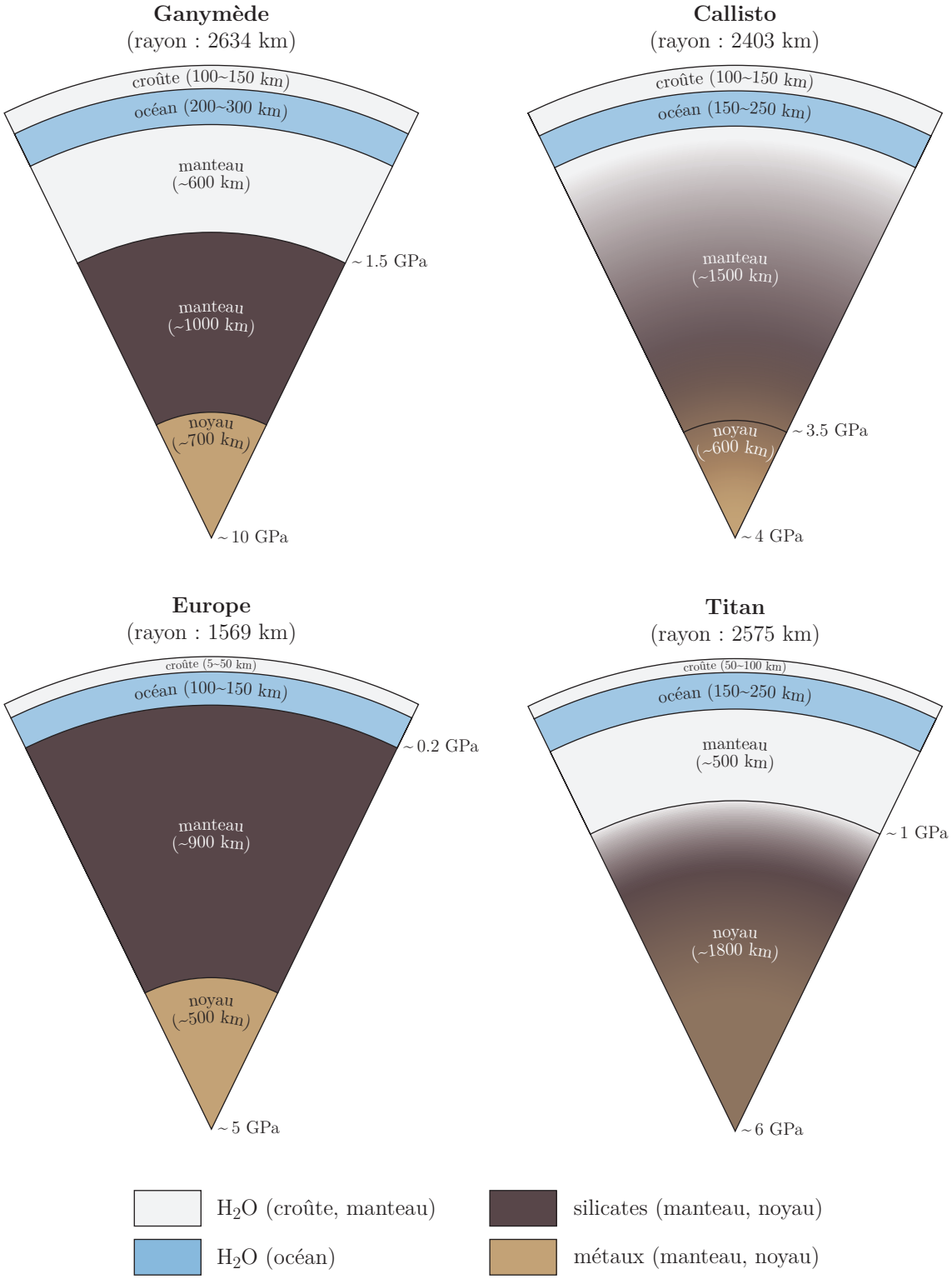



**Figure 6.7** – Possibles structures internes actuelles des principaux satellites de glace de Jupiter et Saturne. Pour les satellites complètement différenciés (Ganymède et Europe), un seul constituant (eau, silicates ou métaux) est considéré par couche. Pour les satellites partiellement différenciés (Callisto et Titan), la présence de plusieurs constituants dans certaines couches est exprimée par des dégradés. Deux pressions issues des modèles de référence sont données : la plus haute pression à laquelle la présence de glace est envisagée dans le satellite et la pression au centre du satellite.

bien la différence fondamentale de structure entre Ganymède et Callisto. En conséquence de la nature peu différenciée de cette dernière, les matériaux glacés en son intérieur sont probablement soumis à des pressions de plusieurs GPa notablement plus élevées que dans le cas de Ganymède. Pour les modèles envisageant la présence de glaces jusque dans le noyau, celles-ci pourraient être soumises à des pressions proches de celles régnant au centre du satellite, environ 4 GPa (Sohl *et al.*, 2002). L'océan de Callisto pourrait se présenter dans une configuration similaire à celui de Ganymède, avec une croûte d'une épaisseur de 100 à 150 km recouvrant un océan de 150 à 300 km (Spohn et Schubert, 2003 ; Kuskov et Kronrod, 2005).

### Europe

Avec son rayon plus modeste de 1570 km mais une densité élevée de 2.97 g.cm$^{-3}$ (Hussmann et al., 2007) plus proche de Io (3.53 g.cm$^{-3}$) que des deux autres satellites galiléens, Europe est le plus petit mais le plus dense des grands satellites de glace du système solaire. Contrairement à Ganymède et Callisto, composées environ pour moitié de glace, la fraction d'eau sur Europe ne représenterait qu'un dixième de sa masse totale (Schubert *et al.*, 2009). Dans ce contexte d'une composition majoritairement dominée par des silicates, son moment d'inertie moyen ($0.34 \sim 0.35$, Hussmann *et al.*, 2007) témoigne d'un corps bien différencié. De même que pour Callisto, aucun indice d'un champ magnétique intrinsèque n'a pu être observé par Galileo mais l'existence d'un champ magnétique induit a été clairement attestée et le sujet de nombreuses études (Kivelson *et al.*, 1997a ; Khurana *et al.*, 1998 ; Kivelson *et al.*, 1999 ; Kivelson *et al.*, 2000 ; Zimmer *et al.*, 2000 ; Schilling *et al.*, 2007 ; Khurana *et al.*, 2009).

Les modèles disponibles décrivent Europe en trois couches, avec une hydrosphère comprenant un océan au contact d'un manteau silicaté recouvrant un noyau métallique (Showman et Malhotra, 1999 ; Kargel *et al.*, 2000 ; Hussmann *et al.*, 2002 ; Sohl *et al.*, 2002 ; Spohn et Schubert, 2003 ; Hussmann et Spohn, 2004 ; Kuskov et Kronrod, 2005 ; Hussmann *et al.*, 2007 ; Schubert *et al.*, 2009). La structure d'Europe semble relativement bien contrainte : sa masse et son moment d'inertie limitant l'hydrosphère à une épaisseur d'environ 100 à 200 km, l'épaisseur du manteau silicaté et le rayon du noyau métallique pourraient être de 900 et 500 km, respectivement (dimensions à $\pm$ 200 km selon les hypothèses de composition). Une part importante de l'intérêt de la communauté scientifique pour Europe provient aujourd'hui d'une situation perçue comme unique parmi les grands satellites de glace : en raison de la quantité d'eau réduite de la lune, la pression à la base de son hydrosphère n'est pas suffisante pour former les phases de glace de haute pression plus denses que l'eau, en conséquence de quoi tout océan présent se situerait au contact du manteau silicaté potentiellement actif (e.g. Vance et Goodman, 2009). Cette situation notablement différente de celle des autres grands satellites de glace amène aujourd'hui à considérer Europe comme l'endroit le plus favorable à la vie dans le système solaire externe. Un débat majeur concernant Europe concerne la détermination de l'épaisseur de la couche de glace recouvrant l'océan, épaisseur envisagée selon les modèles de quelques kilomètres à plusieurs dizaines de kilomètres (Nimmo et Manga, 2009).

#### Titan

Avec un rayon de 2575 km et une densité moyenne de 1.88 g.cm$^{-3}$ (Hussmann et al., 2007), Titan présente des caractéristiques physiques tout à fait comparables à celles de Ganymède et Callisto. Son moment d'inertie, bien qu'encore assez mal contraint, est également probablement intermédiaire à celui des deux lunes galiléennes ($0.34 \sim 0.35$, Iess *et al.*, 2010 ; Iess *et al.*, 2012). Titan doit donc présenter une différenciation plus avancée que celle de Callisto mais pas aussi aboutie que celle de Ganymède. Aucun champ magnétique intrinsèque ou induit n'a été détecté à proximité de Titan, mais la mesure d'ondes électromagnétiques de très basses fréquences suggère l'existence comme pour les trois lunes de glace galiléennes d'un océan sous la croûte du satellite (Béghin *et al.*, 2010 ; Béghin *et al.*, 2012).

Titan est probablement formé d'un épais noyau majoritairement rocheux recouvert d'une épaisse hydrosphère comparable à celle de Ganymède (Sohl *et al.*, 1995 ; Grasset *et al.*, 2000a ; Sohl *et al.*, 2003 ; Tobie *et al.*, 2005a ; Tobie *et al.*, 2006 ; Fortes *et al.*, 2007a ; Schubert *et al.*, 2010 ; Sohl, 2010 ; Fortes, 2012 ; Tobie *et al.*, 2012). Grâce aux données gravimétriques de la mission Cassini-Huygens, la présence d'un noyau métallique à l'intérieur de Titan semble désormais peu probable (Fortes, 2012). Cependant, comme pour les autres satellites, les compositions des couches internes de la lune restent mal contraintes. En particulier, la fraction de glace ou le taux d'hydratation des silicates présents dans le noyau sont incertains (e.g. Sohl, 2010 ; Tobie *et al.*, 2012). Dans tous les scénarios envisagés, Titan serait formée d'un noyau prédominant de 1800 à 2000 km de rayon surmonté d'une épaisse hydrosphère de 600 à 800 km d'épaisseur. À la base de l'hydrosphère, les glaces seraient soumises à des pressions de 0.9 GPa (Fortes, 2012) à 1.3 GPa (Tobie *et al.*, 2012). L'océan de Titan dont l'existence est supportée par l'observation de résonances de Schumann (Béghin *et al.*, 2012) et par l'amplitude des déformations de marée (Iess *et al.*, 2012) pourrait être enfoui sous une croûte de 50 à 100 km et présenter une épaisseur de 150 à 250 km. Comme sur Ganymède, le manteau glacé de Titan serait constitué d'une stratification de glaces d'eau V et VI.

## 6.2 Implications du $MgSO_4$, du $CO_2$ et du $CH_4$

### 6.2.1 Évolution d'un océan riche en sels

#### Profil de densité maximale d'un océan $H_2O - MgSO_4$

Un océan à l'équilibre gravitaire dans une hydrosphère ne peut être situé au-dessus d'un manteau de glaces de haute pression que si sa densité à l'interface océan − manteau est inférieure ou égale à celle de la glace. Dans un système binaire tel que $H_2O - MgSO_4$, la densité maximale de la phase liquide en présence de glace correspond au point de plus basse température et de plus haute composition auquel glace d'eau, hydrate de $MgSO_4$ et phase liquide coexistent (point eutectique). Les contraintes disponibles dans le système $H_2O - MgSO_4$ ont permis d'établir que la

composition eutectique de ce système est suffisante pour permettre au liquide saturé d'être plus dense que les glaces $H_2O$ III et V à toute pression.

Le chapitre 5 a également souligné l'absence de données robustes à 0.6 GPa permettant de supporter ou d'écarter la même conclusion au regard de la glace $H_2O$ VI. La valeur de la composition eutectique de 16 % en masse de $MgSO_4$ à 0.6 GPa suggérée par Grasset *et al.* (2001) est très proche de la concentration permettant à la solution d'être la phase la plus dense (16.5 %). La valeur proposée par Grasset *et al.* (2001) étant relativement mal contrainte, les deux scénarios doivent pour le moment être envisagés.

Dans un premier cas, la phase liquide peut atteindre une concentration suffisante à 0.6 GPa pour être plus dense que la glace $H_2O$ VI (hypothèse de l'eutectique riche). Même en supposant une composition eutectique constante au-delà de 0.6 GPa (l'évolution entre 0.2 et 0.6 GPa plaide en faveur d'une composition eutectique croissante), la compressibilité du liquide supérieure à celle de la glace implique selon ce premier scénario que la phase fluide est plus dense à l'eutectique (à toute interface eau − glace) que n'importe quelle phase de glace rencontrée à l'équilibre à toute pression dans les hydrosphères de Ganymède et Titan ($0 - 1.5$ GPa). Dans un second cas, la phase liquide ne peut pas atteindre une concentration en $MgSO_4$ suffisante à 0.6 GPa pour être plus dense que la glace $H_2O$ VI (hypothèse de l'eutectique pauvre). Même si la phase fluide peut redevenir plus dense que la glace VI à plus haute pression en raison de sa plus grande compressibilité, il existera toujours un intervalle de pressions commençant précisément à la transition entre les glaces V et VI (0.62 GPa) sur lequel la solution ne pourra jamais être suffisamment concentrée pour atteindre (excéder) la densité de la glace VI. Au regard de plusieurs interprétations détaillées ci-après, le premier scénario permet une évolution plus complète des hydrosphères des grands satellites quand le second ne représente qu'un cas intermédiaire. Par soucis de clarté, le premier scénario (eutectique riche) est adopté dans les explications générales des pages suivantes. Le second scénario est rappelé brièvement là où les conclusions qu'il implique sont différentes.

Le premier scénario supporte deux conclusions majeures. Premièrement, comme Vance et Brown (2013) l'avaient suggéré (en l'absence toutefois de la limite de composition et donc de densité imposée par l'eutectique), il existe dans le système $H_2O - MgSO_4$ des solutions aqueuses suffisamment concentrées en sel pour être plus denses à toute interface océan − glace que les glaces d'eau III, II, V et VI. En conséquence, il existe dans ce système des compositions pour lesquelles un océan aqueux sera gravitairement stable entre deux couches de glaces de haute pression ; à l'extrême, il existe une gamme de compositions pour laquelle l'océan, plus dense que la glace VI, se retrouvera au contact du manteau silicaté des grands satellites différenciés tels que Ganymède et Titan. Ce point particulier est également possible avec le second scénario si la compressibilité suffisante du liquide compense à plus haute pression la concentration eutectique quelque peu plus faible. Deuxièmement, dans le cas de l'eutectique riche, le fait que le profil de densité maximale de l'océan (à toute interface océan − glace) est supérieur aux profils de toutes les phases de glace implique que tout océan originellement peu profond dans l'hydrosphère doit pouvoir traverser toute couche de glace de haute pression par transit vertical (lorsque

sa densité augmente) jusqu'à atteindre le manteau silicaté. À l'inverse, le cas de l'eutectique pauvre impose que lors d'un tel transit l'océan ne pourra jamais être suffisamment riche en sel pour dépasser le toit de la couche de glace VI. Si de tels transits dans les hydrosphères existent, cette distinction entre les deux scénarios est capitale : la dernière position d'équilibre d'un océan dans l'hydrosphère d'un satellite en phase finale de refroidissement (cristallisation) sera donc toujours celle de l'interface entre l'hydrosphère et les silicates selon l'hypothèse de l'eutectique riche, et toujours celle de l'interface glace V − glace VI selon l'hypothèse de l'eutectique pauvre. Cet état final obtenu par concentration de l'océan lors du refroidissement de l'hydrosphère est indépendant de l'état d'origine (concentration) de l'océan. L'hypothèse de l'eutectique riche n'implique pas que tout grand satellite en phase finale de refroidissement aura nécessairement un océan à la base de son hydrosphère, car les températures peuvent y être trop basses pour permettre l'existence d'un réservoir aqueux. La possibilité de cette migration totale, cependant, permettra naturellement l'existence tardive de tels réservoirs profonds si les conditions thermiques du satellite y sont favorables.

### Refroidissement et évolution d'une hydrosphère $H_2O - MgSO_4$

L'évolution vers un tel état final peut être représentée par quelques schémas évolutifs s'appuyant sur le diagramme de phase de l'eau. Les schémas présentés ci-après s'appuient sur le diagramme de phase du système unaire $H_2O$ et ne sont donc pas une illustration rigoureuse des processus pouvant prendre place dans le système binaire $H_2O - MgSO_4$ (ou dans tout autre système plus complexe dominé par ces deux composants). Néanmoins, la faible solubilité molaire du $MgSO_4$ n'a qu'un effet limité, même à saturation, sur les courbes de fusion des glaces d'eau (baisse du point de fusion de quelques K seulement). Le diagramme unaire utilisé est donc au premier ordre adapté pour décrire les processus présentés ci-après.

La considération de l'évolution d'un océan dans deux scénarios de composition extrêmes, à savoir un océan uniquement constitué d'eau et un océan proche de la saturation en $MgSO_4$ dès la fin de l'accrétion du satellite, permet d'éclairer le cas plus réaliste mais plus complexe d'un océan de salinité intermédiaire concentrant ses espèces dissoutes par refroidissement et cristallisation. La figure 6.8, page 255, illustre le cas de l'eau pure et d'une façon plus générale l'évolution des hydrosphères des grands satellites telle qu'elle est envisagée aujourd'hui. Cette approche schématique est établie à partir de la structure hypothétique d'un grand satellite de glace d'une taille comparable à Ganymède ou Titan, avec une épaisse hydrosphère au contact d'un intérieur silicaté à une pression de 0.9 GPa. Pour simplification, seul le profil thermique de l'océan (et non celui des couches de glace) est représenté sur le diagramme de phase. L'évolution de l'état de l'hydrosphère est représentée à partir d'un état chaud (profil a, en rouge) jusqu'à un état froid où l'océan est presque complètement cristallisé (profil c, en bleu). Les structures correspondantes à ces profils sont proposées dans la partie inférieure de la figure. Le refroidissement de l'hydrosphère du profil a) au profil c) permet progressivement l'épaississement de la couche superficielle de glace Ih et la formation d'un manteau de glaces de haute pression.

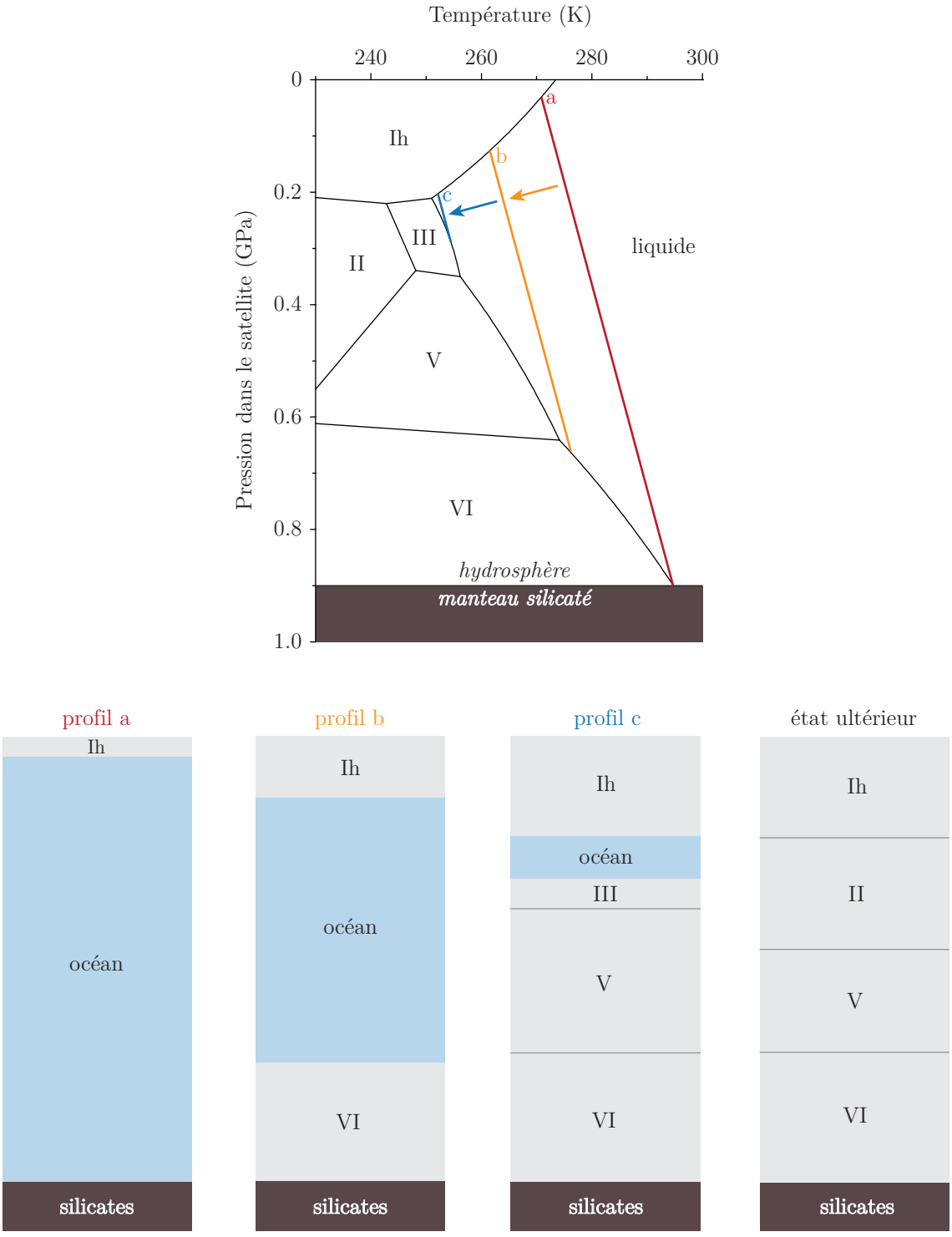



**Figure 6.8** – Refroidissement d'une hydrosphère et cristallisation d'un réservoir aqueux ne contenant que des quantités négligeables d'impuretés (modèle général de refroidissement des satellites de glace). À tout moment du refroidissement, la région de stabilité gravitaire de l'océan correspond à la région dans laquelle le profil thermique favorise l'existence de la phase liquide. Le refroidissement du réservoir aqueux se traduit directement par l'accroissement de la couche superficielle à son toit et du manteau glacé à sa base. Légende : Ih, II, III, V, VI - glaces $H_2O$ ; océan - phase liquide $H_2O$.

Les courbes de fusion des différents polymorphes de glace et le gradient thermique positif de l'océan (causé par le chauffage à sa base et le refroidissement à son toit) sont responsables d'un épaississement beaucoup plus rapide du manteau que de la couche de glace superficielle. Le point de plus basse température du liquide dans le diagramme de phase correspond à l'intersection des courbes de fusion des glaces Ih et III ; pour un profil thermique essentiellement vertical comme ceux représentés (océan en régime convectif), le domaine océanique est donc toujours piégé entre une couche de glace Ih moins dense et un manteau de glaces VI, V et III plus denses. Le domaine de plus haute température responsable de l'existence de l'océan correspond toujours à la partie de l'hydrosphère où l'océan est gravitairement stable : dans ces conditions, le refroidissement de l'hydrosphère et la cristallisation de l'océan concordent naturellement.

Le cas d'un océan riche en sel dès l'origine plus dense que les glaces III, V et VI est présenté en figure 6.9, page 257. En partant d'un profil thermique initial comparable au cas de l'eau pure (profil a), un refroidissement entraîne également un épaississement de la couche de glace superficielle (profil b). Cependant, la forte densité du liquide empêche toute constitution d'un manteau de glaces de haute pression. En effet, si le refroidissement de l'océan lors du tarissement des sources d'énergie du satellite doit entraîner la cristallisation de glace VI à la base de l'hydrosphère, la glace ainsi formée tend à remonter à de plus faibles profondeurs par flottabilité. La température de fusion de la glace diminuant plus rapidement que le profil thermique de l'océan lors de cette remontée, la glace entame sa fusion dès qu'elle quitte sa région de formation et aucune couche de glace n'a donc l'occasion de se former en profondeur. La formation de glace VI en profondeur, processus exothermique, stabilise la température à la base de l'océan ; à l'inverse, la fusion de la glace VI, processus endothermique, refroidit la région à plus faible profondeur où la glace disparaît (profil b). Ainsi, à l'inverse du cas de l'eau pure (figure 6.8, page 255), le désaccord entre les régions de stabilité gravitaire et thermique de l'océan implique un refroidissement physico-chimique plus turbulent de l'hydrosphère. Ce processus de refroidissement doit contraindre le profil thermique de la région inférieure de l'océan à suivre le liquidus de la glace (profil b). De telles températures anormalement élevées dans la partie inférieure de l'océan doivent cependant favoriser les processus de convection et donc la régulation du profil thermique (profil b'). Par comparaison au scénario de refroidissement classique, l'inhibition de la cristallisation entraîne un refroidissement général plus rapide du réservoir aqueux. Avec la poursuite du refroidissement, le profil thermique de l'océan tend à rejoindre les solidus des glaces de haute pression et la croissance de la couche de glace externe se poursuit par la mise en place de glaces de haute pression au sommet de l'océan (profil c'). La poursuite de la cristallisation conduit à concentrer les ions $Mg^{2+}$ et $SO_4^{2-}$ dans l'océan et doit amener à la précipitation de sulfate de magnésium hydraté dans la colonne d'eau. La solubilité du sulfate de magnésium étant minimale à 0.2 GPa et croissante à plus haute pression, la précipitation des hydrates aura lieu dans la partie supérieure de l'océan. Une fois la partie inférieure de l'océan saturée, ces hydrates pourront sédimenter sur le plancher océanique (état ultérieur).

Comme discuté dans le point suivant, la salinité attendue pour l'océan d'un

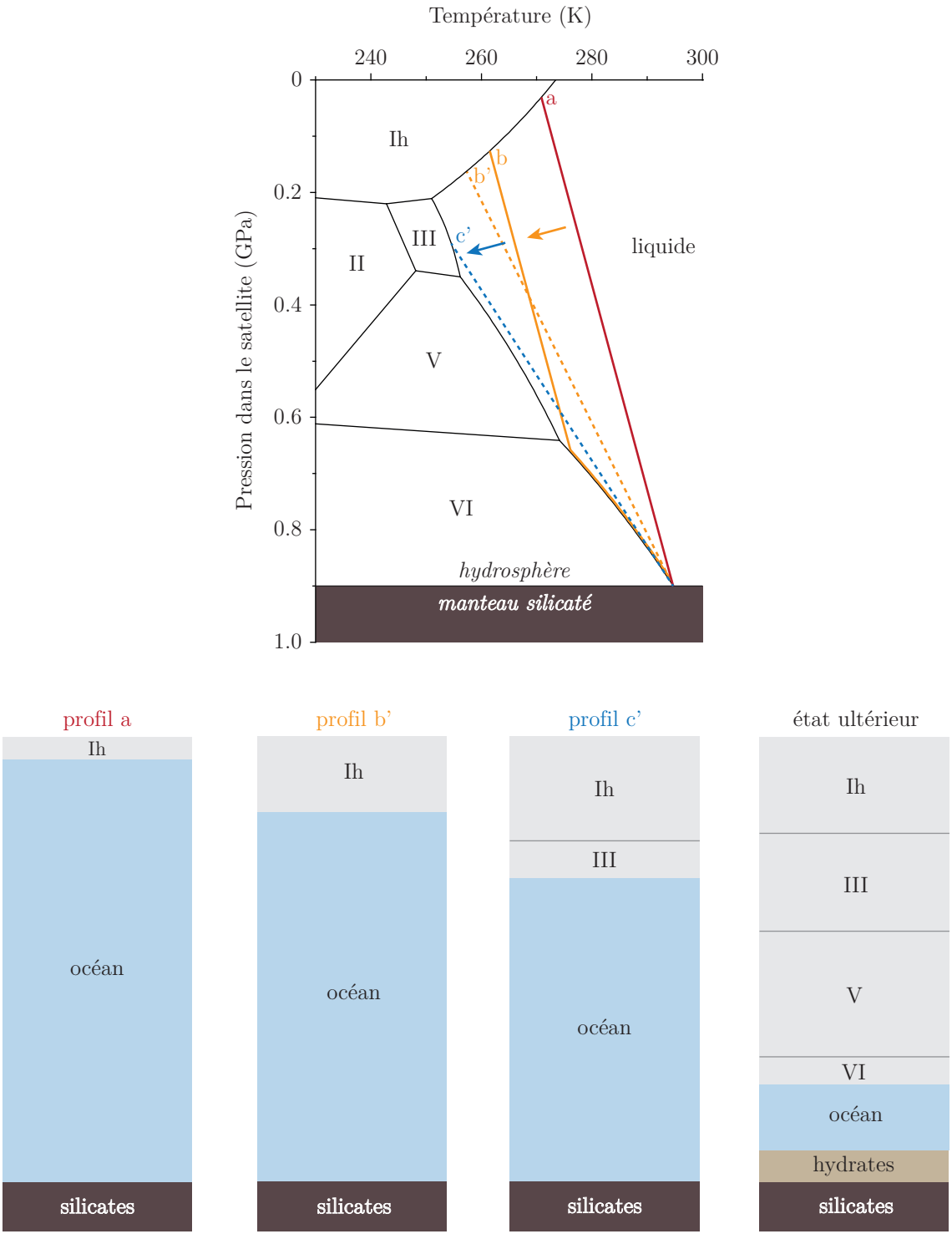



**Figure 6.9** – Refroidissement d'une hydrosphère et cristallisation d'un réservoir aqueux originellement riche en $MgSO_4$ (cas limite). Dès le début du refroidissement, la région de formation des glaces (base de l'hydrosphère) ne correspond pas à leur région de flottabilité (toit de l'océan). La formation des glaces en profondeur étant inhibée, l'océan est refroidit plus rapidement et ne cristallise qu'à son toit. Une fois l'océan parvenu à saturation, la poursuite de la cristallisation entraîne également la formation d'hydrates de $MgSO_4$. Légende : Ih, II, III, V, VI - glaces $H_2O$ ; océan - phase liquide $H_2O$ ; hydrates - hydrates de sulfate de magnésium $MgSO_4 \cdot xH_2O$.

satellite de composition similaire à Ganymède est probablement intermédiaire aux scénarios des figures 6.8 et 6.9. Dans un tel cas de figure, le refroidissement de l'hydrosphère doit suivre dans un premier temps le scénario proposé pour l'eau pure (croissance d'une couche superficielle et d'un manteau de glaces de haute pression) jusqu'à ce que, par réduction du volume aqueux et concentration en sel, la densité de l'océan égale (excède) celle d'une phase de glace. La densité des solutions $H_2O - MgSO_4$ augmentant de façon notable avec la pression (compressibilité), cette équivalence de densité s'établit nécessairement entre la base de l'océan et le toit du manteau de glaces de haute pression. Le moment auquel cette équivalence prend place (la pression à laquelle elle prend place) dépend de la concentration initiale en sel de l'océan, concentration déterminant à quelle vitesse l'océan atteindra une densité voulue par cristallisation. À titre d'exemple, il peut être considéré le cas d'un océan atteignant la densité des glaces de haute pression durant la croissance de la couche de glace V (figure 6.10, page 259). À partir de cet instant, toute poursuite de la cristallisation de l'hydrosphère augmente la densité de la base de l'océan, portion dont le point d'équilibre gravitaire se retrouve désormais à l'intérieur du manteau de glace. De façon continue si la perméabilité du manteau glacé le permet, ou de façon plus épisodique dans le cas contraire, le fond océanique commence à migrer dans le manteau glacé pour compenser cette instabilité. La compressibilité de la solution aqueuse étant supérieure à celle de la glace V, tout fluide commençant une migration vers la base de l'hydrosphère atteint rapidement une densité supérieure à la base de la couche de glace V. Ainsi, tout fluide commençant sa migration est voué à transiter et constituer un nouveau réservoir entre les couches de glaces V et VI. À cause de la compressibilité importante du fluide, seule la base de l'océan est déstabilisée lors de la concentration de ce dernier. Tandis que la couche inférieure de l'océan va tendre à migrer vers la base de la couche de glace V, l'essentiel du domaine océanique reste lui moins dense que cette phase. Cette migration progressive lors de la cristallisation doit ainsi mener à la coexistence à un instant donné d'un océan "superficiel" classique et d'un océan "profond" (figure 6.10).

Le devenir des fluides en transition dépend cependant de façon cruciale des évolutions conjuguées de la pression et de la température dans les profondeurs de l'hydrosphère par comparaison aux liquidus du système. Si le profil thermique dans le manteau glacé intersecte à plus grande profondeur des liquidus des glaces à de plus faibles teneurs en sel (i.e. températures élevées se rapprochant des températures de fusion du système $H_2O$ unaire), alors les fluides en transit entraînent une fusion partielle du manteau de glace. Cette dilution diminue leur densité, empêchant la poursuite de leur migration. Si au contraire le profil thermique permet aux fluides de conserver une composition semblable, alors ces fluides poursuivent leur migration jusqu'à la base de la couche de glace V. Enfin, si le profil thermique croise des liquidus de plus en plus proches de l'eutectique du système (températures froides), les fluides en transit se concentrent davantage par cristallisation et deviennent ainsi rapidement plus denses que le toit de la couche de glace VI : la migration de ces fluides se poursuit alors jusqu'à la base de l'hydrosphère, au contact du manteau silicaté. L'évolution ultérieure d'un tel domaine océanique suivrait alors la dernière étape du scénario envisagé pour un océan primordial riche en sel (figure 6.9, page

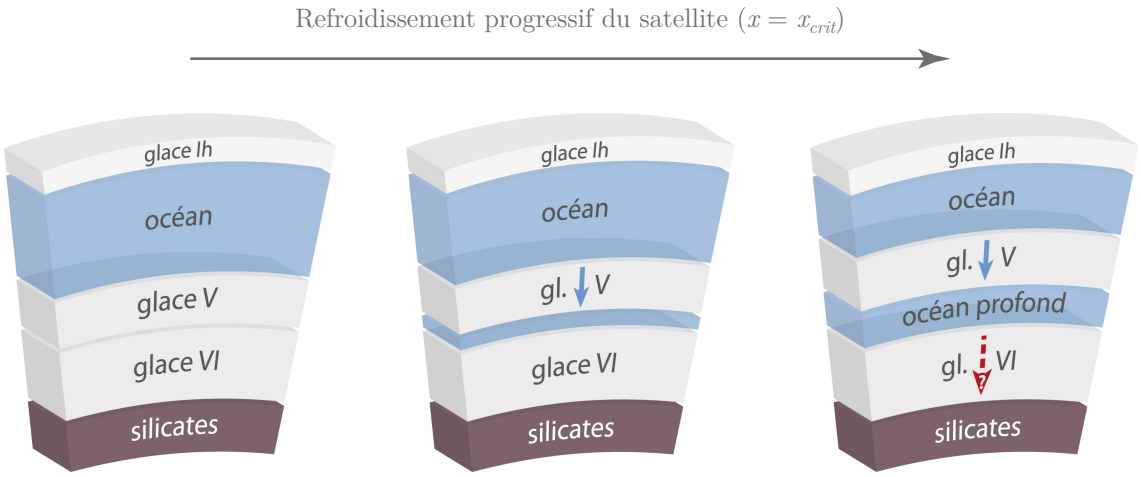



**Figure 6.10** – Refroidissement d'une hydrosphère modérément salée lorsqu'est atteinte la concentration océanique critique permettant à l'océan d'égaler (d'excéder) la densité de la couche de glace de haute pression sous-jacente (ici glace $H_2O$ V). À partir de cet instant, toute poursuite du refroidissement favorise l'instabilité gravitaire de la base de l'océan par rapport au toit de la couche de glace. En raison de sa compressibilité, tout fluide commençant à migrer vers la base de l'hydrosphère (à salinité constante) n'atteint de point d'équilibre qu'à la prochaine interface en profondeur. Si la solubilité du sel le permet (composition eutectique suffisante), le point de stabilité ultime de tout océan dense en refroidissement est l'interface hydrosphère – silicates du satellite.

257). Finalement, si le profil thermique du manteau glacé impose un refroidissement des fluides au-delà de la température eutectique, ceux-ci cristallisent en un mélange de glace (V ou VI) et d'hydrates de $MgSO_4$. À une plus longue échelle de temps, les processus de convection peuvent entraîner l'accumulation des hydrates à la base de l'hydrosphère en raison de leur densité notablement supérieure à celles des glaces (e.g. 1.67 g.cm$^{-3}$ pour l'epsomite aux conditions standards). Le scénario suivi dans le cas de l'eutectique pauvre est semblable, à ceci près que le toit de la couche de glace VI (et non le toit du manteau silicaté) constitue la limite finale contre laquelle l'océan sera piégé.

### Indices sur la composition présente des océans des grands satellites

La composition des matériaux chondritiques primitifs laisse aujourd'hui supposer que le sulfate de magnésium peut être un composant majeur des hydrosphères des satellites de glace (chapitre 1). Cependant, les hypothèses sur la concentration de ce sel dans les océans des satellites varient aujourd'hui beaucoup. À titre d'exemple, il peut être cité l'étude de Zolotov et Shock (2001) proposant plusieurs modèles d'extraction destinés à estimer les quantités d'éléments ayant pu être incorporées dans l'océan d'Europe. En prenant comme cadre l'hypothèse d'une hydrosphère essentiellement liquide et d'un océan de 150 km d'épaisseur (croûte glacée de seulement quelques kilomètres d'épaisseur correspondant à la limite inférieure proposée dans la figure 6.7 page 250), une extraction totale du magnésium et du soufre d'un matériel chondritique de type CI amènerait à la mobilisation d'environ 2 kg de $MgSO_4$ par kilogramme d'eau (le soufre près de deux fois moins abondant que le magnésium jouant

ici le rôle du réactif limitant). Cette extraction totale n'est pas réaliste, soufre et magnésium pouvant être mobilisés dans d'autres phases fluides ou minérales ; néanmoins, elle illustre l'abondance de ces éléments, largement suffisante pour saturer le réservoir aqueux d'Europe (la solubilité du sulfate de magnésium est d'environ 250 g par kilogramme d'eau à température ambiante). Par comparaison à cette valeur extrême, Zolotov et Shock (2001) présentent des modèles d'extractions partielles basés sur l'exemple terrestre. En considérant la fraction d'éléments extraite de la Terre primitive et incorporée aux enveloppes différenciées (noyau + croûte continentale + océan) (hypothèse a) ou dans l'océan terrestre uniquement (hypothèse b), et en transposant ces fractions à la masse silicatée et au volume océanique d'Europe, il résulte des salinités de 2 g (hypothèse a) à $1 \times 10^{-2}$ g (hypothèse b) de $MgSO_4$ par kilogramme d'eau (le magnésium étant cette fois le réactif limitant). Ces résultats variables illustrent la très forte dépendance des compositions océaniques aux scénarios d'interaction eau − silicates envisagés, et, en conséquence, la difficulté à prédire des compositions fiables par ce type d'approche.

Les études expérimentales disponibles offrent une autre perspective sur ce problème. Lors de l'étude de Fanale *et al.* (2001), l'échantillon chondritique analysé a perdu au total au moins 5.4 % de sa masse au contact de la solution aqueuse. Le $MgSO_4$ représente environ 40 % de la masse des éléments incorporés dans la solution, soit au total 2.2 % de la masse du matériel chondritique. Sur Europe, une hydrosphère de 150 km d'épaisseur représenterait environ 9 % de la masse du satellite (Schubert *et al.*, 2009). L'extraction de 2.2 % de la masse restante du satellite sous forme de $MgSO_4$ et son incorporation à l'hydrosphère totalement liquide ferait de l'océan une solution aqueuse à environ 220 g de $MgSO_4$ par kilogramme d'eau (soit une solution à 18 % en masse de $MgSO_4$). Les résultats de l'étude menée par Izawa *et al.* (2010) suggèrent un ordre de grandeur comparable. Durant leurs expériences, le matériel chondritique a perdu environ 1 % de sa masse lors de la première lessivation (seule lessivation à l'issue de laquelle une analyse commune des cations et des anions est disponible). Le $MgSO_4$ représente environ 70 % de la masse des éléments incorporés dans la solution, soit au total 0.7 % de la masse du matériel chondritique. Une telle extraction ferait de l'océan d'Europe une solution à environ 70 g de $MgSO_4$ par kilogramme d'eau (soit une solution à 6.5 % en masse de $MgSO_4$). La concentration issue des résultats de Izawa *et al.* (2010) est une sous-estimation, des quantités supplémentaires de solutés ayant été extraites lors de lessivages ultérieurs (sans analyse des anions toutefois). Il convient de préciser que ces extractions n'ont pas été limitées par la solubilité du $MgSO_4$, l'eau étant largement excédentaire dans ces expériences. Ces dernières peuvent sembler pertinentes pour estimer les compositions primordiales des océans des satellites de glace puisqu'elles correspondent directement à l'extraction aqueuse des matériaux solubles et non pas à une considération de la composition atomique totale des chondrites.

Ces deux estimations issues de données expérimentales semblent coïncider avec l'approche indépendante de Hand et Chyba (2007) ayant tenté de contraindre la salinité de l'océan d'Europe grâce à l'amplitude du champ magnétique induit de cette dernière. Les résultats de Hand et Chyba démontrent qu'une solution $H_2O$ − $MgSO_4$ − NaCl ne peut être suffisamment salée (par cause de saturation) pour

expliquer l'amplitude du champ induit d'Europe si la croûte de glace à la surface de la lune fait plus de 16 km d'épaisseur. Même en présence d'une croûte n'excédant pas 4 km, une concentration minimale de 60 g de $MgSO_4$ par kilogramme d'eau (en l'absence de NaCl) est nécessaire pour expliquer l'amplitude minimale observée du champ magnétique (marge d'erreur inférieure de l'amplitude). La valeur moyenne de l'amplitude observée ne peut être expliquée qu'en présence d'un océan proche de la saturation en $MgSO_4$ et/ou NaCl (100 à 200 g de $MgSO_4$ par kilogramme d'eau, soit une solution de 9 à 16.5 % en masse de $MgSO_4$). Par comparaison aux calculs précédents, ces concentrations de 100 à 200 g par kilogramme d'eau équivaudraient à l'extraction de 1 à 2 % de la masse sèche d'Europe (manteau silicaté + noyau) sous forme de $MgSO_4$.

Ce taux peut être utilisé pour aborder la question de la salinité des océans de Ganymède, Callisto et Titan. En considérant que le manteau silicaté et le noyau de Ganymède présentent une densité moyenne comparable à celle d'Europe, environ $\sim 3.65$ g.cm$^{-3}$ en considérant le rayon et la masse globale du satellite et une hydrosphère superficielle de 150 km d'épaisseur, il est possible de calculer la masse du manteau silicaté et du noyau de Ganymède d'après la structure proposée en figure 6.7, page 250. En considérant l'extraction de 1 % de cette masse sous forme de $MgSO_4$, en considérant une épaisseur moyenne de 250 km pour l'océan de Ganymède située sous une couche de glace de 100 km, et en considérant une densité moyenne de 1.1 g.cm$^{-3}$ pour l'eau aux profondeurs modérées de la couche liquide, la salinité moyenne de l'océan de Ganymède est d'environ 37 g de $MgSO_4$ par kilogramme d'eau (solution à 3.5 % en masse). De la même façon, une extraction de 2 % entraînerait une salinité de 75 g de $MgSO_4$ par kilogramme d'eau (solution à 7 % en masse). Le calcul peut être transposé à la structure de Titan, suggérant des salinités de 55 à 110 g de $MgSO_4$ par kilogramme d'eau (solutions à 5 et 10 % en masse). Pour Callisto, en considérant une composition globale (rapport silicates/glaces) similaire à celles de Ganymède et Titan, les mêmes calculs suggèrent des teneurs en $MgSO_4$ identiques à celles calculées pour Titan.

Ces résultats restent de simples estimations. La teneur en $MgSO_4$ estimée pour l'océan d'Europe, à l'origine des calculs, pourrait être surestimée à cause de la présence d'autres espèces ioniques (notamment $Na^+$ et $Cl^-$) participant à l'induction magnétique. Le volcanisme important supposé pour Europe pourrait être responsable d'une partie de la salinité de son océan, processus auquel Ganymède, Callisto et Titan seraient moins sujets. Au contraire, la fraction d'eau beaucoup plus importante pour ces trois satellites (par comparaison avec Europe) a certainement favorisé un lessivage plus efficace des matériaux chondritiques pendant leur accrétion et leur différentiation, et donc l'extraction d'une plus grande quantité de solutés vers des réservoirs aqueux. Finalement, les épaisseurs des océans de ces satellites sont mal contraintes et rajoutent donc une incertitude supplémentaire lors du calcul des concentrations. À titre d'exemple, une réduction de l'épaisseur de l'océan de Ganymède à 200 km augmenterait sa teneur en $MgSO_4$ de 45 à 90 g par kilogramme d'eau ; à l'inverse, une augmentation de son épaisseur à 300 km réduirait cette concentration de 30 à 60 g par kilogramme d'eau. Les salinités inférieures calculées pour Titan et Callisto ou la salinité moyenne envisagée pour Ganymède sont suffisantes

pour permettre aux océans de ces trois satellites d'être plus denses à l'heure actuelle que la glace III (concentration nécessaire de 5 % en masse à 0.2 GPa). Les salinités hautes envisagées pour Callisto et Titan (et éventuellement pour Ganymède si les calculs présentés étaient quelque peu pessimistes) permettraient à leur océan d'excéder la densité de la couche de glace V sous-jacente (concentration nécessaire approximative de 10 % en masse). Les implications du modèle évolutif d'un océan de salinité intermédiaire discuté précédemment peuvent donc être envisagées pour ces satellites.

**Des océans profonds actuels dans les grands satellites ?**

La densité des solutions aqueuses $H_2O - MgSO_4$ à l'eutectique est supérieure à celles des glaces de haute pression attendues dans les manteaux de Ganymède, Callisto et Titan (glaces III et V pour le cas de l'eutectique pauvre, et glace VI pour le cas de l'eutectique riche). Cette propriété suggère qu'il peut donc exister dans ces satellites des océans piégés entre deux couches de glaces de haute pression ou présents directement à la base de l'hydrosphère au contact du manteau silicaté de ces satellites.

Dans le cas privilégié d'une salinité primordiale faible ou modérée, l'augmentation de la salinité de l'océan lors de sa cristallisation progressive doit conduire à un moment critique auquel la densité de la base de l'océan devient supérieure à celle du toit de la couche de glace sous-jacente. Le couple pression-composition (ou profondeur-composition) remplissant cette condition pour la première fois dépend de la composition originelle de l'océan et donc du taux de cristallisation nécessaire (augmentation de la densité par concentration). En retour, le moment auquel cette condition est remplie dépend du profil thermique du satellite et donc de sa vitesse de refroidissement. En raison de la plus grande compressibilité des fluides aqueux par comparaison aux glaces d'eau, toute fraction de l'océan commençant une migration à salinité constante dans le manteau glacé ne peut trouver de point d'équilibre qu'à la prochaine interface entre deux couches de glaces de haute pression. L'évolution de la salinité du fluide en migration dépend directement du profil thermique de l'hydrosphère. Si ce profil se rapproche des courbes de fusion des glaces dans le système unaire, la migration est stoppée au cœur de la couche de glace. Dans le cas plus probable où le profil thermique s'en éloigne, le fluide migre jusqu'à la base de la couche de glace ou jusqu'à la base de l'hydrosphère. Les hydrosphères les plus froides doivent entraîner la cristallisation des fluides pendant leur migration ; dans ce cas, en raison de leur densité élevée, les hydrates de $MgSO_4$ formés doivent progressivement trouver leur chemin jusqu'à la base de l'hydrosphère.

Bien que les salinités des océans de Ganymède, Callisto et Titan soit présentement inconnues, l'interprétation des données magnétiques d'Europe et les expériences de lessivage de matériaux chondritiques constituent un premier proxy. Ces estimations suggèrent que les océans de ces satellites pourraient aujourd'hui avoir égalé ou excédé la densité de la couche de glace V à la leur base.

Cette démarche en trois étapes (diagramme de phase - structuration lors du re-

froidissement - salinités actuelles des océans) permet donc légitimement d'envisager l'existence contemporaine d'un deuxième domaine océanique "profond" à l'intérieur de ces grands satellites. Ces pistes de réflexion restent aujourd'hui préliminaires : les relations thermo-physico-chimiques complexes définissant les structures actuelles des hydrosphère excluent toute évaluation précise des conséquences de la salinité des océans sans appel à un modèle d'évolution (voir ci-après les perspectives numériques). Une telle approche numérique permettrait également la prise en compte d'autres processus non considérés dans cette section. À titre d'exemple, Barr *et al.* (2001) proposent que des événements volcaniques pourraient produire des réservoirs liquides locaux à la base de l'hydrosphère de Ganymède ; ces réservoirs d'eau de faibles densités pourraient alors remonter à travers le manteau glacé de la lune vers l'océan "superficiel". L'interaction d'un tel mécanisme avec le présent modèle d'océan "profond" mériterait d'être considérée. De tels fluides ascendants pourraient interagir avec des fluides denses en descente et stopper leur migration ; de tels fluides pourraient également remonter jusqu'à un océan profond à la base de la couche de glace V et menacer sa stabilité. À l'inverse, de tels réservoirs locaux pourraient interagir avec les hydrates de magnésium ayant migré à la base de l'hydrosphère et constituer ainsi un réservoir aqueux stable au contact des silicates. Quelles que soient les structures transitoires ou plus permanentes résultant de telles interactions, celles-ci offrent une vue nouvelle et dynamique des manteaux glacés des grands satellites.

La perspective d'océans profonds dans les grands satellites de glace pose nécessairement la question de leur détection. Il convient pour commencer de rappeler que la constitution d'un océan profond, dans le cas de l'évolution d'un océan de salinité intermédiaire comme ceux pouvant être présentement attendus pour les grands satellites, ne remet pas en cause l'existence de l'océan superficiel. Les données géophysiques attestant de la présence d'océans à faible profondeur sous les surfaces de Ganymède, Callisto et Titan ne vont donc pas à l'encontre de l'existence d'océans profonds. D'une façon générale cependant, l'inversion des données géophysiques telles que les données gravimétriques ou magnétiques est moins sensible aux structures profondes qu'aux structures superficielles. Pour cette raison, la détection d'un domaine océanique plus en profondeur dans l'hydrosphère d'un satellite ne serait peut-être pas possible directement, plus encore en raison de l'effet d'occultation de l'océan superficiel. À titre d'exemple, l'observation du champ induit des lunes, parfaitement adapté à mettre en évidence la présence d'un réservoir superficiel, serait probablement peu sensible à la présence d'un océan profond en raison de la déviation du champ primaire causée par l'océan superficiel (figure 6.5, page 244).

Une contrainte précise de la salinité de l'océan superficiel par une démarche analogue à celle de Hand et Chyba (2007) pour Europe pourrait constituer le meilleur argument pour l'existence d'un océan profond. Une telle contrainte nécessiterait d'une part une mesure précise de l'amplitude du champ induit, toute incertitude même réduite ayant une influence notable sur les salinités obtenues par inversion des données (Hand et Chyba, 2007). La profondeur de l'océan affectant également l'amplitude du champ induit, une détermination précise de l'épaisseur de la couche de glace superficielle serait nécessaire. Une bonne connaissance de la conductivité des solutions aqueuses permettrait alors de retrouver la salinité de l'océan super-

ficiel. En conjonction avec l'épaisseur de l'océan, la connaissance de cette salinité (minimale en surface) permettrait d'établir si la densité de l'océan à sa base égale (ou non) celle de la couche de glace de haute pression sous-jacente. Une telle équivalence serait un argument fort suggérant qu'une partie du domaine océanique a commencé sa migration vers la base de l'hydrosphère (sans préjuger cependant de l'état thermique du manteau glacé). À l'inverse, une faible salinité ne permettant pas cette équivalence de densité écarterait toute possibilité de formation d'un océan profond selon le scénario de refroidissement envisagé ici. L'acquisition des données géophysiques nécessaires à la détermination de la profondeur et de l'épaisseur des océans de Ganymède et Callisto et l'observation fine des champs magnétiques de ces lunes sont des objectifs majeurs de la prochaine mission à destination de Jupiter (Grasset *et al.*, 2013). Aujourd'hui cependant, les conductivités des solutions aqueuses de compositions variées aux conditions de pression et température attendues dans les hydrosphères des grands satellites sont méconnues. De tels travaux expérimentaux se révéleraient précieux pour contraindre les présentes hypothèses à la suite de la mission JUICE.

### 6.2.2 Ségrégation du carbone volatil dans les hydrosphères

Les données sur le système $H_2O - CO_2$ acquises et valorisées au cours de cette thèse offrent une première vue des formes de stockage et des moyens de transfert du $CO_2$ dans les hydrosphères des grands satellites de glace. En l'absence notable d'autres gaz participant à la formation de clathrates, le $CO_2$ ne serait stable sous forme d'hydrates qu'entre 0 et 1 GPa (figure 6.11, page 265). Dans cette gamme de pressions, la solubilité négligeable du $CO_2$ dans les phases de glace d'eau implique sa mobilisation complète sous forme d'hydrates dans le manteau glacé. En raison de leur densité différente de celles des glaces d'eau, les hydrates de $CO_2$ ne pourraient être stables gravitairement dans tout le manteau : sous l'effet de processus convectifs, ces hydrates devraient remonter vers l'océan ou s'accumuler aux interfaces glace − glace ou glace − silicates. En raison des conductivités thermiques inférieures des hydrates de gaz en comparaison de celles des glaces d'eau, l'accumulation d'importantes quantités d'hydrates de $CO_2$ à toute interface aurait une influence majeure sur l'évolution thermique de la couche sous-jacente (effet isolant) ; les élévations de température résultantes pourraient entraîner la fusion partielle des glaces d'eau et placer les hydrates au contact de fluides aqueux.

En raison de la solubilité notable du $CO_2$ dans les fluides aqueux, tout contact entre de tels fluides (océan ou fluides en transit dans le manteau) et les hydrates de $CO_2$ entraînerait la mobilisation notable du gaz à travers l'hydrosphère ; cette mobilisation serait particulièrement importante aux hautes pressions ($0.7 - 1$ GPa) auxquelles les températures de stabilité des hydrates n'excèdent les températures de fusion des glaces d'eau que de quelques K (solubilité élevée du $CO_2$ aux hautes températures de dissociation de ses hydrates, figure 6.11). Dans le système $H_2O - CO_2$, ces fluides moins denses que les phases de glace d'eau de haute pression auraient tendance à migrer vers un domaine océanique superficiel. À l'opposé, tout hydrate de haute pression soumis à des pressions supérieures au GPa dans le manteau glacé se

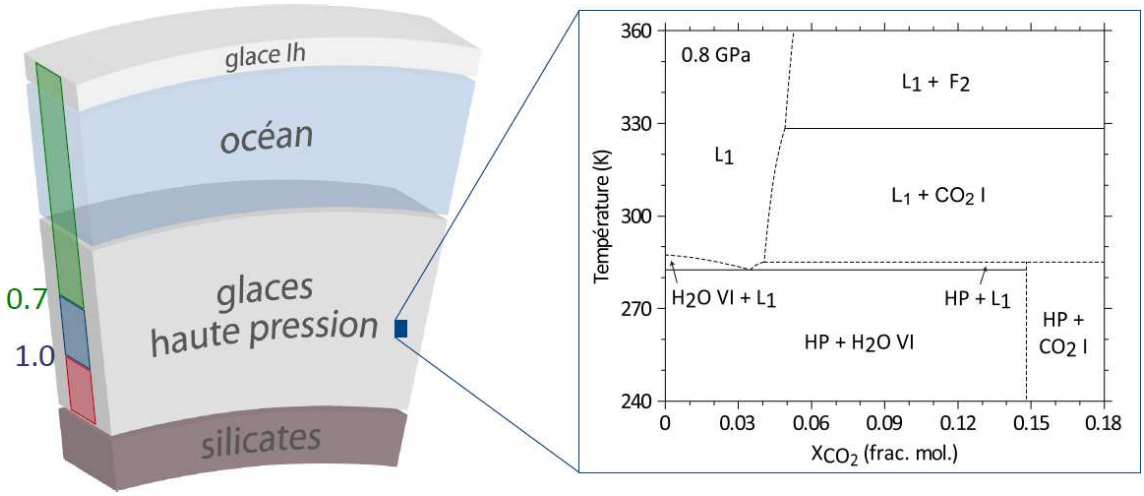



**Figure 6.11** – Stabilité du $CO_2$ dans une hydrosphère $H_2O - CO_2$ d'un grand satellite de glace analogue à Ganymède ou Titan. À gauche, les domaines de stabilité des différentes phases solides attendues pour le $CO_2$ sont représentés à travers toute l'hydrosphère (vert : clathrate sI de $CO_2$ entre 0 et 0.7 GPa ; bleu : hydrate de haute pression du $CO_2$ entre 0.7 et 1 GPa ; rouge : glace I de $CO_2$ au-delà de 1 GPa). À droite, le diagramme de phase isobare souligne la solubilité importante du $CO_2$ dans les fluides aqueux à haute pression (d'après Bollengier *et al.*, 2013).

dissocierait en un mélange de glaces d'eau et de $CO_2$. En raison de la haute densité de la glace de $CO_2$, celle-ci aurait tendance à migrer vers la base de l'hydrosphère.

La conjugaison de ces différents effets ne semble pas favoriser la présence en abondance d'hydrates riches en $CO_2$ à l'intérieur des manteaux glacés des grands satellites ; en contrepartie, ces effets concourent à favoriser l'accumulation du $CO_2$ dans les océans superficiels ou dans les réservoirs aqueux à la base des hydrosphères. Ces mécanismes favoriseraient ainsi l'habitabilité de ces différents domaines.

D'après les abondances cométaires, le $CO_2$ et le $CH_4$ pourraient constituer la majeure partie du carbone sous forme volatile (gaz) attendu dans les hydrosphères des satellites de glace. Le $CO_2$ et le $CH_4$ constituent également deux des principaux gaz attendus sous forme d'hydrates dans ces satellites (e.g. Tobie *et al.*, 2012). Le cas de ces deux gaz est intéressant d'un point de vue planétologique, car tous deux adoptent la même structure clathrate (sI) et peuvent donc participer selon leur présence dans la solution à la formation d'un clathrate mixte de n'importe quelle composition. Un intérêt du système ternaire $H_2O - CO_2 - CH_4$ tient au fait que le clathrate de $CH_4$ est un des rares hydrates de gaz moins dense que sa solution aqueuse d'équilibre, même à fort taux d'occupation, tandis que le $CO_2$, à l'instar de nombreux autres gaz, forme un hydrate plus dense. Il faut donc envisager que ces hydrates mixtes, selon les conditions de composition au moment de leur formation, puissent participer à la constitution de la croûte superficielle d'un satellite (hydrate riche en $CH_4$) ou au contraire de son manteau de glaces de haute pression (hydrate riche en $CO_2$). En raison du moyen de stockage aisément remobilisable que constituent les hydrates de gaz et en raison de leur faible conductivité thermique en comparaison des glaces, la localisation de ces réservoirs de volatils à d'importantes implications planétologiques. De même, la répartition dans les hydrosphères de ces

deux gaz d'intérêt astrobiologique (gaz utilisés sur Terre comme sources de carbone et d'énergie par les organismes chimioautotrophes) est importante au regard de la question de l'habitabilité des lunes.

L'applicabilité à haute pression du modèle de van der Waals et Platteeuw pour la modélisation du clathrate sI de $CO_2$ ou de $CH_4$ offre la perspective prochaine de décrire la stabilité du clathrate mixte de $CO_2 - CH_4$ jusqu'au GPa (figure 6.12, page 266). Le modèle de van der Waals et Platteeuw fait notamment appel aux dimensions des cavités des structures clathrates et permet donc directement, avec le taux de remplissage, de calculer les densités de ces phases.

Les compositions intermédiaires en $CO_2$ et $CH_4$ semblent pertinentes au regard des compositions cométaires et des solubilités des deux gaz en solution aqueuse. L'abondance du $CO_2$ détecté lors de l'observation des comètes est un ordre de grandeur supérieure à celle du $CH_4$. Ce rapport correspond à peu près à celui des solubilités des deux gaz en solution aqueuse à quelques centaines de MPa (environ 5 % molaires pour le $CO_2$, et 0.5 % pour le $CH_4$), ce qui suggère que les disponibilités des deux gaz pour la formation des hydrates dans les hydrosphères des grands satellites

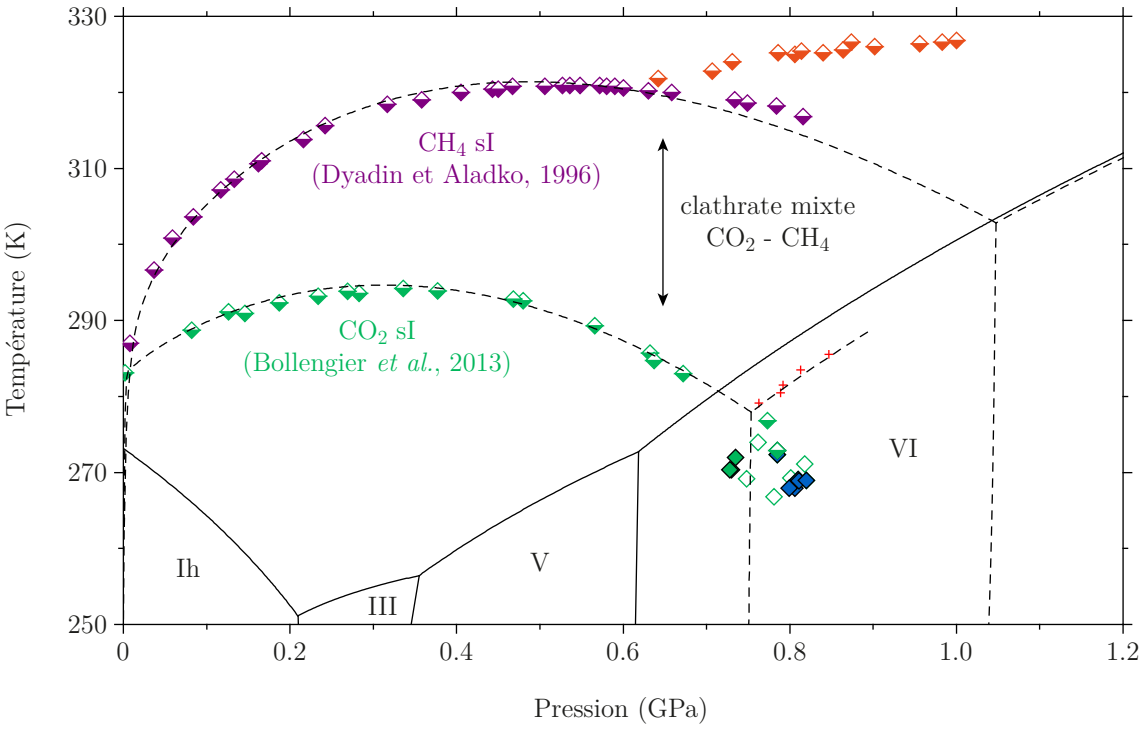



**Figure 6.12** – Premiers résultats obtenus avec le modèle thermodynamique pour les phases clathrate sI de $CO_2$ et de $CH_4$. Les résultats présentés pour l'hydrate de $CO_2$ sont ceux détaillés dans le chapitre 3 (symboles verts : données expérimentales de Bollengier *et al.*, 2013) ; les premiers résultats obtenus pour l'hydrate de $CH_4$ sont également en bon accord avec les données disponibles (symboles violets : données expérimentales de Dyadin et Aladko, 1996). La description effective de ces deux hydrates simples ouvre la voie à la modélisation prochaine du clathrate mixte. Pour reproduire les données disponibles, le modèle doit faire appel à des valeurs robustes des paramètres de volume des clathrates (dimension, expansivité et compressibilité des cavités). La prise en compte de ces paramètres et des taux de remplissage permet un calcul direct de la densité des hydrates.

pourraient être comparables : ceci soulève pleinement l'enjeu de la densité des clathrates mixtes. Le cas de Titan, perçu comme unique en raison de son atmosphère, n'est peut-être pas si différent de celui de Ganymède. Une légère prédominance du $CH_4$ dans la nébuleuse de Saturne par rapport à celle du Jupiter, compatible avec l'environnement plus froid de la première, aurait pu être à l'origine de la formation de clathrates moins denses à l'intérieur de Titan qu'à l'intérieur de Ganymède. Une différence même modeste aurait pu avoir été suffisante pour permettre à Titan de constituer une croûte d'hydrates dominés en méthane, et à l'inverse d'avoir entraîné l'accumulation d'hydrates plus riches en $CO_2$ dans la partie inférieure de l'hydrosphère de Ganymède. L'établissement précis des flottabilités des clathrates mixtes sera confronté à la difficulté de calculer la densité de la phase aqueuse en présence des deux gaz. Si l'effet du $CH_4$ sur la densité de la solution est certainement minime en raison de sa faible solubilité, l'effet du $CO_2$ devra lui être pris en compte.

## 6.3 Perspectives numériques et expérimentales

### 6.3.1 Développement du modèle thermodynamique

#### Apports et pré-requis des modèles d'évolution

Les réflexions sur la possible évolution d'un océan $H_2O - MgSO_4$ illustrent la nécessité de faire appel à des modèles d'évolution pour comprendre les structures présentes des hydrosphères des grands satellites. Profondeur, volume, salinité et densité du (des) océan(s) sont autant de paramètres régulant et régulés par le profil thermique d'une hydrosphère. Pour cette raison, les réflexions construites sur les modèles actuels des hydrosphères des grands satellites (modèles établis à partir du diagramme unaire $H_2O$) sont préliminaires. À titre d'exemple, pour un profil thermique donné, l'ajout de sels dans l'océan diminue les températures de fusion des glaces, augmentant par conséquent le volume du réservoir liquide : ainsi, la salinité de ce réservoir ne peut être déterminée à partir de son volume estimé dans le cas d'une hydrosphère constituée uniquement d'eau. De tels modèles d'évolution sont développés au LPG-Nantes et permettent de reproduire les transferts d'énergie et de matière (conduction, convection, transitions de phase...) dans un manteau planétaire.

Aujourd'hui, la bonne connaissance du système unaire $H_2O$ (propriétés des phases et paramètres thermodynamiques des transitions) permet de modéliser fidèlement le comportement des glaces dans l'hydrosphère d'un grand satellite. Les récentes données de Vance et Brown (2013) dans le système $H_2O - MgSO_4$ apportent une partie des données physiques (densité) et thermodynamiques ($C_P$, $\Delta G$) nécessaires pour modéliser le comportement physique et thermique d'un océan en fonction de sa salinité. Le dernier paramètre manquant est une connaissance de l'eutectique (température et composition) du système et une description thermodynamique exploitable reliant activité et composition des solutions $H_2O - MgSO_4$ à toutes les pressions rencontrées dans les hydrosphères massives. À cette fin, la méthode dé-

veloppée dans le chapitre 5 permettra prochainement de contraindre l'eutectique du système binaire et les liquidus des glaces entre 0 et 1 GPa. Par comparaison au système unaire $H_2O$ connu, les données d'activité (baisse du point de fusion des glaces) et de composition (teneur en $MgSO_4$ de la solution par spectroscopie) que représenteront ces points de liquidus permettront de constituer une base de données pression-température-composition-coefficient d'activité. À partir de cette base de données, il est prévu d'établir une description thermodynamique du comportement des solutions $H_2O - MgSO_4$ en suivant une approche de Pitzer.

Une telle approche basée sur le coefficient d'activité de $H_2O$ dans la solution aqueuse apportera le dernier élément nécessaire à l'utilisation des modèles d'évolution. En retour, les structures résultant de ces modèles permettront par exemple d'anticiper les réponses des satellites aux déformations de marée ou encore de prédire les données gravimétriques observables lors des prochaines missions spatiales afin de confirmer ou d'infirmer l'existence d'océans profonds. En confortant ou en écartant plusieurs membres d'une série de modèles, une telle démarche permettrait par exemple de contraindre la salinité des océans des grands satellites.

### Les équations de Pitzer pour le système $H_2O - MgSO_4$

Au cours des années 1970, Kenneth Sanborn Pitzer développe une série d'équations destinée à modéliser les solutions électrolytiques concentrées. Le modèle de Pitzer est basé sur les équations pionnières de Debye et Hückel décrivant le comportement des ions dans les solutions fortement diluées, et, suivant la voie ouverte par les développements de Brønsted, Guggenheim et Scatchard, introduit une prise en compte des interactions ioniques binaires et ternaires affectant le comportement des solutions concentrées. Les équations de Pitzer décrivent l'énergie d'excès de Gibbs caractérisant la déviation du comportement de la solution par rapport au cas idéal et sont donc directement reliées aux paramètres thermodynamiques classiques (e.g. potentiel chimique, activité...) au cœur des modèles tels que celui employé pendant la thèse (chapitre 3). Les équations originelles de Pitzer (1973) ont été complétées par une gamme étendue de publications abordant, parmi de nombreux points, la question des électrolytes univalents (Pitzer et Mayorga, 1973) et bivalents (Pitzer et Mayorga, 1974), les mélanges d'électrolytes (Pitzer et Kim, 1974), mais également les effets de la température (Silvester et Pitzer, 1977, 1978) et de la pression (Bradley et Pitzer, 1979 ; Pitzer *et al.*, 1984). Le modèle de Pitzer, apte à reproduire le comportement de solutions à $n$ composants à partir de paramètres d'interactions binaires et ternaires, est aujourd'hui une des approches électrolytiques les plus répandues ; de nombreuses études proposent des paramètres d'interaction pour une vaste gamme d'ions et d'espèces neutres jusqu'à des pressions modérées ($P \leq 0.1$ GPa).

Les équations de Pitzer sont généralement construites autour du coefficient osmotique $\Phi$. Le coefficient osmotique est une grandeur caractérisant l'écart du comportement d'une solution au cas idéal. Deux définitions du coefficient osmotique existent dans la littérature : le coefficient osmotique rationnel $\Phi^{rat}$ (ang. *rational osmotic coefficient*), exprimé en fonction de la concentration du solvant, et le coefficient osmotique molaire $\Phi^{mol}$ (ang. *practical osmotic coefficient*), exprimé en fonction de

la concentration des solutés. Bien que proches, ces deux définitions sont mathématiquement distinctes et ne tendent vers la même valeur que pour des concentrations nulles en solutés. Si l'emploi du coefficient osmotique rationnel semble plus naturel au regard du formalisme du modèle thermodynamique du LPG-Nantes, les équations de Pitzer sont généralement exprimées en fonction du coefficient osmotique molaire (e.g. Bakker *et al.*, 1996 ; Marion et Kargel, 2008).

Le coefficient osmotique molaire est basé sur des concentrations des solutés exprimées en molalité ($n_{soluté}/m_{solvant}$). Associées à la masse moléculaire du solvant, ces concentrations équivalent à la fraction molaire des solutés par rapport au solvant. La définition proposée par van Rysselberghe et Hunt (1948) est équivalente à :

$$\mu_{H_2O} = \mu^*_{H_2O} - \Phi^{mol} R.T.M_{H_2O}.b \tag{6.1}$$

qui implique :

$$\Phi^{mol} = -\frac{\mu_{H_2O} - \mu^*_{H_2O}}{R.T.M_{H_2O}.b} \tag{6.2}$$

avec $\mu_{H_2O}$ le potentiel chimique de l'eau dans la solution aqueuse, $\mu^*_{H_2O}$ le potentiel chimique de référence de l'eau (système unaire $H_2O$), $M_{H_2O}$ la masse moléculaire de $H_2O$ et $b$ la molalité.

À partir des expressions 3.10 et 6.1, le coefficient osmotique peut être relié à l'activité du constituant $H_2O$ dans la phase liquide comme suit :

$$a_{H_2O} = \exp\left(-\Phi.M_{H_2O}.b\right) \tag{6.3}$$

Ramenée à 1 kg de solvent, avec $m_a$ et $m_c$ les molalités en anions et cations, respectivement, l'expression 6.3 devient :

$$a^{liq}_{H_2O} = \exp\left( -\Phi \times (m_c + m_a) \times \frac{M_{H_2O}}{1000} \right) \tag{6.4}$$

Pour tout mélange d'un cation et d'un anion, le coefficient osmotique peut être exprimé comme suit :

$$\Phi = 1 + |z_c z_a| f_\Phi + m_{ca}\left(\frac{2\nu_c\nu_a}{\nu_c+\nu_a}\right)B_\Phi + m^2_{ca}\left(\frac{2\left(\nu_c\nu_a\right)^{3/2}}{\nu_c+\nu_a}\right)C_\Phi \tag{6.5}$$

où $z_c$ et $z_a$ désignent la charge du cation et de l'anion de molalités $\nu_c$ et $\nu_a$, respectivement, avec $B_\Phi$ et $C_\Phi$ les termes d'interaction binaire et ternaire, respectivement, et avec $f_\Phi$ le terme de Debye-Hückel, défini tel que :

$$f_\Phi = \frac{A_\Phi.I^{1/2}}{1 + b.I^{1/2}} \tag{6.6}$$

où $b = 1.2$ kg$^{1/2}$.mol$^{-1/2}$, et avec $I$ l'intensité ionique définie telle que :

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i.z_i^2 \tag{6.7}$$

et $A_\Phi$ valant :

$$A_\Phi = \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi.N_A.\rho_{\mathrm{H_2O}}}{1000}\right)^{1/2}\left(\frac{e^2}{\epsilon.k.T}\right)^{3/2} \tag{6.8}$$

avec $N_A$ le nombre d'Avogadro, $\rho_{\mathrm{H_2O}}$ la masse volumique de l'eau, $e$ la charge élémentaire, $\epsilon$ la constante diélectrique de l'eau pure et $k$ la constante de Boltzmann.

Pour la modélisation d'un électrolyte MX 2-2 tel que $MgSO_4$, le terme $B_\Phi$ est détaillé en trois contributions :

$$B_\Phi = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX}.\exp\left(-\alpha_1.I^{1/2}\right) + \beta^{(2)}_{MX}.\exp\left(-\alpha_2.I^{1/2}\right) \tag{6.9}$$

avec $\alpha_1 = 1.4$ kg$^{1/2}$.mol$^{-1/2}$ et $\alpha_2 = 12$ kg$^{1/2}$.mol$^{-1/2}$. Tous les paramètres de cette section sont connus ou calculables *a priori* à l'exception des paramètres d'interaction $\beta^{(0)}_{MX}$, $\beta^{(1)}_{MX}$, $\beta^{(2)}_{MX}$ et $C_\Phi$.

Il est aujourd'hui prévu de déterminer ces paramètres grâce aux données des liquidus des glaces d'eau qui seront obtenues à différentes conditions de pression, température et composition. Une difficulté de l'inversion va résider dans le choix des expressions décrivant les paramètres d'interaction $\beta^{(0)}_{MX}$, $\beta^{(1)}_{MX}$, $\beta^{(2)}_{MX}$ et $C_\Phi$. La prise en compte conjointe de la pression et de la température complique en effet l'expression de ces paramètres de façon notable. En guise d'exemple, l'expression pour ces paramètres proposée par Pitzer *et al.* (1984) pour reproduire le comportement des solutions aqueuses de NaCl de 273.15 à 573.15 K et de 0.1 à 100 MPa comprend 21 termes :

$$\begin{aligned} f(P,T) = {} & \frac{a_1}{T} + a_2 + a_3.P + a_4.P^2 + a_5.P^3 + a_6.\ln(T) \\ & + \left(a_7 + a_8.P + a_9.P^2 + a_{10}.P^3\right).T \\ & + \left(a_{11} + a_{12}.P + a_{13}.P^2\right).T^2 \\ & + \frac{(a_{14} + a_{15}.P + a_{16}.P^2 + a_{17}.P^3)}{T - 227} \\ & + \frac{(a_{18} + a_{19}.P + a_{20}.P^2 + a_{21}.P^3)}{680 - T} \end{aligned} \tag{6.10}$$

avec $a_1$ à $a_{21}$ les paramètres devant être définis par inversion des données. Les termes $(T - 227)$ et $(680 - T)$ permettent à l'équation de décrire les variations du comportement de la solution aux basses températures et à proximité du point critique de l'eau (Carrier, 1996).

L'équation 6.10 met clairement en évidence la complexité des interactions électrolytiques quand pression et température doivent être prises en compte. Cette équation illustre également qu'un nombre important de points de données est nécessaire afin de contraindre de façon robuste les paramètres d'interaction. Il doit cependant être mentionné que la caractérisation du système binaire ne nécessitera pas nécessairement la définition des 21 termes de chaque paramètre. Lors de leur description du système $H_2O - NaCl$, si Pitzer *et al.* (1984) font effectivement appel à 21 termes pour définir le paramètre $\beta^{(0)}_{MX}$, le paramètre $\beta^{(1)}_{MX}$ n'est au contraire décrit que par quatre termes non nuls. Si le rendu du comportement du système $H_2O - MgSO_4$

jusqu'au GPa complexifiera certainement cette description, notre domaine réduit en température, au contraire, la simplifiera. La création d'un jeu de données synthétiques par interpolation des données acquises expérimentalement permettra au besoin de remédier aux éventuelles lacunes dans l'espace P-T-x-a pouvant porter préjudice à l'inversion. L'inversion d'un tel problème pourra être abordée par une approche probabiliste de type Monte-Carlo.

### 6.3.2 Relation activité-composition du système $H_2O - CO_2$

#### Principes d'une nouvelle approche quantitative

L'activité de l'eau dans les solutions aqueuses gouverne la stabilité des phases étudiées et modélisées au cours de cette thèse (solutions aqueuses, glaces d'eau, hydrates de gaz). À toutes conditions de pression et température, la détermination conjointe de la fraction molaire et du coefficient d'activité de $H_2O$ dans la solution permet de calculer cette activité. Comme mentionné dans les études des systèmes $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$, l'écart entre les courbes de fusion des glaces en présence d'impuretés dans la solution et celles bien connues du système unaire est une mesure directe de l'activité : cependant, sans détermination précise d'une des deux inconnues restantes (composition ou coefficient d'activité), une description complète du système n'est pas possible. L'approche la plus complète adoptée au cours de cette thèse fut celle mise en place lors de l'étude du système $H_2O - MgSO_4$. Le chargement en cellules à enclumes de solutions de concentrations variables précisément connues permet d'établir des courbes de calibration en fonction des paramètres P, T et x. En retour, cette calibration permet de connaître la composition de la solution lors de l'observation des courbes de fusion des glaces. Ainsi, le coefficient d'activité peut être déterminé grâce à la connaissance de la composition et de l'activité.

L'étude du système $H_2O - CO_2$ s'est révélée plus délicate. Aucun protocole n'a permis de charger des quantités précises de gaz dans les cellules. Pour cette raison, aucune calibration par spectroscopie n'a pu être établie. L'approche idéale (coefficient d'activité de valeur unitaire) adoptée pour inverser les données d'activité recueillies n'a offert qu'une estimation approximative de la solubilité du $CO_2$ le long de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI. L'exploitation du domaine de pressions réduit ($P \leq 200$ MPa) sur lequel la solubilité du $CO_2$ est bien connue en fonction de P et T devrait cependant pouvoir permettre d'établir une approche spectroscopique quantitative. Cette démarche est inspirée des travaux menés par Marie-Camille Caumon au laboratoire Géoressources (UMR 7359) à l'Université de Lorraine qui furent présentés lors de l'école EMU-CNRS de spectroscopie Raman à Nancy en juin 2012.

Le principe de ces travaux est le suivant : un échantillon aqueux avec une concentration donnée (non déterminée) de $CO_2$ est chargée dans un dispositif de haute pression (autoclave au CREGU, cellule à enclumes pour nos expériences). Dans la gamme de pressions inférieure à 0.2 GPa, la solubilité du $CO_2$ dans la solution est bien connue sur une large gamme de températures grâce aux données et modèles de la littérature (e.g. de 273 à 533 K avec Duan et Sun, 2003). La solubilité du $CO_2$ augmentant notablement avec la température au-delà de 300 K (chapitre 4),

l'échantillon peut être chauffé jusqu'à dissolution complète du $CO_2$ dans la solution. Au moment où la dissolution complète a lieu, la quantité de $CO_2$ dans la solution est connue grâce aux équations d'état et à la mesure des paramètres P et T. Une analyse spectroscopique basée sur un standard interne (e.g. $H_2O$) peut alors être effectuée à ce point. Dans le cas de nos expériences, cette opération devrait être répétée avec plusieurs chargements à plusieurs concentrations différentes. Les effets de la pression et de la température sur la calibration (tels que l'effet de la température observé lors de l'étude du système $H_2O - MgSO_4$, voir chapitre 5) pourraient être observés au cours de n'importe quelle expérience tant que la solution n'est pas saturée (existence d'une unique phase homogène dans la cellule) : cette solution non saturée peut être observée sur toute une gamme de pressions à température constante, ou sur un profil de températures à pression constante. Ainsi, une quantification du $CO_2$ en solution sur une large gamme de conditions P-T-x pourrait être possible.

**Difficultés de la méthode et d'une application à d'autres systèmes**

Pour établir cette calibration, une difficulté résulterait de la nécessité d'effectuer plusieurs chargements sur une gamme étendue de concentrations en $CO_2$. La vitesse de dissociation des clathrates de $CO_2$ pouvant désormais être mesurée précisément dans la chambre froide, un temps d'exposition variable dans la chambre froide avant la fermeture des cellules est une approche envisageable pour obtenir des chargements de concentrations variables. Une autre difficulté résulterait de la solubilité relativement importante du $CO_2$ même à des pressions modestes pour la cellule à enclumes de saphir (environ 3 % molaires à 50 MPa) : dans ces conditions, obtenir un point de calibration inférieur à quelques pourcents molaires ne serait peut-être pas possible avec l'approche décrite précédemment. Ceci ne poserait pas de problème pour déterminer la solubilité du $CO_2$ le long des courbes de fusion des glaces (cette solubilité étant assez élevée) mais pourrait empêcher la quantification du gaz dans la solution en présence de clathrates (à basse température, la solubilité du gaz en présence de clathrate diminue fortement). De façon analogue à l'approche par équations d'état, un modèle tel que CSMGem décrivant les équilibres $H_2O$ – gaz en présence de clathrate (Sloan et Koh, 2008), valide jusqu'à 100 MPa, permettrait d'établir la calibration aux basses concentrations en exploitant la formation de clathrate dans la cellule à basse température. L'imprécision sur la calibration résultant de l'erreur sur la mesure de pression devrait être modérée, la solubilité du $CO_2$ variant relativement peu au-delà de 20 MPa (variation de 1 % molaire entre 100 et 200 MPa à 300 K).

La solubilité relativement importante du $CO_2$ en ferait un bon candidat pour une telle approche. Cette solubilité est responsable d'une variation sensible des courbes de fusion des glaces par rapport au système unaire $H_2O$ au regard de nos précisions instrumentales en pression et température. La quantité de $CO_2$ chargée couramment dans les cellules, légèrement supérieure à la solubilité du $CO_2$, permet de travailler facilement à saturation et pourrait comme suggéré ci-dessus être adaptée à l'étude de concentrations plus faibles. À titre de comparaison, la solubilité du $CH_4$ dans l'eau pure en l'absence d'hydrate est d'environ 0.5 à 1 % molaire à 200 MPa entre

300 et 350 K (Duan et Mao, 2006). De même que pour le $CO_2$, la solubilité du $CH_4$ évolue peu au-delà de la centaine de MPa. Dans le cadre d'un comportement idéal, la présence de 1 % molaire de $CH_4$ dans la solution abaisserait les températures de fusion des glaces d'eau d'environ 1 K. Un tel écart au système unaire $H_2O$ ne serait pas raisonnablement perceptible en considérant les erreurs instrumentales des protocoles employés au cours de cette thèse. De nombreux gaz d'intérêt planétologique (e.g. CO, $N_2$ , Ar...) ont comme le $CH_4$ des solubilités nettement inférieures à celle du $CO_2$, ce qui exclut pour ces espèces des études de solubilité analogues à celle entamée dans le chapitre 4 et poursuivie en perspective ci-dessus.

### 6.3.3 Autres systèmes chimiques d'intérêt

**Méconnaissance des systèmes eau – sels et eau – gaz à haute pression**

Si le magnésium et le sulfate ressortent des expériences de Fanale *et al.* (2001) et Izawa *et al.* (2010) comme des contaminants majeurs pouvant être attendus dans les océans des satellites de glace, justifiant à cette occasion l'intérêt planétologique du $MgSO_4$, ces mêmes expériences suggèrent que le sodium, le calcium et le chlore doivent également être des constituants notables des hydrosphères (chapitre 1). Pour cette raison, l'étude d'autres sels de sulfate et de chlorure (i.e. toute combinaison d'un des trois cations précédents avec un de ces deux anions) sera nécessaire à terme pour comprendre la chimie océanique complexe des mondes de glace du système solaire externe. Un bilan comparable à celui du $MgSO_4$ peut être établi pour ces autres sels : si le comportement des solutions aqueuses contenant ces ions majeurs est bien connu à basse pression et reproduit précisémment par des modèles tels que FREZCHEM (Marion et Kargel, 2008), les données disponibles aux pressions de quelques centaines de MPa au GPa sont beaucoup plus éparses.

Avec le système $H_2O - MgSO_4$, le système $H_2O - NaCl$ est certainement celui qui a reçu le plus d'attention de la part de la communauté planétologique. Adams, dès 1931, présente une étude des propriétés du système $H_2O - NaCl$ entre 0 et 1.2 GPa. Cette étude sera cependant menée à une température constante de 298 K, limitant par conséquent l'observation des équilibres entre la solution aqueuse et les phases de glace d'eau à la glace VI. En raison de l'intérêt du système pour l'étude de l'océan terrestre et de ses interactions avec la croûte, de nombreux travaux ont été menés à plus faible pression et plus haute température (voir les références de Driesner et Heinrich (2007) et Driesner (2007)). Valenti *et al.* (2012), dans une étude destinée aux satellites de glace, sont les premiers à décrire l'influence de concentrations variables en NaCl sur les liquidus des glaces $H_2O$ Ih, III, V et VI. Cependant, l'essentiel de leur jeu de données, destiné à la compréhension d'Europe, est dédié aux liquidus de la glace Ih et de l'hydrohalite $NaCl \cdot 2H_2O$. Seuls onze des 51 points P-T-x reportés dans cette étude décrivent les liquidus des glace III, V et VI à quatre salinités de 5 à 25 % en masse de NaCl. Le seul suivi détaillé du liquidus de glaces d'eau dans ce système a été publié récemment par Journaux *et al.* (2013) mais n'a été destiné qu'aux pressions égales ou supérieures à 1 GPa. Présentement, les données disponibles dans ce système entre 0 et 1 GPa (pressions couvrant l'essen-

tiel des hydrosphères des grands satellites) sont trop parcellaires pour permettre une description thermodynamique de l'activité de l'eau dans la solution en fonction de la pression, de la température et de la concentration en NaCl. À la suite des expériences destinées à contraindre exhaustivement ces relations dans le système $H_2O - MgSO_4$, des expériences identiques dans le système $H_2O - NaCl$ pourraient donc s'avérer également précieuses.

L'exploration des systèmes aqueux impliquant les autres sels (e.g. $Na_2SO_4$, $CaSO_4$, $MgCl_2$) est encore plus réduite. Certains groupes de recherche s'intéressent à ces systèmes, et il est nécessaire de mentionner au moins les nombreuses publications du groupe de Zhenhao Duan. Ces études offrent des revues détaillées des travaux expérimentaux disponibles et proposent des modèles reproduisant ces données expérimentales (une liste des publications du groupe et plusieurs de leurs modèles sont disponibles à l'adresse http://www.geochem-model.org/). Cependant, ces études destinées aux conditions terrestres délaissent complètement les gammes des hautes pressions et basses températures d'intérêt pour la compréhension des satellites de glace. À ce jour, les études de ces systèmes binaires eau – sel aux températures des liquidus des glaces semblent inexistantes au-delà de quelques centaines de MPa.

Si, au contraire des hydrates de $CO_2$ , les stabilités des hydrates des principaux gaz d'intérêt planétologique (e.g. $CH_4$, $N_2$, Ar, Xe...) étaient déjà connues jusqu'au GPa (et parfois au-delà) au début de cette thèse (Choukroun *et al.*, 2013), la seule solubilité de ces gaz sur cette gamme de pressions reste de la même façon que pour le $CO_2$ une inconnue majeure, tant en présence des hydrates qu'en dehors de leur champ de stabilité. Toute modélisation poussée de l'évolution des hydrosphères des mondes de glace et du transfert des volatils dans leur(s) océan(s) ne pourra être menée tant qu'un paramètre aussi important ne sera pas contraint.

**Les systèmes eau – sel – gaz et la question des carbonates**

Enfin, l'importance du $CO_2$ et des sels ($MgSO_4$ et NaCl) argumentée au cours des présents travaux pose nécessairement la question de la formation de carbonates dans les océans des mondes de glace. Cette question est d'importance pour comprendre la chimie des océans car les carbonates constituent une forme de stockage du $CO_2$ beaucoup plus dense (dépôt à la base de l'hydrosphère) et stable en température (piégeage plus définitif) que les hydrates de gaz. En limitant la formation d'hydrates de $CO_2$, la production de carbonates affecterait la structure et l'évolution thermique des hydrosphères ; en sédimentant à la base des hydrosphères et en épuisant le $CO_2$ présent dans les océans, la formation de carbonates impacterait significativement l'habitabilité des domaines océaniques du système solaire externe. Une fois encore, les équilibres impliquant la formation des carbonates ont été étudiés aux conditions terrestres ($P \leq 100$MPa) et des modèles comme FREZCHEM sont capables de reproduire ces équilibres. Les équilibres impliquant les carbonates et leur cinétique de formation restent cependant encore inexplorés à ce jour aux conditions de haute pression et de basse température des hydrosphères des grands satellites. Particulièrement, la formation de carbonates en présence d'hydrates de

$CO_2$ ne semble pas avoir été étudiée. Si la cinétique favorise certainement largement la formation des hydrates (formés directement à partir du $CO_2$) par rapport aux carbonates (formés à partir des ions carbonates présents en quantités beaucoup plus réduites), il serait intéressant d'observer si à long terme ces hydrates constituent un réservoir pérenne pour le $CO_2$ ou si, par équilibre avec la solution aqueuse, la formation des carbonates se poursuit au détriment des hydrates. La cinétique de telles réactions s'annonce défavorable aux études expérimentales. À titre d'exemple, de premières expériences menées par Yasuhito Sekine ont illustré qu'à 50 MPa et 473 K près de cinq mois sont nécessaires pour épuiser le $CO_2$ présent en solution par formation de carbonate de magnésium (Sekine *et al.*, en préparation). Cette question pourrait peut-être être abordée au travers d'expériences à long terme en autoclave ou en cellule à enclumes.

# Conclusions générales

Si la présence d'océans aqueux sous les surfaces des principaux satellites de glace du système solaire est aujourd'hui largement acceptée, la question de la composition de ces océans reste ouverte. Sans mesure directe de ces compositions, l'estimation des principaux contaminants de ces océans ne repose aujourd'hui que sur des indices indirects. La composition des chondrites, l'observation des comètes et de la surface des lunes et les analyses *in situ* des panaches d'Encelade et de la surface de Titan suggèrent que le $CO_2$ et le $MgSO_4$ peuvent être les plus importants de ces contaminants. L'exploration des systèmes aqueux porteurs de ces espèces aux hautes pressions ($0 - 1.5$ GPa) et basses températures ($250 - 350$ K) attendues dans les hydrosphères de Ganymède, Callisto et Titan est encore incomplète. Cette thèse fut donc dédiée à l'exploration expérimentale et à la modélisation thermodynamique des systèmes $H_2O - CO_2$ et $H_2O - MgSO_4$.

L'étude du système $H_2O - CO_2$ fut dédiée au problème général de la mobilisation et du stockage de ce volatil dans les hydrosphères. La mobilisation du $CO_2$ par les fluides aqueux est gouvernée par sa solubilité (quantité de $CO_2$ pouvant être mobilisée) et par les conséquences de sa présence sur la stabilité des fluides (températures d'existence des fluides $H_2O - CO_2$). Aux températures attendues dans les hydrosphères des grands satellites, ces paramètres sont inconnus au-delà de 0.2 GPa. Les hydrates de $CO_2$ sont des acteurs fondamentaux du stockage du gaz dans les hydrosphères. Leur stabilité est cependant indéterminée au-delà de 0.5 GPa. La modélisation de ce système est nécessaire pour comprendre à terme les implications du système $H_2O - CO_2 - CH_4$. L'étude du système $H_2O - MgSO_4$ fut elle dédiée aux conséquences de la densité importante des solutions salées sur la structure des hydrosphères massives. Si la densité de ces solutions a été évaluée précisément lors de travaux récents, la solubilité du $MgSO_4$ en présence de glace (liquidus des glaces et eutectiques) n'est pas connue au-delà de 0.4 GPa. Ces données doivent être acquises pour contraindre un modèle thermodynamique permettant de décrire grâce à un modèle d'évolution le rôle du $MgSO_4$ dans l'évolution des grands satellites de glace.

Afin de contraindre au mieux le paramètre composition lors des expériences, une attention particulière fut apportée à la synthèse des échantillons et à la détermination de leur composition. Pour les échantillons $H_2O - CO_2$, un protocole a été mis en place pour quantifier la teneur en $CO_2$ des clathrates synthétisés en autoclave et utilisés pour les expériences à haute pression. Les expériences de dissociation et suivi de perte de masse ont mis en évidence une teneur moyenne des

échantillons chargés en cellules à enclumes de $8 \pm 2$ % molaires. Les échantillons dans le système $H_2O - MgSO_4$ ont été obtenus par dilution d'une solution-mère titrée par ICP-AES. Un protocole de mesure de densité a permis de confirmer les concentrations des solutions-filles grâce aux données de masse volumique disponibles dans la littérature. Pour les expériences à haute pression menées avec la cellule à enclumes de diamant, l'applicabilité au-delà du GPa de la loi de pression développée à Nantes fut confirmée à l'aide du suivi de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI dans le système unaire jusqu'à 1.8 GPa. Pour les expériences à basse température menées avec la cellule à enclumes de saphir, une expérience similaire limitée au domaine des plus basses pressions ($0 - 0.7$ GPa) a mis en évidence sous 270 K une déviation de la loi avec la température. Cette expérience servira de référence pour un ajustement prochain de la loi. Des tests d'oxydation sur différents métaux utilisés au LPG-Nantes pour la fabrication des joints des cellules à enclumes ont mis en évidence que aciers 301 et 304, titane et Hastelloy C276 étaient adaptés à l'exploration du système $H_2O - MgSO_4$. Dans l'optique d'expériences futures, des tests comparables ont montré que seuls titane et Hastelloy C276 offraient un confinement chimique sûr pour les expériences dans le système $H_2O - NaCl$. Les joints en titane, plus ductiles que ceux en acier, se sont révélés adéquats pour une utilisation avec les enclumes en saphir plus fragiles que les enclumes en diamant.

Les expériences dans le domaine $H_2O - CO_2$ ont permis d'établir pour la première fois la courbe de dissociation du clathrate sI de $CO_2$ sur l'ensemble de son domaine de stabilité ($0 - 0.8$ GPa). Les mêmes expériences ont permis de confirmer l'existence d'un hydrate de haute pression du $CO_2$ stable entre 0.8 et 1.0 GPa. Cette confirmation est importante, car l'étude des transitions solide $-$ solide (réactions aux cinétiques lentes) est une difficulté majeure des expériences en cellules à enclumes ; nombre d'études présentent des résultats contradictoires sur la stabilité des hydrates de haute pression dans d'autres systèmes (e.g. le système $H_2O - CH_4$). Le suivi de la courbe de fusion de la glace $H_2O$ VI constitue une première dans un système eau $-$ gaz et révèle que le $CO_2$ peut abaisser le point de fusion des glaces d'environ 5 à 6 K entre 0.8 et 1.7 GPa. Ces expériences suggèrent une solubilité relativement constante du $CO_2$ entre 0.8 et 1.7 GPa en dehors du champ de stabilité des deux hydrates. En supposant un comportement idéal de $H_2O$ dans la phase aqueuse, ces données impliquent une solubilité du $CO_2$ d'environ 4 à 5 % molaires à ces conditions. L'observation directe de la condition de saturation pendant les expériences (fusion de la glace $H_2O$ VI observée en présence de cristaux de glace de $CO_2$) et la connaissance de la composition des échantillons chargés dans les cellules à enclumes (clathrate sI de $CO_2$ synthétisé en autoclave) confirme que cette solubilité est inférieure à $8 \pm 2$ % molaires. Un point acquis aux plus hautes pressions suggère que la solubilité atteint une telle valeur vers 2.3 GPa. L'ensemble de ces nouvelles données, en complément de celles de la littérature et d'un recours au modèle thermodynamique, a permis d'établir le premier diagramme de phase complet du système $H_2O - CO_2$ aux conditions attendues dans les hydrosphères des grands satellites de glace. Le comportement du système $H_2O - CO_2$ servira de référence lors de l'étude future de systèmes plus complexes (e.g. les systèmes $H_2O - CO_2 - CH_4$ et $H_2O - CO_2 - MgSO_4$).

L'étude du système $H_2O - MgSO_4$ a permis d'établir une vue critique des données disponibles dans le système et de mettre en évidence l'importance de connaître la composition eutectique pour comprendre l'évolution des hydrosphères salées. Les données disponibles dans la littérature permettent d'affirmer qu'un océan $H_2O - MgSO_4$ peut atteindre des concentrations suffisantes pour dépasser les densités des glaces $H_2O$ III et V (concentration en masse égale ou supérieure à 8 % pour la glace III et 11.4 % pour la glace V). L'évolution bien contrainte des densités du fluide et des glaces permet de prédire qu'une valeur de 16.5 % en masse de $MgSO_4$ est nécessaire pour que la densité de l'océan excède celle de la glace $H_2O$ VI à 0.6 GPa ; cependant, l'absence de données robustes sur la composition eutectique à cette pression ne permet pas encore de répondre à cette question. Afin de palier au principal problème des expériences des études précédentes, à savoir l'impossibilité de connaître la composition de la phase liquide en cours d'expérience en présence de cristaux de glace ou d'hydrate (cristallisation / fusion non congruente), une méthode quantitative Raman a été développée. Pour la première fois, la prise en compte de la température et de la pression lors de l'établissement de la calibration permet de mesurer la teneur en ions $SO_4^{2-}$ des solutions à 0.5 % près (erreur absolue pour des concentrations en masse de $MgSO_4$). L'exploration définitive de l'évolution de la composition eutectique (et plus généralement des liquidus des glaces entre 0 et 1.0 GPa) sera le sujet d'expériences prochaines.

L'aspect numérique fut abordé en apportant les premiers développements au modèle thermodynamique de Choukroun et Grasset. Dans la démarche de faciliter la prise en main du modèle et son développement par de futurs utilisateurs, une description détaillée de son formalisme et de son architecture a été composée. La phase de développement elle-même a consisté en l'implémentation du $CO_2$ afin de modéliser les équilibres entre la phase liquide riche en eau et les différentes phases solides aux conditions de haute pression ($0 - 1.5$ GPa) des hydrosphères des grands satellites. La solubilité du $CO_2$ en phase aqueuse a été modélisée grâce à la loi de Henry et à son extension en pression par Krichevsky et Kasarnovksi. La loi de Henry offre une approche simple dans cette gamme de pressions et températures où aucun modèle n'est disponible ; cependant, de premiers essais posent nécessairement la question de sa validité à ces pressions extrêmes. Sans même remettre en cause le formalisme lui-même, le seul volume molaire partiel du $CO_2$ à dilution infinie dans l'eau et sa dépendance en température ne sont pas encore précisément contraints ; sa dépendance en pression est elle inconnue. En l'absence d'un modèle d'activité de $H_2O$ dans le système binaire à ces conditions, les données acquises dans ce système lors des expériences de la thèse n'offrent qu'une contrainte partielle pour confronter les prédictions du modèle. Une valeur du volume de 32 $cm^3.mol^{-1}$ et une absence d'influence de la température entre 270 et 370 K, compatibles avec les données existantes, permettent de reproduire la solubilité du $CO_2$ jusqu'à 0.2 GPa entre 303 et 363 K à 0.5 % près (erreur absolue sur la concentration molaire). Une dépendance du volume de $-3.2$ $cm^3.mol^{-1}.GPa^{-1}$ comparable à celle observée à haute température dans les silicates permet de reproduire les données observées jusqu'à 2.3 GPa en considérant une activité non idéale de $H_2O$ connue à plus basse pression. La modélisation de la phase clathrate a été abordée avec le modèle de van der Waals et

Platteeuw. La prise en compte de valeurs relativement robustes pour les différents paramètres du modèle permet de reproduire la courbe de dissociation de l'hydrate obtenue expérimentalement avec une précision moyenne de 1 K sur tout le domaine de stabilité de l'hydrate ($0 - 0.8$ GPa). Ces fonctions maintenant implémentées dans le programme ont été appliquées avec succès à la modélisation du clathrate sI de $CH_4$ et permettront prochainement la modélisation du clathrate sI mixte de $CO_2$ et $CH_4$. Le formalisme en place pourra également être étendu aux autres phases clathrates.

Les objectifs initiaux de la thèse n'ont été que partiellement atteints. L'exploration du système $H_2O - CO_2$, bien que relativement complète, a souffert de l'impossibilité d'estimer précisément la composition du liquide au cours des expériences ; les relations composition-activité-coefficient d'activité n'ont en conséquence par encore pu être établies pour ce système. La modélisation des phases clathrates, aujourd'hui effective, est cependant limitée au clathrate sI des systèmes binaires $H_2O - CO_2$ et $H_2O - CH_4$. Une des particularités des phases clathrates étant leur composition variable en présence de différents gaz, les descriptions actuelles des seuls systèmes binaires sont d'une pertinence et d'un intérêt limités. L'exploration du système $H_2O - MgSO_4$, bien qu'à portée de main, n'a pas encore pu être menée. Son implémentation dans le modèle numérique grâce à l'approche de Pitzer, seulement envisagée à l'heure actuelle, sera indispensable pour estimer les implications de ce système à l'aide d'un modèle d'évolution. Pour ces deux systèmes, et plus généralement pour la quasi-totalité des systèmes eau $-$ gaz et eau $-$ sel d'intérêt pour les lunes de glace, les présents travaux ont néanmoins eu le mérite de mettre en valeur l'importance des questions de solubilité et de densité pour la compréhension des processus y prenant place. En dépit de leur importance, ces deux paramètres restent largement inconnus dans la quasi-totalité des systèmes d'intérêt aux conditions de haute pression ($0 - 1.5$ GPa) et basse température ($250 - 350$ K) attendues dans les hydrosphères de Ganymède, Callisto et Titan.

Les présents travaux ont porté une attention nouvelle au système $H_2O - CO_2$, système important mais relativement négligé par la communauté s'intéressant à la structure interne des lunes de glace. La solubilité du $CO_2$ estimée grâce aux expériences et au modèle, de 4 à 6 % molaires (suivant les approches) dans la majeure partie des hydrosphères des grands satellites, place ce gaz comme moyennement soluble en comparaison d'autres volatils d'intérêt planétologique (e.g. plus soluble que le $CH_4$ et le $N_2$, moins soluble que le $NH_3$ ou le $CH_3OH$). Conséquence de cette solubilité, l'effet du $CO_2$ sur la stabilité des glaces d'eau (extension de l'océan, survie de fluides dans les couches glacées) n'est pas négligeable et se compare par exemple à celui du $MgSO_4$. Cette solubilité implique en revanche qu'une quantité importante de $CO_2$ doit être présente dans l'océan pour permettre la stabilité de ses hydrates. La concentration en $CO_2$ dans les océans des lunes ne pouvant aujourd'hui être estimée, le problème de la stabilité réelle de ses hydrates (en fonction de la température) reste complètement ouvert. Dans un futur proche, le calcul de la stabilité des clathrates mixtes de $CO_2$ et $CH_4$ permettra d'aborder les implications de la présence conjointe de ces gaz pour la structuration des satellites. La composition et la densité variables du clathrate sI formé de ces deux gaz peut être une piste pour compléter les modèles

suggérant le renouvellement de l'atmosphère de Titan par un réservoir de clathrates superficiel.

L'étude du système $H_2O - MgSO_4$, bien qu'aujourd'hui limitée à l'exploitation des données de la littérature, a ouvert pour la première fois une réflexion sur les mécanismes permettant l'existence d'océans profonds dans Ganymède, Callisto et Titan. Dans le cadre général du refroidissement de ces satellites, la composition eutectique, conjointement avec une connaissance de la densité des solutions, se révèle être un paramètre critique. Les données disponibles illustrent que lors du refroidissement des satellites, les océans auront la possibilité de migrer jusqu'à la base de la couche de glace $H_2O$ V des hydrosphères massives. Les contraintes existant aujourd'hui sur la salinité de l'océan d'Europe, transposées à ces lunes, suggèrent qu'une telle migration pourrait être proche ou en cours. Même si les profils thermiques des hydrosphères (et leur impact sur la salinité des fluides en transit) doivent encore être estimés, la forte compressibilité des fluides aqueux en comparaison des phases de glace d'eau pourrait impliquer la constitution d'un océan "profond" sans remettre en cause la présence de l'océan "superficiel". Ce modèle d'évolution est donc compatible avec les indices actuels témoignant de l'existence d'océans sous les couches de glace superficielles des satellites. La présence de ces seconds océans plus en profondeur s'avérera plus difficile à vérifier ; l'évaluation des salinités des océans superficiels grâce à l'observation des champs magnétiques des lunes pourrait en constituer un test accessible. Pour estimer la possibilité d'une migration à terme de ces océans jusqu'à la base des hydrosphères, la connaissance de la composition eutectique du système à 0.6 GPa sera nécessaire. La perspective de tels océans à la base de leur hydrosphère ferait de Ganymède et Titan des habitats comparables à Europe, beaucoup plus attractifs qu'ils ne sont perçus aujourd'hui (Callisto se posant en retrait par sa différentiation incomplète). Les réflexions autour du système $H_2O - MgSO_4$, applicables aux autres systèmes eau – sels, plaident pour une reconsidération de l'évolution générale envisagée pour les grands satellites de glace.

# Annexe A

Planetary and Space Science 61 (2012) 124–134

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Planetary and Space Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/pss

# Temperature and grain size dependence of near-IR spectral signature of crystalline water ice: From lab experiments to Enceladus' south pole

Cécile Taffin [a,*], Olivier Grasset [b], Erwan Le Menn [a], Olivier Bollengier [b], Manuel Giraud [a], Stéphane Le Mouélic [a]

[a] Laboratoire de Planétologie et de Géodynamique de Nantes, Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, CNRS, 2 rue de la Houssinière, 44322 NANTES, France
[b] Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, Laboratoire de Planétologie et de Géodynamique de Nantes, Nantes F-44000, France

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 24 September 2010
Received in revised form
19 August 2011
Accepted 26 August 2011
Available online 8 September 2011

*Keywords:*
Experimental study
Infrared spectroscopy
Water ice
Temperature dependence
Grain size dependence
Enceladus

ABSTRACT

An experimental facility has been set up to acquire infrared spectra of pure water ices with controlled grain sizes ranging from 80 to 700 μm and temperatures ranging from 80 to 140 K at $10^{-2}$ mbar. Forty-seven near IR spectra (1.0–5.0 μm), selected among the total acquired spectra, permit us to determine how spectral characteristics between 1.0 and 1.8 μm depend on both grain size and temperature. It will be shown that the conventional spectral characteristics derived from Gaussian fitting cannot be used as good temperature or grains size indicators. On the contrary, spectral band areas allow for a proper determination. In this work, we confirm the strong dependence of the 1.05 μm, 1.30 μm and 1.50 μm band areas on grain size. A new linear scaling law, established from our experimental data, is proposed for grain sizes' estimations. It is also demonstrated that the temperature effect on band areas is much weaker than the grain size effect, because temperature has opposite effects on both sides of two inflection points. However, the "reduced" area, computed between the two inflection points, turns out to be a very good indicator of the ice temperature, especially for the 1.30 μm and 1.50 μm bands. A second linear scaling law, established from the experimental data, is then computed to describe the temperature dependence of these reduced areas. These near-IR spectral properties of crystalline water ice have been established from laboratory experiments. It will be shown that the scaling laws proposed in this work are indeed suitable for retrieving temperature and grain size of laboratory icy samples. But they may also be a good tool for characterizing the icy surfaces of the outer solar system. As an example, the VIMS spectral images of Enceladus' south pole have been used to retrieve both the grain size distribution around the tiger stripes area and the distribution of temperature anomalies along the ridges. The results are in very good agreement with previous studies.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Infrared spectroscopy has been used to study planetary bodies for more than 50 years. Kuiper (1957) discovered water ice on Europa and Ganymede using an infrared detector. Later, the Voyager 1 and 2 spacecraft were launched to explore the giant planets' systems. The Voyager's Infrared Spectrometer (IRIS) obtained thermal spectra throughout each planetary flyby. The instrument was devoted primarily to atmospheric observations, but it acquired numerous thermal spectra of Saturn's ring system. In 1989, Galileo was launched towards Jupiter to explore in detail the giant planet and its moons. Galileo mapped the surface ice and minerals on the Galilean satellites with a spatial resolution from 5 to 30 km, using both a multispectral camera (SSI) and an infrared spectrometer (NIMS). NIMS was the first infrared imaging spectrometer to analyse a giant planet atmosphere and the surface composition of its icy moons (Carlson et al., 1992). A second generation instrument, the Visual and Infrared Mapping Spectrometer, (VIMS), is currently operating onboard Cassini spacecraft around Saturn. Its spectral range, coupled with the high spectral resolution of a spectrometer onboard a spacecraft built at the end of the nineties, permits the study of the composition of saturnian icy moons (Brown et al., 2004, Dalton et al., 2010) and the investigation of the physical state (mainly grain size and degree of crystallinity) of the surface materials (Brown et al., 2006; Jaumann et al., 2008; Newman et al., 2008).

Water ice is the most abundant compound detected at the surface of the moons. Its spectral characteristics have been extensively studied, especially in the near-IR domain from 1.00 to 2.50 μm (Bertie and Whalley, 1967; Fink and Larson, 1975; Clark, 1981a, 1981b; Hagen and Tielens, 1983; Clark et al., 1983; Clark and Lucey, 1984; Nolin and Dozier, 1993; Smith et al., 1994; Painter et al., 1998;

* Corresponding author. Tel.: +33 2 51 12 54 67; fax: +33 2 51 12 52 68.
*E-mail address:* ceciletaffin@hotmail.fr (C. Taffin).

0032-0633/$ - see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.pss.2011.08.015

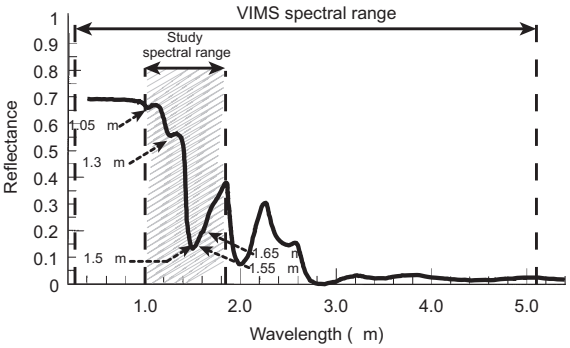



**Fig. 1.** Theoretical spectrum of 100 μm water ice grain near the freezing point from Cruikshank et al. (1998) calculated with optical constants of Warren (1984). The hatched area indicates the spectral range considered in this study. Specific studied bands are pointed on the spectrum.

Schmitt et al., 1998; Grundy and Schmitt, 1998; Hansen and McCord, 2004; Mastrapa and Brown, 2006; Mastrapa et al., 2008). Fig. 1 displays a modelled infrared spectrum of water ice near its freezing point from Cruikshank et al., (1998). This spectrum has been obtained from optical constants of Warren (1984) for a 100 μm grain size. The spectral range of VIMS is indicated in the figure. The temperature dependence of the 1.65 μm absorption band had been studied by Fink and Larson (1975), who noticed the dependence on temperature of the 1.65 μm/1.50 μm area ratio (6056 $cm^{-1}$/6600 $cm^{-1}$). Their experimental work concluded on the dependence of the water ice spectrum on temperature. Several models studied this temperature dependence, mainly using optical constants of water ice (Grundy and Schmitt, 1998; Schmitt et al., 1998; Mastrapa et al., 2008; Mastrapa et al., 2009). Leto et al. (2005) confirmed that the 1.65 μm absorption band can be used as a thermal probe to derive the surface temperature of planets. Finally, Mastrapa et al. (2008) published detailed data on the position of absorption bands from 1.1 to 2.6 μm depending on the temperature. However, water ice spectra depend on grain size too. The 1.05, 1.30 and 1.50 μm bands have also been studied for their grain size dependence. The grain size dependence of IR spectral characteristics had been first studied experimentally by Clark (1980, 1981a), Clark et al. (1983), and Clark and Lucey (1984). Nolin and Dozier (1993) gave a model of the grain size dependence and Painter et al., (1998) used hyperspectral measurements to study the size of snow grains. Nolin and Dozier (2000), using hyperspectral observations, also established a law that describes the grain size influence, especially, on the 1.05 μm absorption band. Moreover, Hansen and McCord (2004) proposed a model to calculate albedo spectra of crystalline water snow using optical constants with the delta-Eddington two-stream model described by Wiscombe and Warren (1980). This model has been used by Jaumann et al. (2008) to map the grain size distribution on Enceladus' surface.

In this work, we study near-infrared spectral signatures of crystalline water ice using well constrained experimental data. The first objective is to constrain the relative influence of grain size and temperature on the IR characteristics of ice spectra using in situ experiments carried out in planetological conditions (vacuum). IR spectra are acquired in situ using a Fourier Transform Infrared Spectrometer coupled to a liquid nitrogen cryostat. The IR properties of water ice are investigated in the 1.0–1.8 μm domain, which corresponds to a part of spectral range of the VIMS imaging spectrometer. This work is mostly focused on the five absorption bands at 1.05, 1.30, 1.50, 1.55 and 1.65 μm, which are sensitive to temperature and grain size. The 2 μm absorption band is not used because of its rapid saturation with grain size. The absorption bands near 1.05 and 1.30 μm are very shallow whereas the absorption at 1.50 μm is broad, with secondary narrow absorption features at 1.55 and 1.65 μm in the right side of the broad 1.50 μm absorption band (Fig. 1).This domain is particularly sensitive to grain size and temperature. In the first section, the experimental set up and the procedure of data acquisition are described. Results of our experiments are given in the second part. In Section 3, our experimental results are used for proposing new laws to retrieve grain size and temperature from IR spectra. In the last section, these new scaling laws are tested at the planetological scale. Taking as an example the well-constrained area of Enceladus' south pole, it will be shown that VIMS data could be used to provide accurate grain size but also temperature estimates on crystalline icy surfaces.

## 2. Temperature and grain-size dependence of near-IR signatures of water ice: experimental results

### 2.1. Experimental set-up

Samples are constituted of many pure crystalline water ice grains. They are produced in two different ways: (i) liquid water is condensed on a cooled metal plate, crushed at a pre-defined grain size, and then introduced in the cryostat (these samples will be later referred as "ice type" sample), or (ii) water vapour is deposited on a cooled metal plate (hereafter "Frost type" sample). The grain size is controlled using sieves (see Table 1) for eight experiments ("Sieved" icy sample). For fourteen other experiments, grains had not been sieved and the grain size had been estimated by calculations from sieved samples (see Table 2). For sieved icy samples, the grain size is more constrained but the dispersion is still quite large (up to 100 μm in standard deviation).

In all experiments, a liquid nitrogen cryostat (MicrostatN, Oxford Instruments) is used to control temperature and pressure. The vacuum into the cryostat is generated by a rotary vane vacuum pump (Pascal 2005 SD, Alcatel vacuum technology) linked to a sorption trap to be free of oil backstreaming (BOC EDWARDS, FL20K FORELINE TRAP). The pressure gauge is a Pirani vacuum metre (model VSP521, Thyracont) placed on a tee vacuum plug near the cryostat, which provides a pressure measurement in the range between $10^{-2}$ and 20 mbar with an accuracy better than $\pm$10%. The temperature is measured with a platinum resistance (PT100, class A) placed below the sample holder. A temperature controller (ITC601, Oxford instruments) displays the sample temperature during experiments and permits us to stabilise this temperature by PID (Proportional Integral Derivative) loop feedback. Then, the sample temperature accuracy changes from $\pm$0.3 at 80 K to $\pm$0.1 at 120 K. In order to place the sample precisely into the mirror's focal point of the IR spectrometer and to get the highest SNR, a parabolic mirror has been developed and installed under a sapphire window. The mirror and the sapphire window are part of the cover, which

**Table 1**
Characteristics of sieves and sieved samples used for the experiments.

| Sieves size (μm) | Expected mean dimension (μm) | Number of measurements | Statistical grain size mean (μm) | Standard deviation on the mean grain size (μm) |
|---|---|---|---|---|
| 60–100 | 105 | 541 | 78 | 10 |
| 100–180 | 177 | 0 | 185 | 22 |
| 160–180 | 207 | 457 | 212 | 23 |
| 180–250 | 267 | 109 | 272 | 31 |
| 250–350 | 372 | 129 | 386 | 41 |
| 350–500 | 529 | 187 | 638 | 62 |
| 500–710 | 752 | 66 | 795 | 71 |

**Table 2**
Experimental data set.

| Experimental reference | Sample type | Temp. range T (K) | $\sigma_T$ (K) | Grain size D (μm) | $\sigma_D$ (μm) | Number of spectra (Total/Selected) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 17032009GI | Frost | 80–180 | 1 | 280 | 20 | 11/7 |
| 17032009GL | Ice | 80–180 | 1 | 1020 | 70 | 11/0 |
| 09042009 | Frost | 80–180 | 1 | 690 | 50 | 11/7 |
| 10042009GI | Frost | 80–180 | 1 | 760 | 90 | 11/0 |
| 10042009GL | Ice | 80–180 | 1 | 770 | 70 | 11/0 |
| 14042009GI | Frost | 80–180 | 1 | 680 | 40 | 11/7 |
| 14042009GL | Ice | 80–180 | 1 | 190 | 30 | 11/7 |
| 15042009GL1 | Ice | 80–180 | 1 | 590 | 30 | 11/7 |
| 15042009GI1 | Frost | 80–180 | 1 | 610 | 60 | 11/7 |
| 15042009GL2 | Ice | 80–180 | 1 | 560 | 20 | 11/7 |
| 15042009GI2 | Frost | 80–180 | 1 | 540 | 50 | 11/7 |
| 16042009GI | Frost | 80–180 | 1 | 690 | 100 | 11/7 |
| 16042009GL | Ice | 80–180 | 1 | 270 | 40 | 11/7 |
| 24042009 | Ice | 80–180 | 1 | 480 | 40 | 6/4 |
| *Number of non-sieved spectra ( Total/Selected for inverse problem)* | | | | | | *149/74* |
| 09022010 | Sieved ice | 80–150 | 1 | 272 | 31 | 8/7 |
| 17022010 | Sieved ice | 75–200 | 7[a] | 386 | 41 | 10/6 |
| 19022010 | Sieved ice | 75–170 | 7[a] | 272 | 31 | 8/6 |
| 23022010 | Sieved ice | 75–200 | 7[a] | 78 | 10 | 10/6 |
| 24022010 | Sieved ice | 80–180 | 7[a] | 638 | 62 | 4/0 |
| 26022010 | Sieved ice | 80–200 | 7[a] | 212 | 23 | 20/6 |
| 12042010 | Sieved ice | 75–180 | 1 | 795 | 71 | 12/0 |
| 14042010 | Sieved ice | 80–190 | 1 | 638 | 62 | 25/16 |
| *Number of spectra on sieved samples (Total/Selected for analysis)* | | | | | | *97/47* |

[a] cf. Explanation in the text (II-2 temperature).

closes the cryostat. Samples are loaded into a sample holder (5 mm thick, 7.6 mm in diameter) in a cool chamber at 250 K to avoid atmospheric pollution. The visual observation is not available *in situ* during these experiments. However, icy grains can be photographed using an optic microscope in the cool chamber.

### 2.2. Data acquisition

The purpose of this experimental study is to investigate the dependence of water ice infrared spectra with temperature and grain size. In order to get this information as accurately as possible, the following procedures have been used:

#### 2.2.1. Near infrared spectra

The near-IR signatures of icy samples have been obtained with a Fourier Transform Infrared Spectrometer (Nicolet 5700). Spectra have been acquired in reflexion. This study is devoted to the narrow domain between 1.00 and 1.80 μm, where most interesting absorption bands of water ice are detected. The spectra sampling of the spectrometer in the study range is slightly better than 1 nm. *In situ* infrared signatures of macroscopic samples are investigated using a $CaF_2$ beamsplitter and a DTGS (Deuterated Triglycine Sulphate) detector. The roughness of samples being significant, smooth gold discs such as those commonly used for specular reflectance studies, cannot be retained. An Infragold© rough gold foil (Klima and Pieters, 2006) developed by Labsphere© has been used instead.

#### 2.2.2. Temperature

For each IR spectrum, the temperature is controlled using the PT100-probe placed close to the sample. The temperature measurement accuracy is always lower than one degree (Table 2). Five experiments upon twenty two show an initial temperature accuracy of 7 K, due to a technical problem (Table 2). The corresponding temperatures have been recalculated after the experiments. The experimental procedure consists in the acquisition of IR spectra of icy samples from 80 to 200 K every 10 K. Initial and final temperatures of each experiment are detailed in the Table 2. The thermal equilibrium was obtained after waiting at least ten minutes at each temperature step.

#### 2.2.3. Grain size

The grain size of samples ranges from 80 to 1020 μm. The procedure used to determine the grain size depends on the loading protocol. The grain size of sieved icy samples has been precisely evaluated using a microscope. After sample loading, icy grains have been photographed and their sizes have been measured (Fig. 2a). The grain size of a given sample as indicated in Table 2 corresponds to the mean size of the grains. As an example, the statistical distribution of the grain size for the sample 17022010 (Table 2) is displayed in Fig. 2b. The final distribution slightly differs from what should be expected from the sieve characteristics. This is explained by the fact that we do not control the orientation of the grains during the sieving process.

Table 1 shows the seven sieves' intervals used for the sieved samples. Dimensions in the first column are the grid side of the sieves, the second column is the expected dimension of icy grain. This result is the average between the grid side of the smaller sieve and the grid diagonal of the longer one. The third column displays the quantity of optical grain size measurements. Fig. 2a displays some examples calibrated with a micrometre through a microscope. The fourth and fifth columns are the mean grain size of the sample and the associated standard deviation. No photography had been taken for the icy sample sieved between 100 and 180 μm. In this case, the mean grain size and its standard deviation have been estimated by linear interpolation from the measurements of other sieved samples.

For the non-sieved macroscopic samples, the grain size has been estimated using Nolin and Dozier's method (Nolin and Dozier, 2000). These authors observed a strong dependence on grain size of the water ice reflectance between 0.70 and 1.30 μm, especially the 1.03 μm absorption band. They used the 1.03 μm area band to estimate the grain size of snow. Our experiments with sieved samples confirm this observation, up to 140 K ; the temperature has almost no effect on the 1.05 μm and 1.30 μm

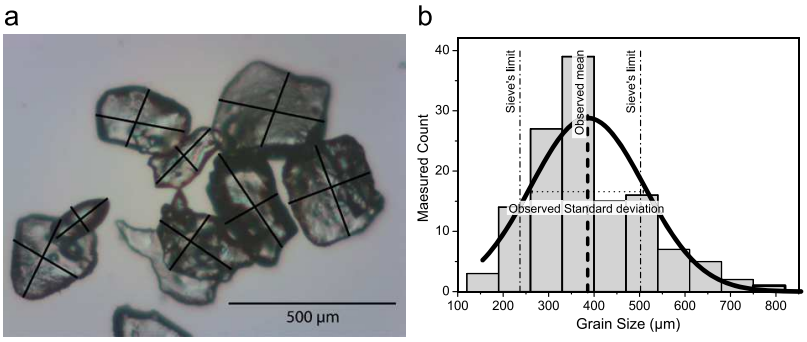



**Fig. 2.** (a) Photography taken by an optical microscope of typical icy grains. Straight lines represent the local measurements. (b) Example of results of the statistical study of the grain size distribution. The histogram is the count of measures relative to the grain size. The vertical dashed dotted line is the sieve's limits, the vertical dashed line is the mean of the measured grain size, the horizontal dotted line is the standard deviation of the measurement and the black solid curve is the normal distribution of the grain size, representative of the grain size in the sample.

band areas (Fig. 5, which will be described later). So, the linear dependence on grain size of the two areas of sieved icy samples has been used to estimate the mean grain size of ice and frost samples. This estimation (see Table 2) had been completed for several temperatures between 80 and 140 K to calculate the standard deviation on the mean grain size.

### 2.3. Experimental results

Twenty-two experiments have been conducted: 14 using the water frost and ice loading protocol without sieving, and 8 using the crushed ice loading procedure with sieving. With these 22 samples, for which the grain size has been precisely determined, a total of 246 experimental spectra have been acquired *in situ* with a cryostat, under well-controlled temperature and pressure (primary vacuum) conditions (Table 2). Spectra have been obtained every ten degrees, by decreasing the temperature from 200 K down to 80 K for the unsieved "Ice-type" and "Frost-type" samples (to avoid amorphous ice condensation during the loading) and increasing the temperature from 80 K up to 200 K for the others (to avoid the sublimation of the icy sample just after the loading, when setting the vacuum).

The 246 spectra have been analysed with Origin Pro© 8 Sr5 developed by OriginLab Corporation©. Each spectrum has been smoothed with a Savitzky–Golay procedure, with a degree two polynomial on 31 points of the spectrum and normalised with the Clark and Roush (1984) method. This method consists in the division of the difference of the continuum reflectance ($R_c$) and spectrum reflectance ($R$) by the continuum reflectance ($R_c$). The continuum reflectance is the line between the two extrema of the studied absorption band at 1.359 and 1.832 µm. Gaussian fits have been performed for each normalised 1.50 µm band using the Levenberg–Marquardt algorithm. This method is similar to the Modified Gaussian Model, of Sunshine et al. (1990). Each Gaussian (Eq. (1)) is described by its mean position $x_c$, its depth $A$ and its Full Width Half Maximum (FWHM), which is related to the standard deviation $\sigma$ (Eq. (2)).

$$y = Ae^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\times\sigma \approx 2.35482\sigma \quad (2)$$

Fig. 3 displays a 80 µm water ice grain spectrum at 80 K acquired on a sieved icy sample. The four Gaussian functions required to reproduce the spectrum in the hachured spectral range between 1.4 and 1.8 µm (Clark, 1981a) are drawn in the inset graph. The large band around 1.50 µm can be recalculated with three Gaussian

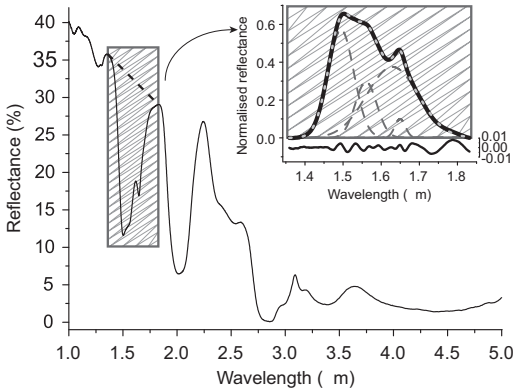



**Fig. 3.** Spectrum of sieved water ice sample at 80 K. The mean grain size is 80 µm. The broad normalised 1.50 µm absorption band can be fitted using four Gaussian curves (shown in the inset). The experimental spectrum is the thick solid curve. In the inset, the model curve is the dotted line, Gaussians are the dashed lines and the residual curve is the solid line at the bottom.

functions for the three absorption bands at 1.05, 1.55 and 1.65 µm and a fourth Gaussian curve, which is needed to fit the upper side of wings and the width of the band. The inset graph in Fig. 3 is an example of the fitting result (dotted grey line) of the experimental spectrum (thick solid black line). The dashed grey curves are the Gaussian functions whose sum equals the fitted curve. The residual (solid line at the bottom) is the difference between the experimental spectrum and the fitting result. The experimental spectra are fitted on 986 points and each Gaussian curve is drawn with 1000 points between 1.359 and 1.832 µm.

Gaussian functions are defined by three criteria (the mean position $x_c$, the band depth $A$ and the FWHM) on which the possible relationships with grain size and temperature have been investigated. Other criteria such as band areas from the normalised spectra have also been calculated. Areas have been determined with a Riemann integral, which represents the area between the curve and the continuum (equals to zero for a normalised spectrum). Absorption band areas are particularly sensitive to the grain size, because the area of the absorption feature is directly proportional to the amount of energy absorbed by the ice particles over that spectral region (Nolin and Dozier, 2000).

Table 2 presents the experimental dataset. For each experiment, the type of sample, the temperature range, the grain size, the accuracies on temperature and grain size and the number of spectra are indicated. In the following analysis, 125 spectra over

the 246 have been ruled out to avoid bias from two factors: first, we noticed that ice sublimes slightly above 140 K under vacuum. Moreover, studies on very large temperature range would not accurately reproduce the true characteristics of temperature dependence of the spectrum, as the sample needs more time to reach the equilibrium following a temperature change (Dalton, 2010). Therefore, all spectra obtained with a temperature higher than 140 K have not been retained (see Table 2). Second, Nolin and Dozier, (2000) and Hansen and McCord, (2004) have shown that the IR signature of water ice samples saturates when the grain size increases. Therefore, samples with grain size larger that 700 μm have not been selected (see Table 2).

In order to constrain the grain size influence as well as possible, we have used the remaining 47 spectra obtained on sieved ice samples (for which the grain size is directly measured) to establish the law. The 74 additional selected spectra obtained with unsieved samples are used to check the validity of the laws (Section 3.4).

## 3. Temperature and grain-size dependence of near-IR signatures of water ice

### 3.1. Gaussian fits

Gaussian parameters of the 47 spectra from sieved samples have been investigated to determine their dependence on temperature and grain size. For the three Gaussian curves, which are representatives of the three absorption bands of the broad 1.50 μm absorption band, the evolution of the centre, depth, FWHM and area have been plotted versus the temperature and the grain size (Figs. 4 and 5). The fourth Gaussian curve permits

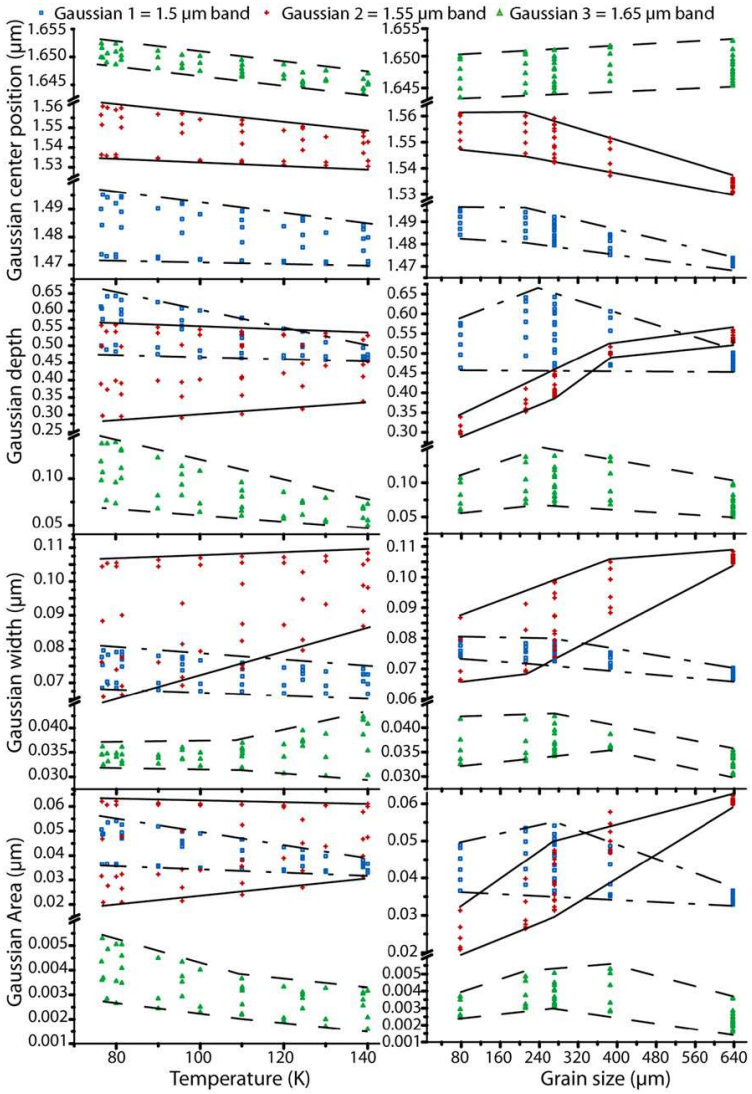



**Fig. 4.** Variation of Gaussian parameters with grain size and temperature. Criteria (centre position, amplitude, FWHM, and area) of the three Gaussian functions representative of physical absorption bands are drawn relative to temperature (left) and grain size (right). Each result is represented by a symbol, blue squares for the 1.5-μm band, red diamonds for the 1.55-μm band and green triangles for the 1.65-μm band. Evolution shapes are highlighted by dash-dotted, solid and dashed lines for each criteria of Gaussian curves.

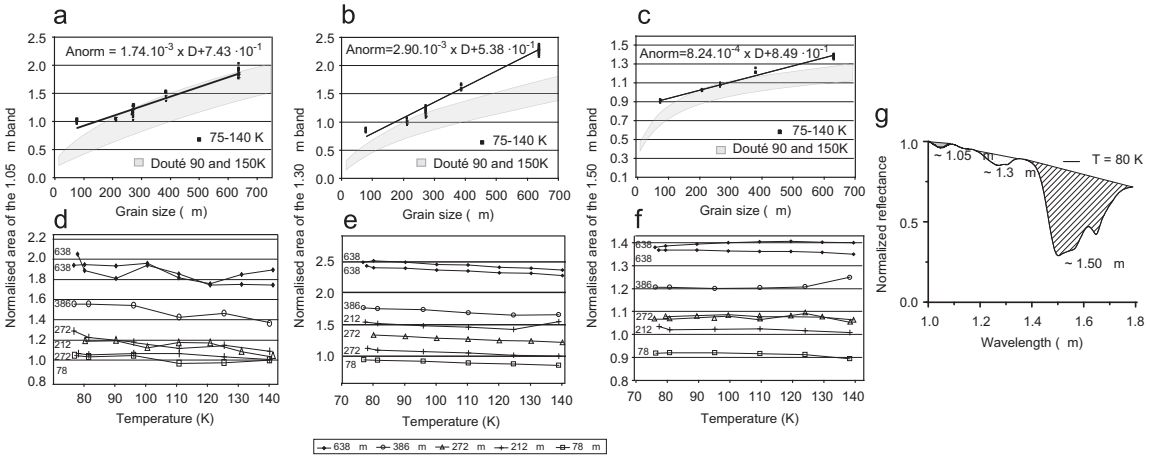



**Fig. 5.** Normalised riemann areas of the three absorption bands near 1.05, 1.30 and 1.50 μm on a water ice spectrum (g) versus grain size (a–c) and temperature (d–f).

us to fit the broad absorption band but is not representative of a physical absorption.

All these parameters show both temperature and grain size dependence. In Fig. 4, the variations of each parameter have been plotted versus temperature and grain size. The positions of Gaussian centres move toward short wavelengths with increasing temperature and grain size. The evolution of each position relative to temperature (or grain size) changes with grain size (or temperature). For the 1.50 μm and 1.55 μm bands variation with temperature, the slope is decreasing down to zero (trapezoid shape) with increasing grain size. A strong dependence on grain size is noticeable for grain sizes larger than 200 μm. The 1.65 μm band depends linearly on both temperature and grain size (see "Gaussian 3" shown in green triangles in Fig. 4). Band depths show a trapezoid shape in their dependence with temperature for the three bands, but a parabolic shape for the 1.50 and 1.65 μm bands in their dependence with grain size, and a linear dependence for the 1.55 μm band, which increases with grain size. Gaussian widths of 1.50 and 1.55 μm bands display a trapezoid shape dependence on temperature. The 1.55 μm band width depends linearly on grain size but the 1.50 μm band width shows no clear dependence on grain size. There is no clear dependence on temperature nor grain size for the 1.65 μm band width. Finally, Gaussians areas show a trapezoid shape dependence on temperature, the 1.50 and 1.65 μm band areas display a parabolic shape dependence on grain size and no clear dependence is determined for the 1.55 μm band area.

The results obtained on the band positions are different from those published by Mastrapa et al. (2008). However, in their study, band positions were determined by graphical reading, and the areas were calculated using the optical constants for ice instead of experimental spectra. By applying our fitting method with Origin Pro© on Mastrapa et al. (2008) spectra, we have obtained a perfect match between their data and ours. Fink and Larson (1975) completed four experiments on water frost samples condensed from water vapour and concluded that the ratio of the 1.65 μm and the 1.50 μm band areas was strongly correlated with the temperature, but with different trends above or below 100 K. However, in all our experiments from 80 K to 140 K, this transition has never been observed. We argue that Fink and Larson (1975) certainly observed the phase change from amorphous to cubic ice, because they deposited their frost at the liquid nitrogen temperature.

Riemann area investigations have been also completed with our spectral data on the 1.05 μm, 1.30 μm and large 1.50 μm absorption bands (Fig. 5). These areas display a strong linear dependence on grain size, but almost no dependence on temperature. In fact, the temperature effect is not negligible but cannot be seen over the whole band area because of opposite evolutions on both sides of two inflexion points (Fig. 6b). In order to retrieve the temperature influence from spectral parameters, we propose to use the reduced areas of the 1.30 and 1.50 μm bands, which are located between the two inflexion points that can be distinguished on each band (Fig. 6a-b). These four points have been found at 1.240 μm, 1.344 μm, 1.486 μm and 1.691 μm, respectively. It will be shown in Section 3.3 that the normalised Riemann areas of these reduced portions of absorption bands depend strongly on temperature but only slightly on grain size (Figs. 6c and 6d).

### 3.2. The grain size influence

In Fig. 5, the areas of the 1.05 μm, 1.30 μm and 1.50 μm absorption bands have been plotted versus grain size and temperature. The figure includes our 47 experimental data from 80 to 700 μm. For a purpose of clarity, the error bars on both temperature and grain size are not indicated. For most data, it is in fact smaller or comparable to the size of the data points, except for the experiments with temperature standard deviation around 7 K. In Fig. 5a–c, it can be seen that the three areas strongly increase when the grain size increases. The small vertical dispersion is due to the very weak dependence on temperature, which can also be observed in Fig. 5d–f. Fig. 5g displays band areas near 1.05, 1.30 and 1.50 μm.

In Fig. 5a–c, our data can be compared to the theoretical estimates illustrated by the grey domain (Douté and Schmitt, 1998; Grundy and Schmitt, 1998). The width of this grey zone illustrates the possible variations due to beam incidence angle and temperature variations. The theoretical estimates suggest two different regimes below and above 200 μm. For large grain sizes, the areas increase linearly with grain size. Below 200 μm, theoretical data suggest a rapid decrease of the total areas and a rapid convergence toward zero. Our experimental data are in good agreement with computed spectra in the range 150–350 μm for the three absorption bands. The positive linear trend for large grain sizes is also confirmed, but with a slightly steeper slope. On the other hand, our data do not confirm the curvature below 200 μm. Unfortunately, it was not possible in our experiments to work with grains smaller than 80 μm. But our data at 80 μm suggest that this transition regime, if it occurs, could be at a much smaller grain size than 200 μm.

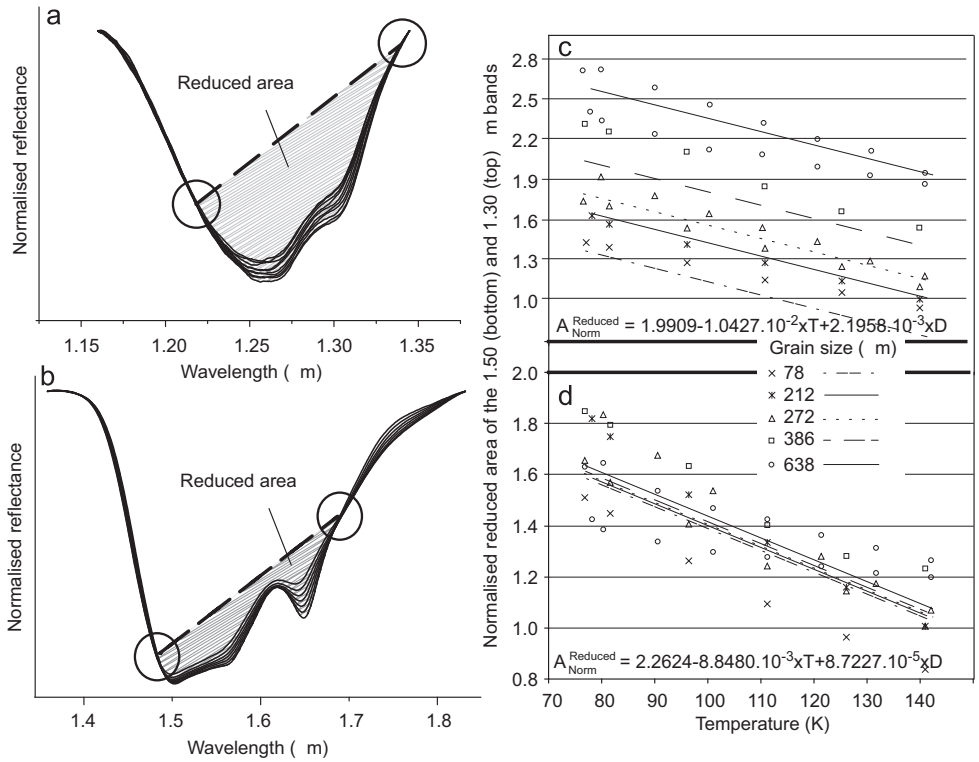



**Fig. 6.** (a) Water ice absorption band at 1.30 μm for 638 μm grains and temperatures varying from 80 to 140 K. (b) Water ice absorption band at 1.50 μm for 78 μm grains and temperatures varying from 80 to 140 K. The two inflexion points that are encircled in both cases are used for producing a reduced area (hatched zones). (c) Reduced area of the 1.30 μm band plotted versus temperature for different grain sizes. (d) Reduced area of the 1.50 μm band plotted versus temperature for different grain sizes.

These differences at small and large grain sizes may be explained by the fact that our procedure of loading does not allow for reproducing the physical properties of the icy medium imposed in theoretical modelling (Douté and Schmitt, 1998). Physical properties of grains used in the model were the radius of curvature (mid-sphere) and the compaction ratio (Volume of the sample/Volume of the copper holder). We chose the 0.91795 value as measured for the natural fresh formed ice by Nichols (1899). Other numerical properties of the model were the choice of a triangular Point Spread Function (PSF) and a spacing data of 5 $cm^{-1}$. But it is out of the scope of this work to provide a detailed comparison between the theoretical and experimental results. In the next section, we propose to use our results as a first basis in order to check the efficiency of IR spectroscopy for retrieving temperature and grain size on icy surfaces. First, the dependence of the Riemann areas is almost insensitive to temperature variations (Fig. 5d–f), at least in the range 80–140 K. Thus, we argue that a simple relationship between the Riemann areas and the size of the icy grains can be used, without any consideration for the temperature effect. Using our 47 experimental spectra ($80 < D < 700$ μm and $80 < T < 140$ K), a linear relationship between the normalised Riemann areas ($A^{norm} = A(D,T)/A(200\ \mu m, 140\ K)$ ) and the grain size has been determined (Eq. (3) and Table 3):

$$A^{norm}(D) = a_D D + a_0 \quad (3)$$

### 3.3. The temperature influence

Clark (1981a) showed that IR spectra of ice depend on both temperature and grain size. Nonetheless, it has been shown in Section 3.1 that the temperature effect cannot be easily quantified from the Gaussian functions, which fit the spectra. Each Gaussian criterion depends on temperature and grain size, and the dependence law is not simple. Similarly, Section 3.2 suggests that the total band areas depend mostly on grain size, and demonstrates that the temperature effect, especially below 140 K, cannot be seen. For the normalised 1.05 μm absorption band, no temperature effect has been identified so far. But for the 1.30 μm and the 1.50 μm absorption bands, this temperature effect exists. In Fig. 6, the two absorption bands are plotted for a given grain size (80 μm) and for temperature ranging from 80 K to 140 K (Experiment 23022010, see Table 2). On the left, two inflection points (encircled in Figs. 6a and 6b) are identified with the normalised absorption bands. For these two bands, the spectral positions of the points are insensitive to temperature. The temperature effect is in fact opposite on both sides of the second inflection point, which certainly explains why the total Riemann areas do not vary with temperature. This interesting property has been used to draw a new baseline with the two inflection points, which allows the calculation of a "reduced" area (hatched domain).

Two reduced band areas can be defined for the 1.30 μm and the 1.50 μm band. They are bounded by the spectra and the

**Table 3**
Coefficients of the linear trend (Eq. (3)) for the three absorption band areas at 1.05, 1.30 and 1.50 μm.

| Bands (μm) | $a_0$ (μm) | $a_D$ |
|---|---|---|
| 1.05 | $7.43 \times 10^{-1}$ | $1.74 \times 10^{-3}$ |
| 1.30 | $5.38 \times 10^{-1}$ | $2.90 \times 10^{-3}$ |
| 1.50 | $8.49 \times 10^{-1}$ | $8.24 \times 10^{-4}$ |

baseline, which links the two inflexion points between 1.240–1.344 μm and 1.486–1.691 μm, respectively. In Figs. 6c and 6d, their dependence with temperature is illustrated for different grain sizes. Similarly to the whole area, the dependence on the grain size is strong. On the other hand, the temperature effect is also clearly visible, and in this case, the grain size does not affect the slope of the linear temperature dependence, at least from 80 μm to 700 μm. Thus, a linear dependence of the reduced area versus temperature can be identified. Using our 47 data points, the temperature and grain size dependence of the normalised reduced areas($A^{Reduced}_{Norm}(D,T)=A^{Reduced}(D,T)/A^{Reduced}(200\mu m,140K)$) for the 1.30 μm and 1.50 μm bands have been assessed using the following law:

$$A^{Reduced}_{Norm}(D,T)=b_0+b_TT+b_DD \quad (4)$$

with parameters as defined in Table 4.

### 3.4. The inverse problem

In order to check the validity of the linear trends described above (Eqs. (3) and (4)) and to determine whether or not such laws can be used for planetological applications, in particular for the VIMS/Cassini spectral images, an inverse problem has been set up using the 74 data issued from non-sieved samples (see Table 2). In principle, grain size can be estimated from any of the three absorption bands using Eq. (3), as long as the spectral resolution allows for a proper description of the bands. Unfortunately, the spectral resolution ($\lambda/\Delta\lambda$) of the VIMS mapping spectrometer onboard Cassini (about 90 near 1.5 μm) is much coarser than the one of our lab spectrometer (about 3490 near 1.5 μm). Therefore the narrow 1.05 μm band is the only one, which can be used with VIMS data to estimate the grain size. The procedure is split in two steps. First, the Riemann area of the 1.30 μm and 1.50 μm band is computed for each spectrum. Using Eq. (3), the grain size is coarsely estimated by the mean value of the grain size estimated with the two Riemann areas. Second, the reduced areas of both the 1.30 μm and 1.50 μm bands are determined using the inflexion points described in the previous section. Eq. (4) is then used to compute more precisely the temperature and the grain size. The first estimation of the grain size permits us to build a calculation grid, which is centrered on the coarse grain size plus or minus fifty percent. In Fig. 7, theoretical temperature and grain size computed with this approach are compared to the actual values measured in our experiments. The grain size estimates using the Riemann areas provide a good match from few μm up to 700 μm. The standard deviation is 50 μm, as shown by the hatched area in Fig. 7, which plots the 2σ domain. As expected from the previous discussion, the retrieval of the temperature from the IR spectra is much more challenging than the grain size. However, the derived temperature range is accurate, with a standard deviation close to 15 K, as shown by the 2σ domain in Fig. 7.

**Table 4**
Linear coefficients for Eq. (4) for the normalised reduced area of the 1.30 and 1.50 μm bands.

| | Normalised reduced area of the 1.30 μm band | Normalised reduced area of the 1.50 μm band |
|---|---|---|
| $b_0$ | 1.9909 | 2.2624 |
| $b_T$ | $-1.0427\times10^{-2}$ | $-8.8480\times10^{-3}$ |
| $b_D$ | $2.1958\times10^{-3}$ | $8.7227\times10^{-5}$ |

## 4. From the laboratory to planetologic scales – the south pole of Enceladus

Fink and Larson (1975) and Leto et al. (2005) showed that the infrared spectrum of water ice can be used as a probe to determine the surface temperature of a planet. Leto et al. (2005) used the method initially proposed by Fink and Larson (1975), which relies on the dependence of area ratios versus temperature on two laboratory water ice spectra and conclude on the possibilities to determine the temperature of a planet surface using spectral features of the water ice spectrum. Nevertheless, no temperature map distribution had already been drawn to this day using this technique.

Near infrared spectroscopy suggests that Enceladus' surface is almost totally dominated by pure water ice (Cruikshank, 1980; Grundy et al., 1999; Cruikshank et al., 2005; Emery et al., 2005), which is mainly in a crystalline state (Verbiscer et al., 2006; Brown et al., 2006; Jaumann et al., 2008; Newman et al. 2008). A small amount of $CO_2$, which has been detected thanks to a very shallow band at 4.26 μm (Brown et al., 2006), might also be present. In addition, Enceladus south pole displays significant variations of temperature (Spencer et al., 2006; Abramov and Spencer, 2009) due to the presence of the tiger stripes. The tiger stripes active region is composed of four faults roughly 130 km long, 2 km wide (less than VIMS spatial resolution) and 500 m in depth (Helfenstein, 2010). Ridges are thought to be 100 m in height and 2 to 4 km wide (Porco et al., 2006). Gioia et al. (2007) postulated that tiger stripes penetrate a 35 km thick lithosphere equivalent to the mean spacing between them. Thus, the south pole is an excellent place to check at a planetological scale the

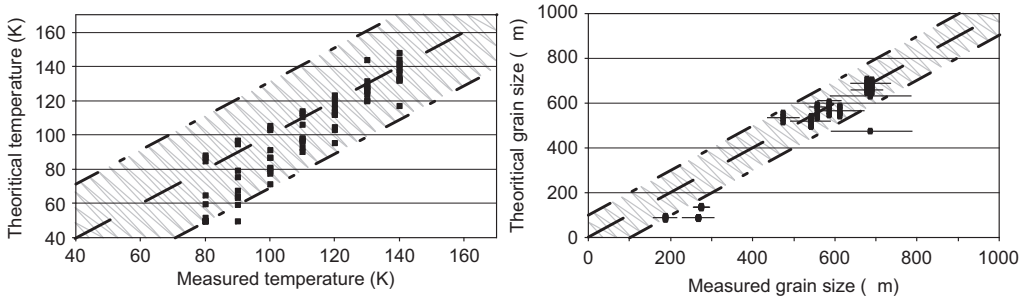



**Fig. 7.** (a) Comparison between predicted temperatures and actual values for the 74 selected unsieved spectra (see Table 2). The dashed line is the straight $y=x$. The two dashed dotted lines are the limits of the 2σ variation. The standard deviation on temperature σ is 15 K. The error is contained within the size of the square point. (b) Comparison between predicted grain size and measured values for the 74 selected unsieved spectra (see Table 2). The dashed line is the straight $y=x$. The two dashed dotted lines are the limits of the 2σ. σ is the standard deviation equals to 50 μm for the grain size. Horizontal error bars represent the $\sigma_D$ error on measured grain size (see Table 2).

validity of Eqs. (3) and (4) in order to retrieve both temperature and grain sizes on icy surfaces.

The Visual Infrared Mapping Spectrometer (VIMS) onboard Cassini provides hyperspectral $64 \times 64$ images with a 352-channels spectrum for each pixel (Brown et al. 2004). The wavelength ranges from 0.35 μm to 5.2 μm, with a spectral resolution of 16 nm in the near-infrared domain. The VIMS observations of Enceladus analysed in this study were acquired during the third Cassini flyby on 14th July, 2005. It corresponds to the cube labelled CM_1500061286_1, which has been acquired with a time exposure of 160 ms and a spatial resolution of ~5 km/pixel. This observation covers the south pole of Enceladus. VIMS pixels have been geometrically reprojected (Porco et al., 2006; Roatsch et al., 2008) on an Enceladus ISS image used as background, (PIA12564: Map of Enceladus—February 2010, on http://www.photojournal.jpl.nasa.gov/catalogue/PIA12564, produced by Cassini Imaging Team). After reprojecting the VIMS data automatically using the SPICE kernels (**S**pacecraft ephemeris, **P**lanet, **I**nstrument description, **C**-matrix (pointing kernel), **E**vents kernel), we had to apply a supplementary shift of one pixel in diagonal in order to match the VIMS and ISS images. This corresponds to the typical uncertainty expected in the navigation ancillary files. Geological features influence the spectral images and permit us to check the match between the two images. The VIMS image displays the tiger stripes region (Fig. 8a). In this image, pixels on the night side (incidence > 90°) have not been plotted. Pixels with saturated $I/F$ values have also been masked.

For this study, VIMS spectra have been normalised with respect to the pixel indicated in the inset in Fig. 8a. All criteria (1.30 and 1.50 μm bands areas +1.30 and 1.50 μm bands reduced areas) have been divided by their corresponding values at this reference pixel. Estimations of temperature and grain size are

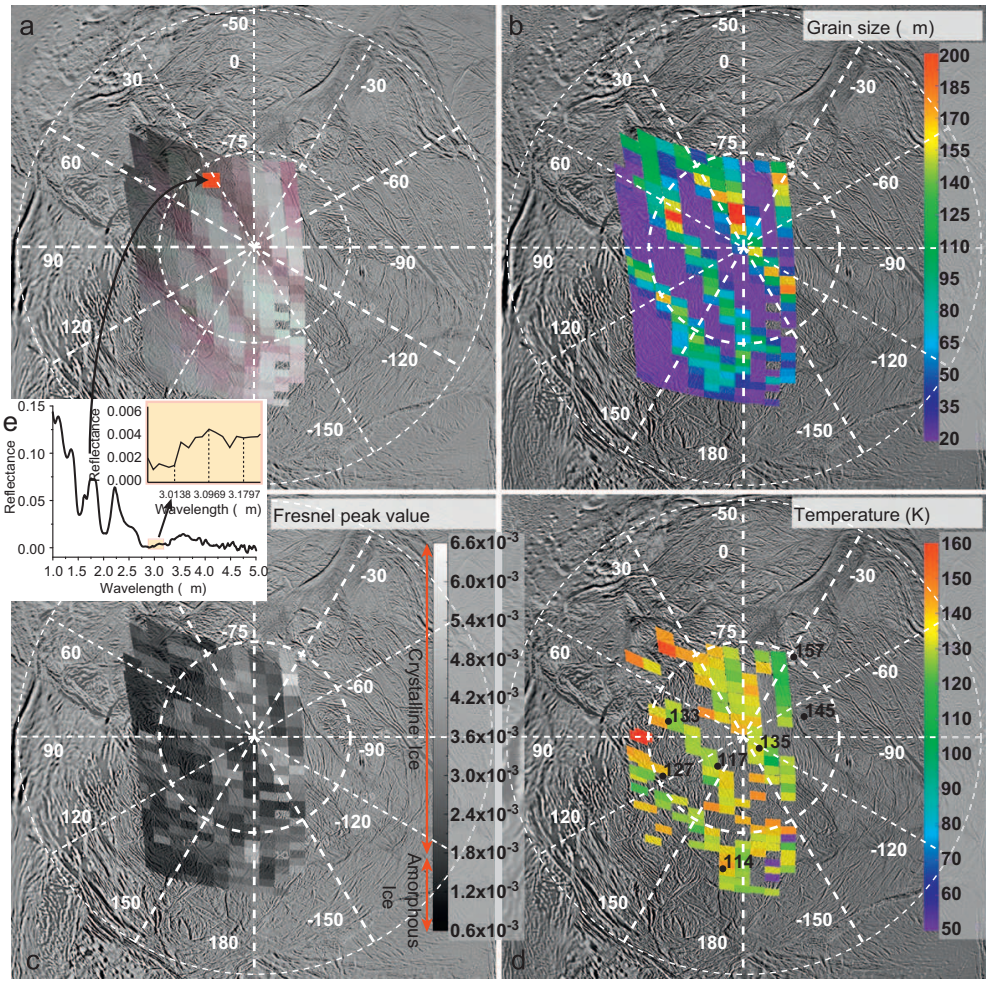



**Fig. 8.** (a) False colour composite (Red = 1.50 μm, Green = 1.30 μm, Blue = 1.03 μm) of VIMS cube CM_1500061286_1 acquired on 14 July 2005, reprojected on an ISS background seen by transparency (PIA12564: Map of Enceladus—February 2010, on http://www.photojournal.jpl.nasa.gov/catalogue/PIA12564, produced by Cassini Imaging Team). The "tiger stripes" appear in reddish tones on the south pole of Enceladus. (b) Distribution of the grain size obtained with VIMS spectra using the laws derived in our study. The grain size is larger (100–200 μm) on the tiger stripes than in the surroundings (below 100 μm). This result is consistent with Jaumann et al. (2008). (c) 3.1 μm peak height map. The Fresnel peak is the crystallinity criterion used to filter amorphous ice pixels. (d) Distribution of the temperature obtained with the VIMS cube (CM_1500061286_1). We find a temperature on the tiger stripes of about 130 K, which is consistent with the values of Spencer et al. (2006) derived independently from the CIRS thermal emission experiment (values indicated in black figures). (e) Inset of the spectrum, which has been used to normalise spectra of the VIMS image. Longitudes are positive to the West and negative to the East. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

linked to this reference. Therefore, our planetological results are correct since we chose a reference pixel on the Enceladus cube, which has the same temperature and grain size conditions as our laboratory spectrum we used as a reference in the experimental work (see Sections 3.2 and 3.3), i.e., 200 μm and 140 K amongst Jauman et al. (2008) and Spencer et al. (2006). If we changed the reference pixel, we would obtain different absolute values but the temperature and grain sizes' distributions will be the same. The grain size is then estimated with Eqs. (3) and (4) using the 1.30 and 1.50 μm bands. The distribution of the grain size map (Fig. 8b) is consistent with the distribution proposed by Jaumann et al. (2008). The ice grain size is close to 200 μm on the tiger stripes and decreases down to 20–50 μm away from the ridges (both between the stripes and away from the zone).

As already stated in the experimental section, the estimation of the temperature using Eq. (4) is only valid for crystalline water ice. Indeed, the spectral signature of the amorphous state is similar to a spectral signature of a warmer ice. Newman et al. (2008) showed that between the tiger stripes, the water ice is amorphous. A crystallinity filter has therefore to be applied on the temperature map. The height of Fresnel peak at 3.1 μm can be used to derive the degree of crystallinity of the ice (Hansen and McCord, 2004; Brown et al., 2006 ):

$$Hp = \left| R_f - \left( \frac{R_2 - R_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (\lambda_f - \lambda_1) + R_1 \right) \right| \quad (5)$$

where $Hp$ is the Fresnel height peak, $R_f$ is the Fresnel reflectance value at the Fresnel wavelength $\lambda f = 3.0969$ μm, $R_1$ is the reflectance value at the wavelength $\lambda 1 = 3.0138$ μm and $R_2$ is the reflectance value at the wavelength $\lambda_2 = 3.1797$ μm. Pixels, which do not present the Fresnel peak (Fig. 8c) correspond to amorphous ice.

In regions where the ice is crystalline, Eq. (4) is then used to estimate the temperature from the reduced areas of the 1.30 and 1.50 μm absorption bands. The temperature distribution is shown in Fig. 8d. Our results suggest a 5 km × 5 km surface averaged temperature of ~135 K along the tiger stripes (Fig. 8d). This is in quite good agreement with temperatures derived independently by the CIRS (Composite InfraRed Spectrometer) instrument onboard Cassini using thermal emission (Spencer et al., 2006). However, as VIMS produces 2D spectral images, the temperature field can now be derived on the whole area, whereas the point spectrometer CIRS provides only transects.

The south polar region of Enceladus apart from the tiger stripes is amorphous (Brown et al., 2006), due to the space weathering processes. Water ice deposited on Enceladus' surface could be amorphized by high energy ions or electrons from Saturn's magnetosphere (Newman et al., 2008). Therefore, our method to derive the surface temperature using infrared spectra could not be applied to the whole surface. However, the technique could be applied locally provided that we have spatially resolved images of fresh impact craters, which would possibly excavate fresh crystalline ice. It would therefore be very interesting to acquire new VIMS data at high spatial resolution in order to identify fresh impacts and therefore to be able to constrain locally both the grain size and temperature. Alternatively, new experiments focused on amorphous water ice properties could be useful to adapt or extend the applicability of the laws that have been proposed in this work.

## 5. Conclusion

We have set up an experimental facility to acquire infrared spectra of well constrained water ice grain samples at temperatures varying in the range 80–140 K, in order to investigate the dependency of near-IR spectra on temperature and grain size. Spectra have been studied with Gaussian functions, but if Gaussian parameters appear dependant on temperature and grain size, we found no simple systematic relationship, which would link these parameters to the temperature and grain size of the samples. We have therefore investigated normalised absorption band areas. Our experimental dataset shows that the normalised areas of the 1.05, 1.30 and 1.50 μm absorption bands are almost independent of temperature below 140 K, and can therefore be used to constrain the grain size. A linear law has been proposed for each band and for icy grains ranging from 80 up to 350 μm. In order to quantify the temperature effect, which is much smaller than the grain size effect, it has been proposed to use only a restricted domain of the 1.30 and 1.50 μm absorption bands.

The scaling laws have been validated by making a thorough analysis of the inverse problem, which consists in retrieving the temperature and grain size of a totally independent experimental dataset of IR spectra. Finally, by taking the well constrained example of the south pole of Enceladus, it has been shown that the results of this work are not only valid at the laboratory scale, but also at a planetological scale. The surface of Enceladus is made of almost pure water ice, and displays significant temperature variations on the south pole. The crystallinity of the ice on Enceladus is sufficient around the tiger stripes to apply the temperature and grain size derivation method developed herein, using spectra acquired by the VIMS imaging spectrometer onboard Cassini spacecraft. The grain size distribution map inferred from VIMS is consistent with the map proposed by Jaumann et al. (2008). The temperature distribution that we derived from the VIMS spectra is also consistent with measurements made by Spencer et al. (2006) and Abramov and Spencer (2009) using CIRS thermal infrared data.

## Acknowledgements

This work has been supported by the programme National de Planétologie and the Centre National d'Etudes Spatiales. A special thanks goes to Dr. Sylvain Douté, who kindly provided us with all the theoretical spectra from the Laboratoire de Planetologie de Grenoble at the microscopic scale, and for insightful comments. We also thank Dr. Jean-Philippe Combe for his help with MGM.

## References

Abramov, O., Spencer, J.R., 2009. Endogenic heat from Enceladus' south polar fractures : new observations, and models of conductive surface heating. Icarus 1991, 189–196.

Bertie, J.E., Whalley, E., 1967. Optical Spectra of orientationally disordered crystals. II. Infrared spectrum of ice $I_h$ and ice $I_c$ from 360 to 50 $cm^{-1}$. Journal of Chemical Physics 46, 1271.

Brown, R.H., Baines, K.H., Bellucci, G., Bibring, J.P., Buratti, B.J., Bussoletti, E., Capaccioni, F., Cerroni, P., Clark, R.N., Coradini, A., Cruikshank, D.P., Drossart, P., Formisano, V., Jaumann, R., Langevin, Y., Matson, D.L., McCord, T.B., Miller, E., Nelson, R.M., Nicholson, P.D., Sicardy, B., Sotin, C., 2004. The Cassini visual and infrared mapping spectrometer investigation. Society for Social Research 115, 111–168.

Brown, R., Clark, R., Buratti, B., Cruikshank, D., Barnes, J., Mastrapa, R., Bauer, J., Newman, S., Momary, T., Baines, K., Bellucci, G., Capaccioni, F., Cerroni, P., Combes, M., Coradini, A., Drossart, P., Formisano, V., Jaumann, R., Langevin, Y., Matson, D., McCord, T., Nelson, R., Nicholson, P., Sicardy, B., Sotin, C., 2006. Composition and physical properties of Enceladus'. Surface Science 311, 1425–1428.

Carlson, R.W., Weissman, P.R., Smythe, W.D., Mahoney, J.C., 1992. Near-infrared mapping spectrometer experiment on Galileo. Society for Social Research 60, 457–502.

Clark, R.N., 1980. Ganymede, Europa, Callisto and Saturn's rings: compositional analysis from reflectance spectroscopy. Icarus 44, 388–409.

Clark, R.N., 1981a. Water frost and ice : the near-infrared spectral reflectance 0.65–2.5 μm. Journal of Geophysical Research 86, 3087–3096.

Clark, R.N., 1981b. The spectral reflectance of water-mineral mixtures at low temperatures. Journal of Geophysical Research 86, 3074–3086.

Clark, R.N., Fanale, F.P., Zent, A.P., 1983. Frost grain size metamorphism: implications for remote sensing of planetary surfaces. Icarus 56, 233–245.
Clark, R.N., Lucey, P., 1984. Spectral properties of ice-particulate mixtures and implications for remote sensing 1. intimate mixtures. Journal of Geophysical Research 89, 6341–6348.
Clark, R.N., Roush, T., 1984. Reflectance spectroscopy : quantitative analysis techniques for remote sensing applications. Journal of Geophysical Research 89, 6329–6340.
Cruikshank, D.P., 1980. Near-infrared studies of the satellites of Saturn and Uranus. Icarus 41, 246–258.
Cruikshank, D.P., Owen, T.C., Ore, C.D., Geballe, T.R., Roush, T.L., de Bergh, C., Sandford, S.A., Poulet, F., Benedix, G.K., Emery, J.P., 2005. A spectroscopic study of the surfaces of Saturn's large satellites: $H_2O$ ice, tholins and minor constituents. Icarus 175, 268–283.
Cruikshank, D.P., Brown, R.H., Calvin, W.M., Roush, T.L., Bartholomew, M.J., 1998. Ices on the satellites of Jupiter, Saturn and Uranus. In: Schmitt, B., De Bergh, C., Festou, M. (Eds.), Solar System Ices, Kluwer Academic Publishers, pp. 579–606.
Dalton, J.B., 2010. Spectroscopy of icy Moon surface materials. Society for Social Research 153, 1–29.
Dalton, J.B., Cruikshank, D.P., Stephan, K., McCord, T.B., Coustenis, A., Carlson, R.W., Coradini, A., 2010. Chemical composition of icy satellite surfaces. Space Science Reviews 153, 113–154.
Douté, S., Schmitt, B., 1998. A multilayer bidirectional reflectance model for the analysis of planetary surface hyperspectral images at visible and near-infrared wavelengths. Journal of Geophysical Research 103, 31367–31390.
Emery, J.P., Burr, D.M., Cruikshank, D.P., Brown, R.H., Dalton, J.B., 2005. Near-infrared (0.8–4.0 μm) spectroscopy of Mimas, Enceladus, Tethys, and Rhea. Astronomy & Astrophyscis 435, 353–362.
Fink, U., Larson, H.P., 1975. Temperature dependence of the water ice spectrum between 1 and 4 microns : application to Europa, Ganymede and Saturn's rings. Icarus 24, 411–420.
Gioia, G., Chakraborty, P., Marshak, S., Kieffer, S.W., 2007. Unified model of tectonics and heat transport in a frigid Enceladus. Proceedings of the National Academy Sciences 104, 13578–13581.
Grundy, W.M., Buie, M.W., Stansberry, J.A., Spencer, J.R., Schmitt, B., 1999. Near infrared spectra of icy outer solar system surfaces : remote determination of $H_2O$ ice temperatures. Icarus 142, 536–549.
Grundy, W.M., Schmitt, B., 1998. The temperature dependent near infrared absorption spectrum of hexagonal $H_2O$ ice. Journal of Geophysical Research 103, 25809–25822.
Hagen, W., Tielens, A.G., 1983. The librational region in the spectrum of amorphous solid water and ice $I_c$ between 10 and 140 K. Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 38, 1089–1094.
Hansen, G.B., McCord, T.B., 2004. Amorphous and crystalline ice on the Galilean satellites : a balance between thermal and radiolytic process. Journal of Geophysical Research 109, E01012.
Helfenstein, P., 2010. Planetary science: tectonic overturn on Enceladus. Nature Geoscience 3, 75–76.
Jaumann, R., Stephan, K., Hansen, G., Clark, R., Buratti, B., Brown, R., Baines, K., Newman, S., Bellucci, G., Filacchione, G., Coradini, A., Cruikshank, D., Griffith, C., Hibbitts, C., McCord, T., Nelson, R., Nicholson, P., Sotin, C., Wagner, R., 2008. Distribution of icy particles across Enceladus' surface as derived from cassini vims measurements. Icarus 193, 407–419.
Klima, R.J., Pieters, C.M., 2006. Near and midinfrared microspectroscopy of the ronda peridotite. JGR, 111, noE1.
Kuiper, G.P., 1957. Infrared observations of planets and satellites. Astronomical Journal 62, 295.
Leto, G., Gomis, O., Strazzulla, G., 2005. The reflectance spectrum of water ice : is the 1.65 μm peak a good temperature probe? Memorie della Societa Astronomica Italiana Supplement 6, 57.
Mastrapa, R., Brown, R., 2006. Ion irradiation of crystalline $H_2O$ ice: effect on the 1.65 μm band. Icarus 183, 207–214.
Mastrapa, R., Bernstein, M., Sandford, S., Roush, T., Cruikshank, D., Ore, C.D., 2008. Optical constants of amorphous and crystalline $H_2O$ ice in the near infrared from 1.1 to 2.6 μm. Icarus 197, 307–320.
Mastrapa, R.M., Sandford, S., Roush, T., Cruikshank, D., Ore, C.D., 2009. Optical constants of amorphous and crystalline $H_2O$-ice: 2.5–22 μm (4000–455 $cm^{-1}$) optical constants of $H_2O$-ice. The Astrophysics Journal 701, 1347.
Newman, S.F., Buratti, B., Brown, R., Jaumann, R., Bauer, J., Momary, T., 2008. Photometric and spectral analysis of the distribution of crystalline and amorphous ices on Enceladus as seen by Cassini. Icarus 193, 397–406.
Nichols, E.L., 1899. On the density of ice. Physical Review (Series I) 8, 21–37.
Nolin, A.W., Dozier, J., 1993. Estimating snow grain size using AVIRIS data. Remote Sensing of Environment 44, 231–238.
Nolin, A.W., Dozier, J., 2000. A hyperspectral method for remotely sensing the grain size of snow. Remote Sensing of Environment 74, 207–216.
Painter, T.H., Roberts, D.A., Green, R.O., Dozier, J., 1998. The effect of grain size on spectral mixture analysis of snow-covered area from AVIRIS data. Remote Sensing of Environment 65, 320–332.
Porco, C.C., Helfenstein, P., Thomas, P.C., Ingersoll, A.P., Wisdom, J., West, R., Neukum, G., Denk, T., Wagner, R., Roatsch, T., Kieffer, S., Turtle, E., McEwen, A., Johnson, T.V., Rathbun, J., Veverka, J., Wilson, D., Perry, J., Spitale, J., Brahic, A., Burns, J.A., DelGenio, A.D., Dones, L., Murray, C.D., Squyres, S., 2006. Cassini observes the active south pole of Enceladus. Science 311, 1393–1401.
Roatsch, Th., Wählisch, M., Giese, B., Hoffmeister, A., Matz, K.D., Scholten, F., Kuhn, A., Wagner, R., Neukum, G., Helfenstein, P., Porco, C., 2008. High-resolution Enceladus atlas derived from Cassini–ISS images. Planetary and Space Science 56, 109–116.
Schmitt, B., Quirico, E., Trotta, F., Grundy, W., 1998. Optical properties of ices from uv to infrared. In: Schmitt, B., De Bergh, C., Festou, M. (Eds.), Solar System Ices, Kluwer Academic Publishers, pp. 199–240.
Smith, R., Robinson, G., Hyland, A., Carpenter, G., 1994. Molecular ices as temperature indicators for interstellar dust: the 44- and 62-μm lattice features of $H_2O$ ice. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society 271, 481–489.
Spencer, J.R., Pearl, J.C., Segura, M., Flasar, F.M., Mamoutkine, A., Romani, P., Buratti, B.J., Hendrix, A.R., Spilker, L.J., Lopes, R.M.C., 2006. Cassini encounters Enceladus : background and the discovery of a south polar hot spot. Science 311, 1401–1405.
Sunshine, J., Pieters, C.M., Prat, S.F., 1990. Deconvolution of mineral absorption bands: an improved approach. Journal of Geophysical Research 93, 6955–6966.
Verbiscer, A.J., Peterson, D.E., Skrutskie, M.F., Cushing, M., Helfenstein, P., Nelson, M.J., Smith, J., Wilson, J.C., 2006. Near-infrared spectra of the leading and trailing hemispheres of Enceladus. Icarus 182, 211–223.
Warren, S.G., 1984. Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave. Applied Optics 23, 1206–1225.
Wiscombe, W.J., Warren, S.G., 1980. A model for the spectral albedo of snow, I: Pure snow. Journal of Atmospheric Sciences 37, 2712–2733.

# Annexe B

Icarus 221 (2012) 900–910

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Icarus

journal homepage: www.elsevier.com/locate/icarus

# Laboratory infrared reflection spectrum of carbon dioxide clathrate hydrates for astrophysical remote sensing applications

Adriana Oancea *, Olivier Grasset, Erwan Le Menn, Olivier Bollengier, Lucile Bezacier, Stéphane Le Mouélic, Gabriel Tobie

*Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes, UMR-CNRS 6112, Université de Nantes, Nantes, France*

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 23 March 2012
Revised 19 September 2012
Accepted 20 September 2012
Available online 3 October 2012

*Keywords:*
Ices, IR spectroscopy
Experimental techniques
Satellites, Surfaces

ABSTRACT

We present 1–5 μm IR reflectance spectra of $CO_2$ clathrate hydrates acquired under temperature and pressure conditions representative of the icy moons' surfaces. The IR reflectance spectrum of the $CO_2$ clathrate hydrates is similar to the water ice IR reflectance spectrum except for two main absorption bands corresponding to the $CO_2$ guest molecule at 2.71 and 4.28 μm (3693 and 2334 $cm^{-1}$). The specific configuration of the clathrate hydrate structure is identified through the $\nu_3$ absorption band splitting which produces a band at 4.26 μm (2347 $cm^{-1}$) for molecules trapped in small cages and a band at 4.28 μm (2334 $cm^{-1}$) for molecules trapped in large cages. In general, the reflection spectra are similar to spectra obtained in transmission spectroscopy. But, it appears that the aspect of the $\nu_3$ absorption band is strongly influenced by physical (roughness, thickness, mixing properties) and optical ($n$ and $k$) characteristics of the sample. A qualitative discussion of the effects of these sample properties on near-IR signatures of clathrate hydrates is proposed. Finally, a comparison between the absorption bands of $CO_2$ clathrate hydrates obtained in this work and $CO_2$ absorption bands as detected by VIMS on the icy satellites of Saturn is achieved. The experimental near-IR reflection spectra, made in pressure–temperature ($P$–$T$) conditions close to those of the icy surfaces, confirm that VIMS data are not consistent with the presence of structure I $CO_2$ clathrate hydrates on the surface of the icy moons.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Carbon dioxide has been identified with the Visible Infrared Mapping Spectrometer (VIMS) onboard the Cassini spacecraft on several Saturn's icy satellites. Iapetus, Hyperion, Phoebe and Dione spectral maps have a prominent $CO_2$ band, while on Mimas, Rhea and Tethys the $CO_2$ signature is weak (Dalton et al., 2010; Cruikshank et al., 2010; Clark et al., 2005; Buratti et al., 2005). $CO_2$ has also been detected on the three icy Galilean satellites (Europa, Ganymede, Callisto) by the Galileo Near-Infrared Mapping Spectrometer (NIMS) (Hibbitts et al., 2000; Dalton, 2010; Dalton et al., 2010). $CO_2$ is often correlated with dark terrains. However, it is unclear if $CO_2$ is trapped in $H_2O$ ice or in some minerals or complex organic compounds (Buratti et al., 2005). Both the origin of $CO_2$ and the way it is incorporated on surfaces remain controversial.

The source of $CO_2$ may be internal (Choukroun et al., 2012), or $CO_2$ may be produced by radiolytic processes at the surface (Hansen and McCord, 2008). On Jupiter's satellites and on the four Saturn's satellites which display strong $CO_2$ signatures (Phoebe, Iapetus, Dione and Hyperion) the antisymmetric $CO_2$ stretching mode is shifted to shorter wavelength with respect to pure $CO_2$. This suggests that the molecule is incorporated in the icy crust as a gaseous or as a fluid inclusion. If $CO_2$ comes from the moon's interior, it is likely to be stored in the form of clathrate hydrates (Choukroun et al., 2012). It is thought that clathrate hydrates play a significant role in the chemistry of the solar nebula (Mousis et al., 2009, 2010) and in the physical evolution of astrophysical objects (Choukroun et al., 2012). Clathrate hydrates are non-stoichiometric inclusion compounds, with a hydrogen bonded water ice network forming cages in which gas molecules can be trapped (up to 0.15 molar fraction) (Sloan, 1998). These compounds are largely found on Earth in the oceanic seafloor sediments, in the permafrost or in polar ice caps (Kargel and Lunine, 1998). So far, they have not been detected in astrophysical environments, but they are expected to be present in significant amounts in icy moons (e.g. Choukroun et al., 2012), they may also be present in cometary nuclei (Marboeuf et al., 2010) and Trans-Neptunian Objects (TNOs), and finally are also suspected in the martian environment (Chastain and Chevrier, 2007). In a planetary context the most common gases that can form clathrate hydrates are $CO_2$, CO, $SO_2$, $CH_4$, $N_2$ or $C_2H_6$ (Osegovic and Max, 2005). Although these structures are a powerful way to store $CO_2$ in icy bodies, their stability and their storage capacity (cage occupancies) under moderate to high

* Corresponding author.
*E-mail address:* adriana.oancea@yahoo.fr (A. Oancea).

0019-1035/$ - see front matter © 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.09.020

pressures is still poorly understood. Identification of $CO_2$ clathrate hydrates on icy moons relies on remote sensing observations, but the $CO_2$ clathrate hydrates infrared signature is not yet entirely characterized. Moreover the remote sensing observations of clathrate hydrates are particularly difficult because of the strong vibrations modes of the waterice matrix.

The $CO_2$ IR signatures have been extensively studied in pure phases, in different ice mixtures (Sandford and Allamandola, 1990; Baratta and Palumbo, 1998; Baratta et al., 2000; Oberg et al., 2007; Ehrenfreund et al., 1997), and in the clathrate hydrates. $CO_2$ clathrate hydrate physical properties and structure were investigated using different spectroscopic tools like X-ray and neutron diffraction (Udachin et al., 2001; Circone et al., 2003), nuclear magnetic resonance (NMR) (Ratcliffe and Ripmeester, 1986; Seo and Lee, 2004), Raman spectroscopy (Sum et al., 1997), infrared transmission spectroscopy (Fleyfel and Devlin, 1988, 1991; Dartois and Schmitt, 2009) or attenuated total reflection spectroscopy (Kumar et al., 2009). Under suitable temperature and pressure conditions the $CO_2$ forms preferentially the structure I clathrate hydrate, characterized by a unit cell having 2 small cages and 6 large cages. The formation of a structure II having the unit cell with 16 small cages and 8 large cages was observed only when the $CO_2$ is mixed with a type II hydrate forming molecule (Seo and Lee, 2004; Kumar et al., 2009).

The reflection spectra for $CO_2$ ice or for $CO_2$ clathrate hydrates were investigated by Kieffer (1970), Hapke et al. (1981), and Smythe (1975). Kieffer (1970) studied the reflectance spectra of $CO_2$, $H_2O$ and $CO_2$—$H_2O$ thin films from 12,500 to 3125 $cm^{-1}$ (0.8–3.2 μm). The major conclusion of his work was that in near and mid IR, water ice strongly absorbs the incident light and it masks the absorption bands of other compounds trapped in the ice matrix. Smythe (1975) encountered the same problem when he studied reflectance spectra of $CO_2$ and $CH_4$ gas hydrates obtained by pressurizing gas over the pure water ice. Over the entire wavenumber region, 10,000–1600 $cm^{-1}$ (1–6 μm), the reflectance IR spectral signature for these compounds was found to be very similar to pure $H_2O$ ice reflectance spectra. For $CO_2$ clathrate hydrate the only difference between the pure water ice and the clathrate hydrate spectra was an absorption band at ~3703 $cm^{-1}$ (2.7 μm). In the case of methane clathrates no apparent $CH_4$ feature was found (Smythe, 1975). The first assignment of the IR $\nu_3$ vibration band for the $CO_2$ clathrate hydrate was made by Fleyfel and Devlin (1988, 1991). Using Fourier-Transform Infrared (FT-IR) transmission spectroscopy they analyzed the IR signature of the $CO_2$ clathrate hydrate when prepared with a cryogenic thin-film vapor deposition technique. This work was recently continued with the study of Dartois and Schmitt (2009) that gives the spectroscopic assignments of the combination bands and overtone bands for the $CO_2$ molecules trapped in the clathrate hydrate structure.

This study presents the first experimental IR reflectance spectra of $CO_2$ clathrate hydrates obtained in conditions that allow direct comparison with planetary surfaces. A special attention has been given to the detectability of clathrate hydrates using reflectance spectroscopy, the technique on which planetary observations are based on. Reflectance strongly depends on the physical characteristics of the sample (in term of shape, thickness or surface properties) and on the two optical constants $n$ and $k$, the real and the imaginary parts of the refraction index, respectively. The impact of these factors on the reflection spectrum is negligible when the absorption coefficient of the material is very small ($k \ll 0.1$) but cannot be ignored when the icy material is characterized by strong absorption coefficients ($k \geqslant 0.1$) (Hapke, 1993; Baratta and Palumbo, 1998). In the following, the experimental set-up and the clathrate hydrate synthesis procedure is presented. The experimental IR reflectance spectrum of the $CO_2$ clathrate hydrate structure I is described in details and compared with the available literature data. The planetological implications of this work are discussed in the last part of this paper.

## 2. Experimental methodology

### 2.1. Experimental set-up

All experiments were performed in primary vacuum (~$10^{-5}$ bar) in a low temperature and low pressure experimental set-up (Oxford Instrument) that is shown schematically in Fig. 1a. The pressure is measured using a Pirani pressure gauge (Thyracont-VSP 521, $1 \times 10^{-5}$ – 0.1 bar; relative accuracy 15%) and the primary vacuum is obtained with a Varian Dry Scroll SH110 pump. Temperature is controlled using a liquid nitrogen circulation system. It is measured with a Pt100 temperature sensor (accuracy of ±0.1 K). The sample is placed in the cryostat as shown schematically in Fig. 1b.

Reflectance Fourier Transform spectra of the water-rich ices were recorded using a Thermo Fisher Nicolet 5700 Continuum Infrared Microscope equipped with an infrared objective (15X Reflachromat), a tungsten filament source, a $CaF_2$ beam splitter and an InSb detector cooled with liquid $N_2$. The spectrometer optical bench is continually purged with dried air to eliminate water vapor, carbon dioxide, and other airborne contaminants. The spectra are recorded in the 10,000–2000 $cm^{-1}$ (1–5 μm) domain with a resolution of $R = 4$ (data spacing 1.9 $cm^{-1}$), using a total of 200 scans. Background spectra were acquired in a similar manner using a copper plate, prior to sample introduction for each experiment. Spectra displayed in this paper have been corrected for the background contribution. All spectra are acquired at normal incidence using unpolarized light.

### 2.2. Clathrate hydrates synthesis procedure

Structure I $CO_2$ clathrate hydrate samples were prepared as compact polycrystalline films using an high pressure autoclave (Autoclave France 50 ml, 300 bar). First, a film of crystalline ice is formed between two copper surfaces at $T = 255$ K in a cold room from a few drops of water deposited on the copper plate using a micro-pipette (see inset of Fig. 1a). The ice film thickness is constrained with tungsten thin wires having diameters of 25 or 100 μm. The ice film is introduced into the autoclave and is pressurized with gaseous carbon dioxide for three days at $T = 255$ K and $P = 20$ bar. During the $CO_2$ gas introduction the temperature is controlled carefully so that it does not rise above 273 K. A type K thermocouple introduced in the autoclave enables to control the sample temperature during the synthesis. The synthesis of $CO_2$ clathrate hydrate can be accelerated if a liquid water film is used. In this case the $CO_2$ hydrate film is obtained within 24 h. The tungsten wires permit the estimation of maximum film thickness. After clathrate hydrates synthesis, copper plates are set apart (see inset of Fig. 1a) and the clathrate hydrates films are usually broken. The sample introduced into the cryostat is composed of film fragments with a maximum thickness constrained by tungsten wires.

### 2.3. Samples recovery and loading into the cryostat

Loading of the sample into the cryostat is achieved in the cold room at $T = 255$ K and at atmospheric pressure. In these experimental conditions, the clathrate hydrates are outside their field of stability. Fig. 2 displays the experimental conditions in which the clathrate hydrate samples are manipulated and analyzed. At 1 bar, $CO_2$ clathrate hydrate is stable only below 218 K (Sloan, 1998; Fray et al., 2010). But below the melting point of ice, $CO_2$

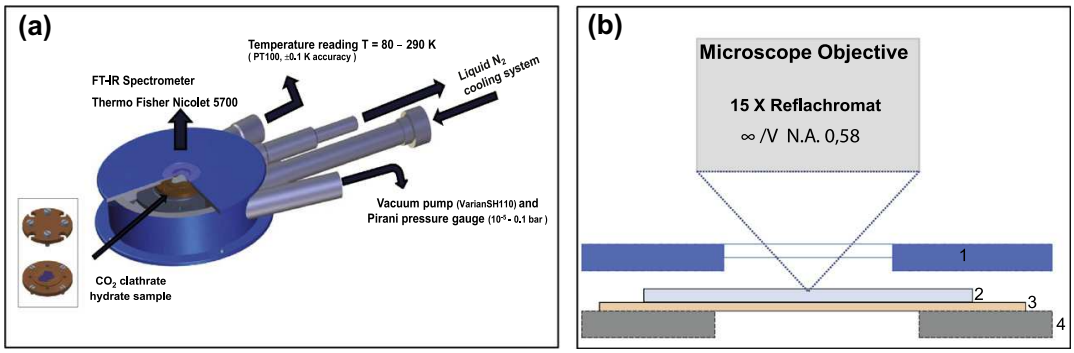



**Fig. 1.** Experimental set-up used for the $CO_2$ clathrate hydrates spectral analysis. (a) The low pressure and low temperature cryostat; the inset on the left corner shows the two copper plates used for clathrate hydrates film synthesis. (b) Schematic design of sample arrangement into the cryostat: 1 – cryostat top cover having a sapphire window 1 mm thick; 2 – clathrate hydrate sample; 3 – copper substrate; 4 – temperature regulating system.

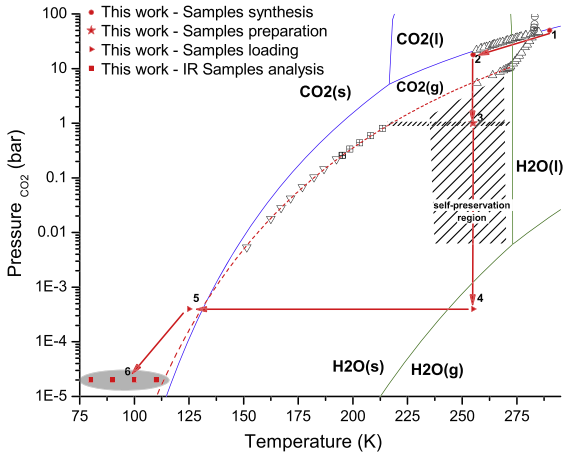



**Fig. 2.** Experimental and theoretical dissociation pressures for $CO_2$ clathrate hydrates from ▽Miller and Smythe (1970), △Larson (1955), ⊞Schmitt (1986), ⊖Ng and Robinson (1985). The red dotted line represents $P_{eq}$ of $CO_2$ clathrate hydrates from Fray et al. (2010) and the self-preservation region is defined from Falenty and Kuhs (2009), and Circone et al. (2003). Included on the plot are the $CO_2$ and $H_2O$ pure phase transitions. The arrows indicate $P$–$T$ path during the preparation of the samples: 1 → 2 clathrate hydrate synthesis; 2 → 3 clathrate hydrate depressurization from 18 to 1 bar; 3 → 4 sample introduction into the cryostat; 4 → 5 → 6 sample cooling and air pumping; 6 – IR analysis. The loading procedure from 2 to 5 has been optimized so that the sample cannot be more than 5 min below the stability field. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

clathrate hydrates undergo "the self-preservation phenomena" that relates to the fact that it protects itself from further decomposition without external intervention (Falenty and Kuhs, 2009). This phenomenon is commonly observed at 1 bar between 240 and 270 K, but it has also been observed under vacuum or at moderate pressure. This anomalous behavior has been reported for other molecules like $CH_4$, $O_2$, or $N_2$ (Takeya and Ripmeester, 2008). As it has been shown in laboratory studies, gas hydrates in this metastable state may retain a substantial volume of gas for a few months (Stern et al., 2001; Circone et al., 2003). Circone et al. (2003) have made investigations on the dissociation of the $CO_2$ clathrate hydrate at 1 bar. Using temperature ramping experiments performed between 240 and 277 K they have shown that only 20% max of the total $CO_2$ gas content was released by 270 K, while the remaining 80% of the gas was abruptly released above

**Table 1**
The mass loss of the $CO_2$ clathrate hydrates at $T = 255$ K and under air atmospheric pressure. $m_h^i$ – initial sample weight; $m_h^f$ – sample weight after 5 min; $m_{H_2O}$ – liquid water after decomposition; $\Delta m/m$ – the sample weight loss by clathrate dissociation; $n_i$ and $n_f$ initial and final hydration number of the hydrate sample. The samples were synthesized with a 50 ml high pressure autoclave: samples 1 and 2 from 10 g of water and 50 bar $CO_2$; sample 3 from 6 g of water and 50 bar $CO_2$.

| | $m_h^i$ (g) | $m_h^f$ (g) | $m_{H_2O}$ (g) | $\Delta m/m$ (%) | $n_i$ | $n_f$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sample 1 | 0.368 | 0.363 | 0.296 | 1.36 | 10.04 | 10.79 |
| Sample 2 | 0.490 | 0.486 | 0.391 | 0.82 | 9.65 | 10.06 |
| Sample 3 | 0.503 | 0.500 | 0.393 | 0.60 | 8.73 | 8.97 |

270 K. Similarly, during isothermal pressure-release experiments, they showed that at 240 K (∼0.4 h) and 268 K (∼1.2 h) respectively, the samples released less than 10% of their total gas content. Falenty and Kuhs (2009) studied the self-preservation of $CO_2$ clathrate hydrates on a much boarder $P$–$T$ field, with $T$ between 200 and 270 K and pressures far outside the stability domain (6 mbar). In their experiments at 6 mbar (the closest to our experimental conditions) the speed of decomposition gradually decreases, for temperatures from 240 K toward the melting point of ice. At 6 mbar and 250 K a $CO_2$ clathrate hydrate sample will lose 0.3 weight fraction in ∼5 min, but at $T = 200$ K a very slow decomposition was also observed (hydrate weight fraction = 0.6 after 1 h).

In this work, after synthesis, the clathrate hydrates are at $T = 255$ K and ∼18 bar. The loading procedure takes less than 5 min and it is as follows. In the cold room the cryostat temperature is set at 125 K. The clathrate hydrates sample is then slowly depressurized (∼25 s) at 1 bar and taken out of the autoclave. The slow depressurization prevent drastic drop of the temperature and the $CO_2$ ice formation in the autoclave. The copper plates used for the film synthesis are screwed together on the cryostat and only after that the top plate is removed. The cryostat is then closed and is cooled down to 80 K after air pumping. This procedure places, within 5 min, the clathrate hydrates samples back to their stability domain where all spectral analyses will proceed.

For better constraining the loss of $CO_2$ during the loading procedure, the clathrate hydrate mass loss was measured on three samples issued from three different clathrate hydrate icy blocks. The question to answer is: how much gas is lost in the 5 min after the clathrate hydrate is taken out of the high pressure chamber? A small fraction of clathrate hydrate has been taken from the samples, crushed and then deposited on a Sartorius micro-balance (type 1465, with ±0.001 g precision). The clathrate hydrate mass was then monitored during 5 min, the longest time for the loading procedure where the sample is outside of its field of stability at

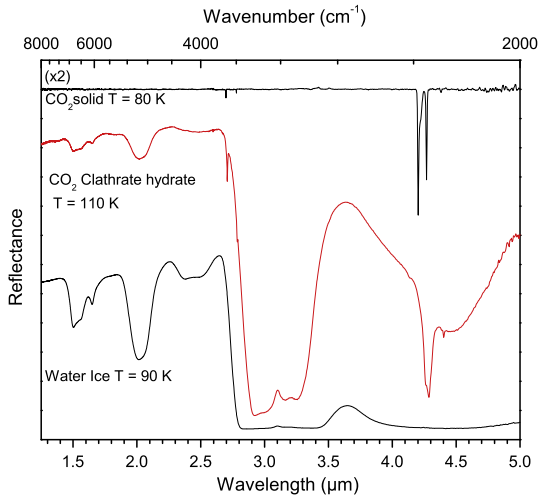



**Fig. 3.** The 1.25–5 μm (8000–2000 $cm^{-1}$) IR reflectance spectrum of a $CO_2$ clathrate hydrate acquired from a broken film less than 100 μm thick. For comparison an ice Ih spectrum and a $CO_2$ solid spectrum are shown. All spectra are taken with the same experimental set-up under vacuum at $P \sim 2 \times 10^{-5}$ bar. One can see that the water ice matrix dominates the IR signature of the $CO_2$ clathrate hydrate. $CO_2$ trapped in the clathrate cages is observed around ~4.28 μm (2334 $cm^{-1}$) and ~2.71 μm (3693 $cm^{-1}$).

room pressure. At the end of the experiment the sample was fully decomposed by melting and the remaining water was weighed. The mass loss experiments results are reported in Table 1. During these 5 min, the very small weight loss which was observed (0.6–1.36%) is attributed to the clathrate hydrate gas loss by decomposition into ice and $CO_2$ gas. Using the liquid $H_2O$ weight measured after complete dissociation, hydration numbers between 9 and 11 were found for the samples.

The results listed in Table 1 demonstrate that the grains of clathrate hydrates are indeed stable in the 5 min time slot outside the stability field. As for the films that are used in this work the loading procedure is simpler and shorter than for grain preparation (i.e. no crushing, etc.). Thus, the loss of the gas from the hydrate film, after it was taken out of the autoclave, is expected to be even lower than that for the grains. The film synthesis is favorable to the formation of an entirely filled clathrate, but a loss of gas during the samples depressurization is also expected. From the weight loss of grain samples, we can also estimate the minimum gas concentration in the clathrate hydrate films. As the synthesis procedure is similar and the water to gas ratio in the autoclave was lower, the hydration number for the film samples could not be higher than 9. Therefore, the films could only be formed by either a mixture of ice and fully filled clathrate hydrate or by a partially filled clathrate hydrate.

## 3. Results

### 3.1. Main characteristics of reflection IR spectra of $CO_2$ clathrate hydrates

The IR reflection spectrum of $CO_2$ clathrate hydrates is displayed in Fig. 3 from 1.25 to 5 μm (8000–2000 $cm^{-1}$) at $T = 110$ K and $P = 2 \times 10^{-5}$ bar. For comparison, the reflectance laboratory spectra of hexagonal ice Ih and of solid $CO_2$ are also plotted. In general, the position and shape of absorption bands in spectra of clathrate hydrates are very similar to those of pure water ice. Nevertheless, the presence of the $CO_2$ molecules trapped in the ice matrix is clearly indicated by the absorption bands at ~2.71 μm (3693 $cm^{-1}$) and those at ~4.28 μm (2334 $cm^{-1}$). Fig. 4 shows two reflectance spectra taken on $CO_2$ clathrate hydrates films that differ in thickness and in surface aspect. IR reflectance of the clathrate hydrate varies strongly in the spectral range between 2.6 and 5 μm (3800–2000 $cm^{-1}$). These differences are related to the absorption bands of the $CO_2$ molecules in the clathrate hydrate structure. The $CO_2$ band intensities seem to be influenced by a series of parameters like the clathrate hydrate sample thickness, bulk composition, surface characteristics and sample optical constants ($n, k$). One can see that in the spectral range from 1.25 (8000) to 2.6 μm (3800 $cm^{-1}$) spectra are similar, where absorption bands are only due to water ice, in contrast to the region from 2.6 (3800) to 5 μm (2000 $cm^{-1}$) where both water ice and carbon dioxide have strong absorption coefficients.

For a purpose of comparison, near-IR experiments have also been conducted on small grains of clathrate hydrates. These spectra are not shown here because they are extremely similar to those obtained on the film samples. With individual clathrate hydrates

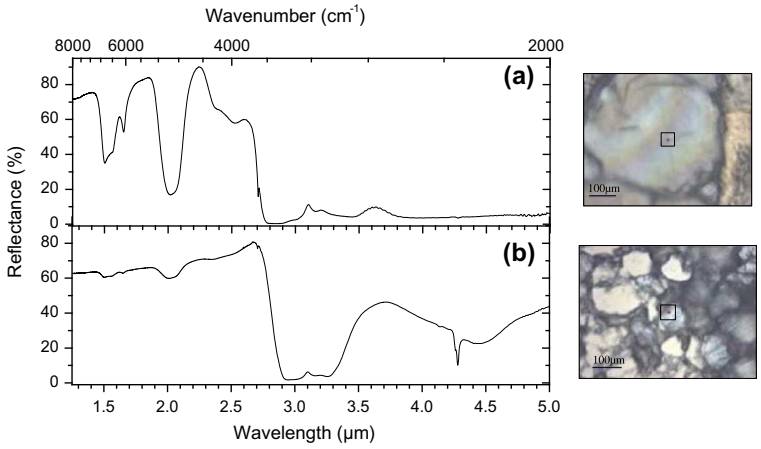



**Fig. 4.** Influence of sample thickness on the $CO_2$ clathrate hydrates reflectance spectra. (a) spectrum acquired on a clathrate hydrate film having a thickness of ~100 μm; (b) spectrum acquired on a broken film of a clathrate hydrate that had an initial maximum thickness of ~25 μm. On the right, the nature of the surface of acquisition is imaged. The beam was centered and 50 μm in diameter.

**Table 2**
Carbon dioxide vibration band positions in different physical states. (w) – weak band.

| $CO_2$ gas[a] | $CO_2$ ice | $H_2O$:$CO_2$ = 5:1 | $CO_2$ Clathrate | Mode[b] | Experimental | | | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$/cm$^{-1}$($\lambda$/μm) | $\nu$/cm$^{-1}$ ($\lambda$/μm) | $\nu$/cm$^{-1}$ ($\lambda$/μm) | $\nu$/cm$^{-1}$ ($\lambda$/μm) | | $T$/K | $P$/bar | Tech[c] | |
| 2360 (4.237); 2341 (4.272) | 2343.3 (4.267) | | | $\nu_3^{12C}$ | 80 | $<10^{-11}$ | T | d |
| | 2343 (4.268) | | | | 80 | $10^{-5}$ | R | This work |
| | | 2341.5 (4.272) | | | 15 | $<10^{-11}$ | T | e |
| | | 2338.8 (4.276) | | | 85 | $<10^{-11}$ | T | d |
| | | 2337.4 (4.278) | | | 150 | $<10^{-11}$ | T | d |
| | | | 2347 (4.261); 2336 (4.281) | | 223 | 32 | ATR | f |
| | | | 2347 (4.261); 2336.5 (4.28) | | 60 | $10^{-5}$ | T | g |
| | | | 2347 (4.261); 2334 (4.284) | | 90–110 | $10^{-5}$ | R | This work |
| 2283 (4.38) | 2282.4 (4.381) | | | $\nu_3^{13C}$ | 80 | $<10^{-11}$ | T | d |
| | 2281 (4.384) | | | | 80 | $<10^{-5}$ | R | This work |
| | | 2277.5 (4.391) | | | 85 | $<10^{-11}$ | T | d |
| | | 2277.8 (4.390); 2282 (4.382) | | | 150 | $<10^{-11}$ | T | d |
| | | | 2271.3 (4.403); 2280 (4.386) | | 5.6 | EQ | T | h |
| | | | 2272 (4.401); 2281 (4.384) | | 90 | $10^{-5}$ | T | g |
| | | | 2272 (4.401); 2280 (4.386) | | 90–110 | $10^{-5}$ | R | This work |
| 3704 (2.7); 3726 (2.684) | 3707.5 (2.697) | | | $(\nu_1+\nu_3)_{FR1}$ | 80 | $<10^{-11}$ | T | d |
| | 3706 (2.698) | | | | 80 | $10^{-5}$ | R | This work |
| | | 3702.1 (2.701) | | | 85 | $<10^{-11}$ | T | d |
| | | 3707.7 (2.697); 3695 (2.706) | | | 150 | $<10^{-11}$ | T | d |
| | | | 3703.4 (2.7); 3692.7 (2.708) | | 5.6 | EQ | T | h |
| | | | 3702 (2.701); 3693 (2.708) | | 90–110 | $10^{-5}$ | R | This work |
| 3600 (2.778); 3626 (2.758) | 3598 (2.779) | | | $(2\nu_2+\nu_3)_{FR1}$ | 80 | $10^{-5}$ | R | This work |
| | | 3592 (2.784) | | | 15 | $<10^{-11}$ | T | e |
| | | | 3589.7 (2.786); 3596 (2.781) | | 5.6 | EQ | T | h |
| | | | 3588 (2.787) (w) | | 90–110 | $10^{-5}$ | R | This work |
| 5087 (1.966); 5110 (1.957) | 5087 (1.966) | | | $(2\nu_1+\nu_3)_{FR2}$ | 80 | $10^{-5}$ | R | This work |
| | | 5083 (1.967) (w) | | | 15 | $<10^{-11}$ | T | e |
| | | | 5066.2 (1.974); 5072.3 (1.971) | | 5.6 | EQ | T | h |
| 4963 (2.015); 4990 (2.004) | 4969 (2.012) | | | $(\nu_1+2\nu_2+\nu_3)_{FR2}$ | 80 | $10^{-5}$ | R | This work |
| | | 4962 (2.015) (w) | | | 15 | $<10^{-11}$ | T | e |
| | | | 4950.2 (2.02); 4962.2 (2.015) | | 5.6 | EQ | T | h |
| | | | 4950 (2.02)(w) | | 90–110 | $10^{-5}$ | R | This work |
| 4838 (2.067); 4865 (2.055) | 4830 (2.07) | | | $(4\nu_2+\nu_3)_{FR2}$ | 80 | $10^{-5}$ | R | This work |
| | | 4982.7 (2.007) (w) | | | 15 | $<10^{-11}$ | T | e |
| | | | 4819.7 (2.075); 4825.6 (2.072) | | 5.6 | EQ | T | h |

[a] Pure gas $CO_2$ spectrum measured, in this work, at $T$ = 290 K and $P$ = 1 bar, using a closed cell placed inside the cryostat.
[b] Band assignments from Sandford and Allamandola (1990) and from Quirico and Schmitt (1997).
[c] T – Transmission, R – Reflexion and ATR – Attenuated Reflexion Spectroscopy; EQ – thermodynamic equilibrium. d – Sandford and Allamandola (1990); e – Bernstein et al. (2005); f – Kumar et al. (2009); g – Fleyfel and Devlin (1991); h – Dartois and Schmitt (2009).

grains, the same variations of reflectance in the 2.6 (3800) to 5 μm (2000 cm$^{-1}$) domain are observed from sample to sample. Grains reflectance spectra are, most of the time, similar to the spectrum in Fig. 4a. Very few grains produced a spectrum similar to the one displayed in Fig. 4b. The possible causes for these differences will be discussed in Section 4.2.

In the next sections, the spectrum of $CO_2$ clathrate hydrates is displayed and discussed for each spectral region using as a reference a spectrum acquired from a broken film sample less than 100 μm thick. Table 2 summarizes the vibration band positions observed in this work for the $CO_2$ molecules in different physical states, and compares our results with data found in the literature.

### 3.2. Spectral signature of the antisymmetric vibration mode

Fig. 5 compares the infrared spectrum of the clathrate hydrates obtained in this work with solid and gas infrared signatures of pure $CO_2$ in the 2500–2200 cm$^{-1}$ (4–4.5 μm) spectral range. This spectral region contains the contributions of the fundamental C=O asymmetric stretching vibration modes $\nu_3$ for the $CO_2$ and $^{13}CO_2$ molecules. At $T$ = 290 K and 1 bar pressure, the gas phase presents a double absorption band at 2360 and 2341 cm$^{-1}$ (4.23 and 4.27 μm, that corresponds to the envelopes of the R and P branch, respectively, of the rotational transitions that occur for the asymmetric stretching band), while the solid phase is characterized by an absorption band at 2343 cm$^{-1}$ (4.268 μm). The second band, at ~2379 cm$^{-1}$ (4.203 μm), on the high-frequency side of the solid $CO_2$ reflection spectrum, is not listed in literature as an absorption band. This feature was already observed in the IR transmission spectra for the $CO_2$ ice films and its intensity was found to depend on the geometric configuration of the experiment and of the polarization of the incident light. When transmission spectra are taken with normal unpolarized light incidence, this feature is present as a weak shoulder on the high-frequency side of the $\nu_3$ absorption band (Osberg and Hornig, 1952; Baratta and Palumbo, 1998). Instead, when the angle of incident light varies between 0° and 60° and a p-polarized light is used (the electric vector is parallel to the plane of incidence) a strong feature centered at ~2377 cm$^{-1}$ (4.207 μm) is present in the transmission spectra (Baratta and Palumbo, 1998; Baratta et al., 2000). According to Osberg and Hornig (1952) and to Baratta and Palumbo (1998), this feature is not due to absorption ($k$) but to an increased reflectivity in the domain of the absorption band where $n < 1$.

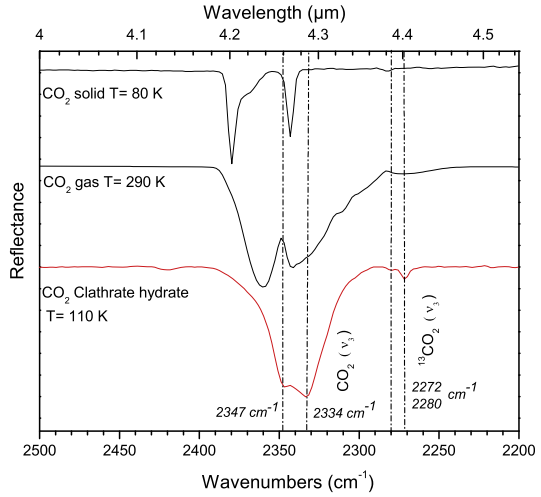



**Fig. 5.** The 2500–2200 $cm^{-1}$ (4–4.5 μm) IR spectrum of the $CO_2$ clathrate hydrates compared with pure solid and gaseous $CO_2$ IR spectra. The band at 2379 $cm^{-1}$ on the $CO_2$ solid IR reflection spectrum is not due to absorption (see text for discussion). The absorption bands at 2334 $cm^{-1}$ (4.28 μm) and 2347 $cm^{-1}$ (4.26 μm) corresponds to the $\nu_3$ C═O asymmetric stretching vibration of molecules trapped in the structure I clathrate hydrates large and small cages, respectively. The IR signature of the $^{13}CO_2\nu_3$ vibration mode in the small and large cages are also observed at 2280 $cm^{-1}$ (4.386 μm) and 2272 $cm^{-1}$ (4.40 μm), respectively.

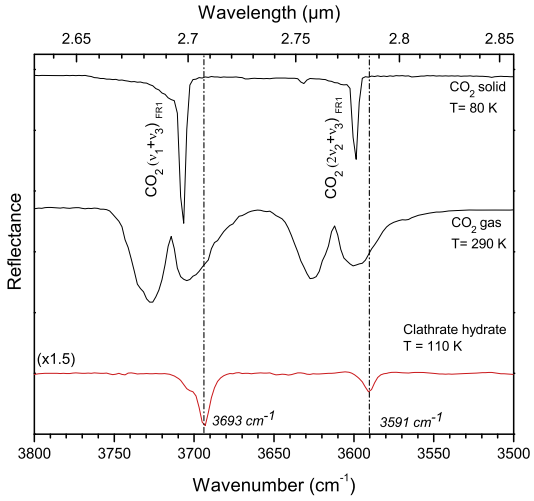



**Fig. 6.** The 3800–3500 $cm^{-1}$ (2.6–2.85 μm) IR spectrum of the $CO_2$ clathrate hydrates compared with IR signatures of pure solid and gaseous $CO_2$. Note the second most important clathrate hydrates IR features at 3693 $cm^{-1}$(2.71 μm) and 3591 $cm^{-1}$ (2.78 μm).

When IR reflection spectra of solid and gaseous $CO_2$ are compared to IR reflection spectra of the $CO_2$ clathrate hydrates, one can see that the $\nu_3$ vibrational frequency for carbon dioxide varies from one phase to another (Fig. 5). Clathrate hydrates present an absorption band at 2334 $cm^{-1}$ (4.28 μm) including a prominent shoulder at 2347 $cm^{-1}$ (4.26 μm) and two smaller absorption bands at 2280 and 2272 $cm^{-1}$ (4.386 and 4.40 μm). These bands correspond to $\nu_3$ vibration modes of $CO_2$ and $^{13}CO_2$ molecules respectively, trapped into the ice matrix. In a clathrate structure, the $\nu_3$ vibration bands are shifted to lower frequencies compared to the gas phase. In Fig. 5 we can see that the clathrate absorption bands are disposed on both sides of the $CO_2\nu_3$ band in the pure solid phase. The same conclusion is drawn when the comparison is made with the absorption band for the $H_2O$:$CO_2$ = 5:1 ice mixture (Table 2). Similarly, the $\nu_3$ – $^{13}CO_2$ band positions are shifted to lower frequencies compared to the gas phase (~2283 $cm^{-1}$ (4.380 μm) (Dartois and Schmitt, 2009)) but also compared to the solid phase (~2282 $cm^{-1}$ (4.382 μm) – at $T$ = 80 K (Sandford and Allamandola, 1990)).

The split displayed by the $\nu_3$ absorption band for the $CO_2$ clathrate hydrates, deconvoluted with two bands, at 2347 $cm^{-1}$ (4.26 μm) and at 2334 $cm^{-1}$ (4.28 μm), is attributed to the presence of $CO_2$ molecules in both the small and large cages of the clathrate structure. According to the previous IR experiments on the $CO_2$ clathrate hydrates (Fleyfel and Devlin, 1988, 1991), the band at 2334 $cm^{-1}$ (4.28 μm) can be attributed to the $CO_2$ asymmetric stretching vibration in the large cage. The band at 2347 $cm^{-1}$ (4.26 μm) corresponds to the molecule asymmetric stretching vibration in the small cage. This interpretation is in agreement with the "loose cage-tight cage" model for guests trapped in clathrate hydrates cages (Subramanian and Sloan, 2002), that predicts that the larger the cavity the lower is the frequency of the stretching mode vibration. Similar interpretation can be made for the $\nu_3$ – $^{13}CO_2$ observed at 2280 and 2272 $cm^{-1}$ (4.386 and 4.40 μm). $CO_2$ molecules trapped in the small cages produce the band at 2280 $cm^{-1}$ (4.386 μm) while the molecules trapped in the large cages absorb at 2272 $cm^{-1}$ (4.401 μm). Our results, obtained in reflectance on icy films put into $P$–$T$ planetary conditions, are in good agreement with the spectra obtained in transmission by Dartois and Schmitt (2009), and Fleyfel and Devlin (1988, 1991).

While the band positions for molecules in small cages do not display a significant change among different samples, $CO_2$ signatures in the large cages present a shift to lower frequencies up to 3 $cm^{-1}$. This variation of the band positions could be related to the cage occupancy, and to a lesser extent to temperature variations. Unfortunately, it was not possible to measure experimentally the cage occupancies, and no quantitative estimate of this dependency can be provided.

### 3.3. Spectral range of the combination modes

Figs. 6 and 7 highlight the spectral range that contains the strongest combination transitions of the $CO_2$ molecule known as Fermi resonances.[1] Again, the spectral signature of $CO_2$ clathrate is compared with $CO_2$ gas and solid IR signatures in 3800–3500 (2.6–2.85) and 8000–4000 $cm^{-1}$ (1.25–2.5 μm) respectively.

The second most important $CO_2$ absorption feature of the clathrate hydrates structure is found in the spectral window 3800–3500 $cm^{-1}$ (2.6–2.85 μm). This band is centered at 3693 $cm^{-1}$ (2.71 μm) and displays a weak shoulder on the high-frequency side, at 3702 $cm^{-1}$ (2.70 μm). This band can be attributed to the $\nu_1 + \nu_3$ transition, as already noticed in the experimental FT-IR transmission observations of Dartois and Schmitt (2009). Similarly to the $\nu_3$ absorption band, the high frequency shoulder can be attributed to molecules in small cages and the band at 3693 $cm^{-1}$ (2.71 μm) to molecules trapped in large cages. An other absorption band has been observed at 3591 $cm^{-1}$ (2.78 μm) and can be attributed to the $2\nu_2 + \nu_3$ transition (Dartois and Schmitt, 2009). For this latter band, no high frequency shoulder is observed which can suggest a splitting induced by the trapping of molecules in the two different cages of the clathrate structure. This band is on the high frequency wing of the strong and broad water absorption band corresponding to the O—H stretching mode of water matrix, therefore a $CO_2$ and $H_2O$ band overlap can explain the missing high frequency shoulder.

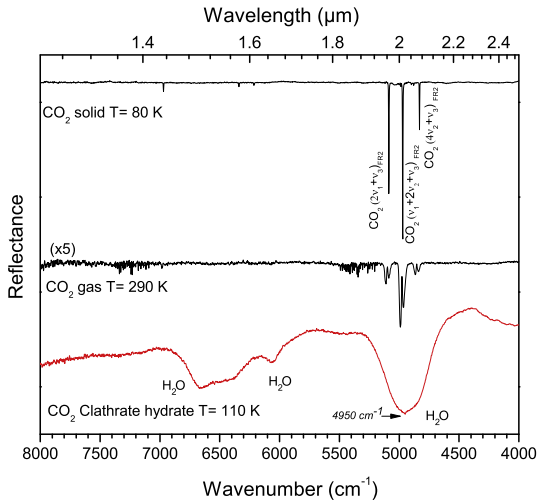



**Fig. 7.** IR reflectance of $CO_2$ clathrate hydrates in the 8000–4000 $cm^{-1}$ (1.25–2.5 μm), compared with pure solid and gaseous $CO_2$. This spectral range, corresponding to the combination modes, is dominated by the strong water ice absorption bands that overlap with the carbon dioxide absorption bands. The black arrow points out the presence of $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ combination band of $CO_2$ in clathrate hydrates spectrum.

The water matrix also displays strong absorption bands in the 8000–4000 $cm^{-1}$ (1.25–2.5 μm) spectral range. The clathrate hydrate IR reflection spectrum, displayed in Fig. 7, is dominated in this region by the absorption bands at 6650 (1.5), 6401 (1.56), 6064 (1.64) and 4928 $cm^{-1}$ (2.03 μm), all due to water ice combinations and overtone absorption bands (Eiseinberg and Kauzmann, 1969). Also displayed in the figure are the gas and solid spectra of pure carbon dioxide that presents three combination modes in this spectral range. These modes are not observed in the clathrate hydrate reflection spectrum. In the water band at 4928 $cm^{-1}$ (2.03 μm), only a very small $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ combination band at ~4950 $cm^{-1}$ (2.02 μm) has been noticed. The absence of these modes from the spectra will be discussed in the Section 4.1, but again, a band overlap between the strong 2 μm water absorption band and the $CO_2$ absorption bands must be taken into account when dealing with water rich environments.

## 4. Discussion

### 4.1. Comparison to previous results

The IR reflection spectra of $CO_2$ clathrate hydrates have been studied experimentally under *P–T* conditions comparable to the surfaces of icy moons. $CO_2$ clathrate hydrates IR signatures, obtained on film samples, have been displayed and compared to pure water and carbon dioxide phases. In the first part of this section, our results are compared to previous studies, especially with those made under transmission. In a second part, a discussion about the implications of this work for planetary observations is proposed.

The IR signature of clathrate hydrates structures is very similar to that of pure water ice. The main differences relate to the special configuration of clathrate cages, because of the interactions between the guest molecules and the clathrate hydrate structure. When compared to the pure $CO_2$ phases, the $CO_2$ vibration modes are shifted toward lower frequencies. As noted in Table 2 and shown in Fig. 5, the guest molecules trapped in large and small cages have absorption bands at 2334 $cm^{-1}$ and 2347 $cm^{-1}$, respectively. This band assignment is in good agreement with previous data obtained by Fleyfel and Devlin (1988, 1991), who investigated the IR-transmission spectral signature of a metastable thin film of $CO_2$ clathrate hydrates. Samples were prepared using a cryogenic thin-film vapor deposition technique. This approach has been found to be a viable option in the formation and the study of clathrate hydrates for many gases (Devlin, 2001). When grown epitaxially on an ethylene oxide clathrate hydrate substrate at 120 K, $CO_2$ forms a type I clathrate hydrate structure where both small and large cages are occupied, as indicated in transmission spectra by the $CO_2\nu_3$ band frequencies at 2347 and 2335 $cm^{-1}$ (4.26 and 4.28 μm), respectively.

The absorption bands at 2280 and 2272 $cm^{-1}$, observed in Fig. 5 and attributed to the $^{13}CO_2$ antisymmetric stretching mode, are in agreement with the work of Dartois and Schmitt (2009). Using a high pressure cell, they obtained a $CO_2$ type I clathrate hydrate by pressurizing an ice film with $CO_2$ gas. They identified the presence of clathrate hydrates via the $\nu_3$ vibration mode of the $^{13}CO_2$ molecules at 2280 and 2271 $cm^{-1}$ (4.38 and 4.40 μm) as the main isotopomer transitions at 2334 and 2347 $cm^{-1}$ (4.28 and 4.26 μm) were saturated.

In the spectral range 8000–3000 $cm^{-1}$, Dartois and Schmitt (2009) reported on the combination modes of $CO_2$ clathrate hydrates. In our experimental reflection spectra only two combination modes were observed: the $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$ Fermi resonances combination modes at 3693 $cm^{-1}$ and 3591 $cm^{-1}$, respectively. No absorption band around 5000 $cm^{-1}$ is present in the reflection spectra of this work. Water rich systems are difficult to analyze because of the strong absorption bands of the water matrix in this spectral range. Kieffer (1970) studied the reflectance spectra of $CO_2$—$H_2O$ films and observed that a water ice surface layer of only a few mg. $cm^{-2}$ can hide entirely the IR signature of a thick layer of $CO_2$ ice in this spectral range. Similar observations are also made for the amorphous $H_2O$:$CO_2$ = 5:1 solid mixture (Bernstein et al., 2005). Our samples correspond either to a partially filled clathrate or to a mixture of a fully filled clathrate and ice grains (as discussed in Section 2.3). Then, the absence of these combination bands from our reflection spectra may be the combination of two factors: the presence of the strong water absorption bands, and the lack of a significant amount of $CO_2$ molecules in the clathrate. Therefore, we argue that, the absence of the "2 μm" $CO_2$ combination modes from our reflection spectra is due to the overlapping of water absorption "2 μm" band (much intense) over the carbon dioxide absorption bands.

### 4.2. $CO_2$ clathrate hydrates IR reflectance in the 4.28 μm spectral range

From Fig. 4, one can see that significant discrepancies of IR signatures are observed in the spectral range from 3800 (2.6) to 2000 $cm^{-1}$ (5 μm), while in the spectral range from 8000 (1.25) to 3800 $cm^{-1}$ (3.3 μm) spectra are similar. The most striking difference is encountered for the absorption band at 4.28 μm, corresponding to the $CO_2$ fundamental asymmetric stretching mode. When samples with differentes thicknesses and surface properties are analyzed, this absorption band is either present or missing from the spectrum. The first explanation to this variability is that the sample is not fully clathrated or that an important amount of gas has been lost during the depressurization of the ice film. Nonetheless, it has been shown, in Section 2.3, that the samples studied in these experiments were synthesized using a protocol which guarantees that a significant amount of $CO_2$ is trapped within the cages. This is proven by the fact that the absorption band corresponding to the combination mode $\nu_3 + \nu_1$ is always observed, no matter the sample characteristics. Since the combination bands are always weaker than their corresponding fundamental modes, we think that this high variability of the 4.28 μm band cannot be

explained only by a compositional variation of our samples, but is rather due to optical transfer effects as explained below.

The reflected light from a large grain or film surface is the combination of two main processes (Hapke, 1993). First, there is the surface scattering, that occurs when the light is scattered from the outer surface of a sample. Second, there is the internal or volume scattering, that occurs when the light has been refracted into the interior of the grain and scattered back out. The later process is due to imperfections such as crystal boundaries, micro-inclusions or density striations. The volume scattering depends on the absorption coefficient of the sample and it is proportional to $e^{-\alpha d}$, where $\alpha = 4\pi k/\lambda$ is the absorption coefficient and $d$ is the particle size (Hapke, 1981; Clark and Roush, 1984; Verbiscer et al., 1998). Two types of surface reflection occur when light interacts with a surface: specular reflection for a smooth surface or diffuse reflectance for an irregular surface geometry. The surface scattering at normal incidence is proportional to the Fresnel reflection coefficient $R = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}$. Combination of optical and physical sample characteristics determine which of these processes is predominant (Hapke, 1993).

When $k < 0.1$, meaning small absorption coefficient, the main process is the volume backscattering (Hapke, 1993) and the reflectance spectrum is qualitatively similar to a transmission spectrum. In the case of $CO_2$ clathrates, both water ice and carbon dioxide have $k < 0.1$ in the spectral region from 8000 (1.25) to 3800 $cm^{-1}$ (2.6 μm), where no spectral variations were observed (Fig. 4). Furthermore, there is no influence of the surface characteristics on the total reflectance. In this spectral region, the reflectance is only influenced by the thickness of clathrate hydrates films via deeper absorption bands when the film thickness increases (Jaumann et al., 2008; Taffin et al., 2012).

When $k > 0.1$, the absorption coefficient is very large, the surface scattering becomes important and the total reflectance is sensitive to both surface properties and sample thickness. When thicker films are analyzed ($\geqslant$100 μm), most of the refracted component is absorbed and the volume backscattering contribution is negligible. This explains the absence of absorption bands around ~2334 $cm^{-1}$ (4.28 μm) from Fig. 4a spectrum. Furthermore, if the surface presents asperities, the surface reflection is strongly reduced so that the total reflectance is lowered down to a few percent. When $k > 0.1$, a dominated surface reflection region can became a volume backscattering region for small and rough surface samples (Hapke, 1993). This was observed in our study for clathrate films having thickness $\leqslant$100 μm for which absorption bands were detected in the spectral region corresponding to the $CO_2\nu_3$ vibration mode, normally a surface scattering dominated region.

The specular reflection becomes important when the surface sample is smooth. In Fig. 8a, a spectrum obtained from a smooth clathrate hydrates film surface is displayed. The reflectance peak at ~3200 $cm^{-1}$ corresponds to the ice reflection Fresnel peak. The second peak around 2335 $cm^{-1}$, is very intense, and corresponds to the $CO_2$ asymmetric vibration mode. In Fig. 8b, one can see from the spectrum associated to the smooth surface, that the peak at ~2335 $cm^{-1}$ (4.28 μm) is accompanied by a much less intense peak at 2347 $cm^{-1}$ (4.26 μm). We believe that these reflection peaks are the Fresnel reflections corresponding to the $CO_2$ clathrate hydrates crystalline structure. For comparison, a spectrum corresponding to a rough surface has been plotted in Fig. 8b. Here the volume backscattering contribution is significant. One can see that the two reflection peaks from spectrum (1) correspond to absorption bands in the spectrum (2) that were attributed to the $CO_2$ molecules trapped in the large and small cages of the clathrate hydrates crystalline structure.

While the sample physical properties influence strongly the 4.28 μm domain, no influence was observed for the absorption band at 2.71 μm. By comparing the spectrum of the $CO_2$ clathrate of Fig. 3 with the one in Fig. 4b one can see that the intensity of this absorption band certainly depends on the clathration degree and the sample thickness. But the 2.71 μm band was never absent from the reflection spectra obtained in this work, even when very poorly clathrated – water rich samples were analyzed. Even though the clathrate hydrate presence in the sample should be best identified through the fundamental mode at 4.28 μm, it seems that the band at 2.71 μm is a better indicator, in IR reflectance experiments, that $CO_2$ molecules are enclathrated.

### 4.3. Clathrate hydrates vs. $H_2O$:$CO_2$ solid ice mixture

The results obtained in this work with reflectance spectroscopy can be used to show that spectral differences occur between IR clathrate signatures and $H_2O$:$CO_2$ ice mixtures. In Table 2, one can see that positions of the $CO_2$ absorption bands in a clathrate hydrates structure are different from the band positions of $CO_2$ in a $H_2O$—$CO_2$ mixture. When $CO_2$ is trapped into an ice matrix formed by the deposition of a gaseous mixture of $H_2O$:$CO_2$ at low

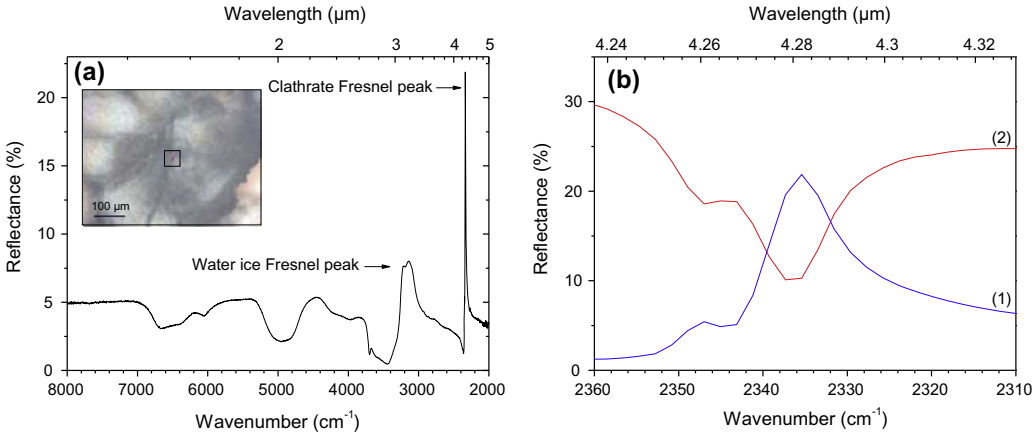



**Fig. 8.** (a) Reflectance spectra of $CO_2$ clathrate hydrates from a film fragment with a smooth surface. (b) Close-up view of the 2360–2310 $cm^{-1}$ spectral interval. (1) Same spectrum as 8a showing the clathrate hydrates Fresnel reflection peaks due to a strong specular reflection. (2) Same spectrum as 4b (rough surface) where absorption bands corresponding to the backscattering reflection process are clearly seen.

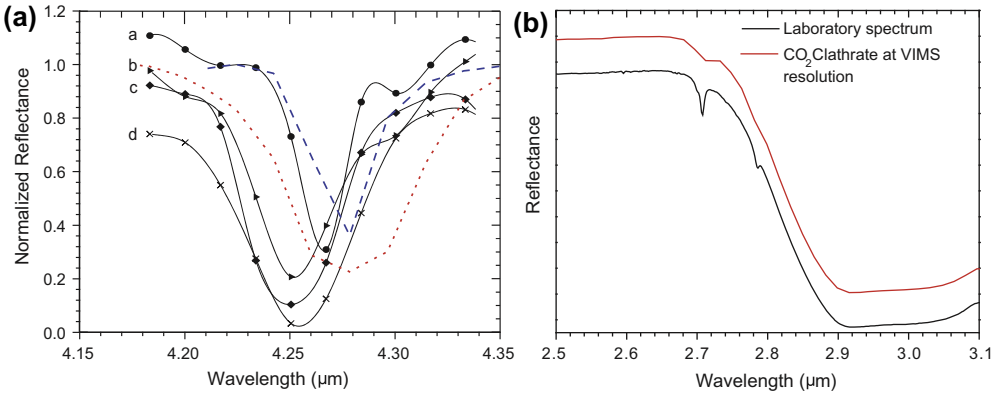



**Fig. 9.** (a) The $CO_2$ band on four of Saturn's satellites compared to the $CO_2$ band in type I clathrate hydrates (this study) re-sampled at VIMS resolution. (a) Phoebe, (b) Hyperion, (c) Dione, (d) Iapetus from Cruikshank et al. (2010). Blue dashed line spectrum – 25 μm thick clathrate film; red dotted line spectrum – 100 μm thick clathrate film; (b) The laboratory spectrum (bottom) of type I $CO_2$ clathrate hydrates in the 2.7 μm spectral range re-sampled at VIMS resolution (top spectrum). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

temperatures (10–80 K) it produces relatively broad bands shifted to lower frequencies than those of pure $CO_2$ under the same conditions. For example, for a $H_2O$:$CO_2$ = 5:1 ice mixture the $\nu_3$ stretching is temperature dependent. It gives a single band which shifts from 2339.8 $cm^{-1}$ (4.273 μm) at 10 K down to 2338.6 $cm^{-1}$ (4.276 μm) at 100 K (Sandford and Allamandola, 1990). In addition to the difference between band positions, the $\nu_3$ band splitting is not observed for the ice mixtures. Moreover, the $CO_2$ $2\nu_3$ forbidden overtone near 4685 $cm^{-1}$ (2.134 μm) specific to $CO_2$ isolated in an ice matrix ($H_2O$, $N_2$, Ar) (Bernstein et al., 2005; Quirico and Schmitt, 1997) is not active for the clathrate hydrates.

### 4.4. From laboratory measurements to natural planetary surfaces

The remote sensing planetary observations obtained through space missions provide now valuable information about the composition and planetary surface texture of the Solar System objects. But in order to interpret these observations, laboratory data (spectra and optical constants) about the molecular species suspected to be present at the surface or in the atmosphere of the icy objects are needed. First, thin samples spectra are used to determine optical constants and also to set up models describing planetary surfaces. Second, thick samples spectra are needed to reproduce the near infrared combination modes that can be weaker than their corresponding fundamentals (Dalton et al., 2010). These absorption bands are, most of the time, noticed in planetary observations because the optical paths of light through the planetary regoliths are usually very long (Dalton et al., 2010). In our investigation of $CO_2$ clathrate hydrates IR signatures, temperature, pressure and sample size were comparable to the surface planetary conditions. The laboratory measurements were performed in the temperature range of the surfaces of icy bodies, 80–110 K, and the samples were sufficiently thick (>20 μm) for the near-infrared absorptions to be noticeable. The IR properties of $CO_2$ clathrate hydrates were investigated in the 1–5 μm domain, which corresponds to the spectral range of the Galileo NIMS and Cassini VIMS imaging spectrometers.

A recent paper, published by Cruikshank et al. (2010), reviews the $CO_2$ spectral bands discovered by VIMS on the Saturn satellites Phoebe, Iapetus, Hyperion and Dione. As shown by Cruikshank et al. (2010), the $CO_2$ spectral band detected on Phoebe is indistinguishable from that of solid $CO_2$ or that of $CO_2$ molecules trapped in the small cages of a clathrate hydrates structure II. The band position from the three other satellites corresponds to $CO_2$ trapped in a complex material, but no indication exists whether this later is water or some mineral or complex organic compound.

The Fig. 9a presents the $CO_2$ bands of the four satellites, along with the reflectance spectra obtained in the present study for the $CO_2$ clathrate hydrates structure I. This figure reinforces the conclusion of Cruikshank et al. (2010): the spectral bands detected by VIMS do not correspond to a clathrate hydrates structure I. The band position for Phoebe could suggest the presence of clathrate hydrates structure II on the surface but raises another question: how these clathrate hydrates are produced? Two possibilities exist: first, clathrates hydrates form at the moon's surface by slow co-deposition of gaseous mixtures of $H_2O$—$CO_2$ or second, clathrate hydrates formed into the planet interior have been released to the surface. The $CO_2$ molecule is a clathrate type I forming molecule. The low pressure deposition technique, successfully formed type II structure only when a pre-organized structure II was used as a substrate (Fleyfel and Devlin, 1991). Under high pressure conditions, the formation of a structure II has never been observed. The only case where a transient $CO_2$ structure II was observed, is at moderate pressures during the early stages of clathrate hydrates formation from ice exposed to $CO_2$ gas (Staykova et al., 2003) or in multiple guests systems ($N_2$—$CO_2$) (Chazallon et al., 2011). We believe that comparison of VIMS data to lab data, and especially the new evidences provided in reflectance in this work, together with the apparent difficulty to form structure II with $CO_2$, are arguments against the existence at planetary scales of $CO_2$ clathrate hydrates on the surface of the moons.

As shown in our spectra, the $CO_2$ clathrate hydrates present an important absorption band at 2.71 μm. The 4.26 μm has been extensively used, contrarily to the 2.71 μm domain. In this work we have shown that the reflectance spectra of $CO_2$ clathrate are strongly influenced by the surface properties but also by sample optical properties. These influences are important in the 4.26 μm region, but not in the 2.71 μm domain, since this band was always observed during our experiments, independently of the sample properties. This domain is not easy to investigate due to the presence of the strongly "3 μm" absorbing water ice band. In Fig. 9b the re-sampling at VIMS resolution of the lab spectrum of the $CO_2$ in 2.7 μm spectral range is presented. VIMS have in this spectral range channels at 2.66, 2.68, 2.69, 2.71 and 2.73 μm. The narrow laboratory band became only a small inflection in the re-sampled spectra at VIMS resolution. In fact, this combination band is between two VIMS channels and only the right wing of the band

is actually re-sampled, leading to the conclusion that a less intense band will not appear in the VIMS spectra. The discrimination between $CO_2$ gas, solid and clathrate seems to be possible only if a sufficient amount of molecules are present. However the discrimination between $CO_2$ clathrate and $CO_2$ into an icy mixture with water ice is not possible at this resolution. The combination band around 2.78 μm that occurs for the $CO_2$ in gas, ice, icy mixtures and clathrates is dependent on the amount of the carbon dioxide molecules in the samples. This band is even more difficult to detect in ices dominated by water since it occurs on the high frequency side of the strong O—H stretching mode. In this case, a band overlap occurs between water and carbon dioxide.

## 5. Conclusions

In this study, we have analyzed experimentally the IR reflectance spectra of the $CO_2$ clathrate hydrates under *P*–*T* conditions comparable to the surfaces of the icy moons. Film samples have been obtained experimentally and their spectral characteristics have been determined in the infrared domain from 1 to 5 μm. It has been shown that $CO_2$ clathrate hydrates IR reflection signature has the fingerprint of the water ice structure and it is strongly influenced by the optical radiative transfer. However unique spectral features, related to the absorption bands of $CO_2$ guest molecules in clathrate hydrates cages, have also been identified. In this work three main absorption bands have been described at 2.71, 4.26, 4.28 μm (3693, 2347, 2334 $cm^{-1}$) as corresponding to $CO_2$ trapped in the clathrate structure.

The 4.26 and 4.28 μm (2347, 2334 $cm^{-1}$) bands correspond to the same absorption mode (asymmetric stretching vibration) but for molecules trapped in small and large cages, respectively. These absorption bands are influenced by optical and physical characteristics of the sample. The large cage band position seems to be influenced by the amount of $CO_2$ into clathrate cages but it was out of the scope of this experimental work to quantify this effect.

The band at 2.71 μm (3693 $cm^{-1}$) was found to be the most prominent combination band of carbon dioxide trapped in clathrate cages. By contrast to the asymmetric absorption mode, the strength of this band was not influenced by any optical parameter. This absorption band was always observed during our experiments and did not depend on sample properties.

Comparison between the absorption bands of $CO_2$ clathrate, pure $CO_2$ and $CO_2$—$H_2O$ ice mixtures showed that spectral discrimination can be achieved easily, especially in the domain of the fundamental absorption modes. The carbon dioxide in $CO_2$—$H_2O$ ice mixtures is distinguished from pure phases by the presence of the forbidden $CO_2$ $2\nu_3$ overtone (2.134 μm) along with the other band positions spectral shift. Besides the band positions, clathrate hydrates are distinguished from pure phases and ice mixtures by the $\nu_3$ absorption band splitting induced by the special configuration of clathrate cages.

A comparison between the absorption bands of $CO_2$ clathrate hydrates obtained in the 4.28 μm region and the $CO_2$ absorption bands detected by VIMS on the icy satellites of Saturn has been discussed. This experimental work confirms that VIMS data are not consistent with the presence of structure I $CO_2$ clathrate hydrates on the surface of the icy moons. Possibility of having metastable structure II still remains unsolved, but the natural condition at the icy satellites surfaces and the difficulty to form this latter structure are arguments against its existence at planetary surfaces. Finally, the clathrate hydrates structure is also characterized by the 2.71 μm absorption band. This specific spectral domain, has not been extensively investigated so far for planetary purposes, because most of the time this range is dominated by the strong decrease of the 3 μm water absorption. Moreover, the 2.71 μm band occurs between two VIMS channels, which complicates the identification of the $CO_2$ clathrate hydrates on Saturn's icy moons. High spatial resolution data obtained by VIMS may allow a better investigation of subtle features in this spectral range, by possibly investigating purer exposures of $CO_2$ clathrate hydrate. On the other hand, systems with a higher spectral resolution might be able to detect a potential signature, if any.

$CO_2$ clathrates might also be present on the polar caps of Mars. However, their detection using orbital remote sensing observations might be complicated by the signatures of the $CO_2$ which is present in the atmosphere, and by the $CO_2$ ice on the cap itself. Finally, our experimental results might also prove to be useful to analyze data from other forthcoming missions toward icy bodies such as the Rosetta spacecraft, which will reach the Churyumov–Gerasimenko comet in 2014, New-Horizon which will reach the system of Pluto in 2015, or the JUICE mission planned to reach the system of Jupiter in 2030.

## Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013 Grant Agreement No. 259285) and from the University of Nantes. We also thank the PRES-UNAM and the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES agency) for their support.

## References

Baratta, G.A., Palumbo, M.E., 1998. Infrared optical constants of CO and $CO_2$ thin icy films. Astron. Astrophys. 357, 1045–1050.
Baratta, G.A., Palumbo, M.E., Strazzulla, G., 2000. Laboratory and astronomical IR spectra: An experimental clue for their comparison. Astron. Astrophys. 357, 1045–1050.
Bernstein, M.P., Cruikshank, D.P., Sandford, S.A., 2005. Near-infrared laboratory spectra of solid $H_2O/CO_2$ and $CH_3OH/CO_2$ ice mixtures. Icarus 179, 527–534.
Buratti, B.J. et al., 2005. Cassini visual and infrared mapping spectrometer observations of Iapetus: Detection of $CO_2$. Astrophys. J. 622, L149–L152.
Chastain, B.K., Chevrier, V., 2007. Methane clathrate hydrates as a potential source for martian atmospheric methane. Planet. Space Sci. 55, 1246–1256.
Chazallon, B., 2011. $CO_2$ capture by gas hydrate crystallization: Investigation of equilibrium and compositional properties of $CO_2$—$N_2$ hydrates by micro-Raman spectroscopy. In: Furukawa, Y. et al. (Eds.), Physics and Chemistry of Ice. Hokkaido University Press, Sapporo, pp. 173–181.
Choukroun, M., Kieffer, S.W., Lu, X., Tobie, G., 2012. Clathrate hydrates: Implications for exchange processes in the outer Solar System. In: Gudipati, M.S., Castillo-Rogez, J. (Eds.), The Science of Solar System Ices. Astrophysics and Space Science Library.
Circone, S. et al., 2003. $CO_2$ hydrate: Synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I $CH_4$ hydrate. J. Phys. Chem. B 107, 5529–5539.
Clark, R.N. et al., 2005. Compositional maps of Saturn's moon Phoebe from imaging spectroscopy. Nature 435, 66–69.
Clark, R.N., Roush, T.L., 1984. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. J. Geophys. Res. 89, 6329–6340.
Cruikshank, D.P., Meyer, A.W., Brown, R.H., Clark, R.N., Jaumann, R., Stephan, K., Hibbitts, C.A., Sandford, S.A., Mastrapa, R.M.E., FilaCchione, G., et al., 2010. Carbon dioxide on the Satellites of Saturn: Results from the Cassini VIMS investigation and revisions to the VIMS wavelength scale. Icarus 206, 561–572.
Dalton, J.B., 2010. Spectroscopy of icy moons. Space Sci. Rev. 153, 219–247.
Dalton, J.B. et al., 2010. Chemical composition of icy satellite surfaces. Space Sci. Rev. 153, 113–154.
Dartois, E., Schmitt, B., 2009. Carbon dioxide clathrate hydrate FT-IR spectrum. Near infrared combination modes for astrophysical remote detection. Astron. Astrophys. 504, 869–873.
Devlin, J.P., 2001. Structure, spectra and mobility of low pressure ices: Ice I, amorphous solid water, and clathrate hydrate at $T < 150$ K. J. Geophys. Res. 106, 33333–33349.
Ehrenfreund, P., Boogert, A.C.A., Gerakines, P.A., Tielens, A.G.G.M., van Dishoeck, E.F., 1997. Infrared spectroscopy of interstellar apolar ice analogs. Astron. Astrophys. 328, 649–669.
Eiseinberg, D., Kauzmann, W., 1969. The Structure and Properties of Water. Oxford University Press.
Falenty, A., Kuhs, K.F., 2009. Self-preservation of $CO_2$ gas hydrates surface microstructure and ice perfection. J. Phys. Chem. B 113, 15975–15988.
Fleyfel, F., Devlin, J.P., 1988. FT-IR spectra of 90 K films of simple, mixed and double clathrate hydrates of trimethylene oxide, methyl chloride, carbon dioxide,

tetrahydrofuran and ethylene oxide containing decoupled $D_2O$. J. Phys. Chem. 92, 631–635.
Fleyfel, F., Devlin, J.P., 1991. Carbon dioxide clathrate hydrate epitaxial growth: Spectroscopic evidence for formation of the simple type II $CO_2$ hydrate. J. Phys. Chem. 95, 3811–3815.
Fray, N., Marboeuf, U., Brissaud, O., Schmitt, B., 2010. Equilibrium data of methane, carbon dioxide, and xenon clathrate hydrates below the freezing point of water. Applications to astrophysical environments. J. Chem. Eng. Data 55, 5101–5108.
Hansen, G.B., McCord, T.B., 2008. Widespread $CO_2$ and other non-ice compounds on the anti-Jovian and trailing sides of Europa from Galileo/NIMS observations. J. Geophys. Res. 35, L01202.
Hapke, B., 1981. Bidirectional reflectance spectroscopy: 1. Theory. J. Geophys. Res. 86, 3039–3054.
Hapke, B., 1993. Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy. Cambridge University Press.
Hapke, B., Wells, E., Wagner, J., Partlow, W., 1981. Far-UV, visible, and near-IR reflectance spectra of frosts of $H_2O$, $CO_2$, $NH_3$ and $SO_2$. Icarus. 47, 361–376.
Hibbitts, C.A., McCord, T.B., Hansen, G.B., 2000. Distributions of $CO_2$ and $SO_2$ on the surface of Callisto. J. Geophys. Res. 105, 22541–22557.
Jaumann, R., Stephan, K., Hansen, G.B., Clark, R.N., Buratti, B.J., Brown, R.H., Baines, K.H., Newman, S.F., Bellucci, G., Filacchione, G., et al., 2008. Distribution of icy particles across Enceladus'surface as derived from Cassini-VIMS measurements. Icarus 193, 407–419.
Kargel, J.S., Lunine, J.I., 1998. Clathrate hydrate on Earth and in the Solar System. In: Schmitt, B. et al. (Eds.), Solar System Ices. Kluwer Academic Publishers, pp. 97–117.
Kieffer, H., 1970. Spectral reflectance of $H_2O$ – $CO_2$ frosts. J. Geophys. Res. 75, 501–509.
Kumar, R., Lang, S., Englezos, P., Ripmeester, J.A., 2009. Application of the ATR-IR spectroscopic technique to the characterization of hydrates formed by $CO_2$, $CO_2$/$H_2$ and $CO_2$/$H_2$/$C_3H_8$. J. Phys. Chem. A 113, 6308–6313.
Larson, S., 1955. Phase studies of the two component carbon dioxide-water system, involving the carbon dioxide hydrates. Ph.D. thesis. University of Illinois (quoted in Sloan (1989)).
Marboeuf, U., Mousis, O., Petit, J.M., Schmitt, B., 2010. Clathrate hydrates formation in short-period comets. Astrophys. J. 708, 812–816.
Miller, S.L., Smythe, W.D., 1970. Carbon dioxide clathrate in the martian Ice Cap. Science 170, 531–533.
Mousis, O. et al., 2009. Clathration of volatiles in the solar nebula and implications for the origin of Titan's atmosphere. Astrophys. J. 691, 1780–1786.
Mousis, O., Lunine, J.I., Picaud, S., Cordier, D., 2010. Volatile inventories in clathrate hydrates formed in the primordial nebula. Faraday Discuss. 147, 509–525.
Ng, H.J., Robinson, D.B., 1985. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogene sulfide in the presence of methanol. Fluid Phase Equilib. 21, 145–155 (quoted in Sloan (1998)).
Oberg, K.I. et al., 2007. Effects of $CO_2$ on $H_2O$ band profiles and band strengths in mixed $H_2O$:$CO_2$ ices mixture. Astron. Astrophys. 462, 1187–1198.
Osberg, W.E., Hornig, D.F., 1952. The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. VI. Carbon dioxide. J. Chem. Phys. 20, 1345–1347.
Osegovic, J.P., Max, M.D., 2005. Compound clathrate hydrate on Titan's surface. J. Geophys. Res. 110, E08004.
Quirico, E., Schmitt, B., 1997. Near-infrared spectroscopy of simple hydrocarbons and carbon oxides diluted in solid $N_2$ and as pure ices: Implications for Triton and Pluto. Icarus 127, 354–378.
Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., 1986. $^1H$ and $^{13}C$ NMR studies on carbon dioxide hydrate. J. Phys. Chem. 90, 1259–1263.
Sandford, S.A., Allamandola, L.J., 1990. The physical and infrared spectral properties of $CO_2$ in astrophysical ice analogs. Astrophys. J. 355, 357–372.
Schmitt, B., 1986. La surface de la glace: Structure, dynamique et interactions – Implications astrophysiques. Ph.D. thesis. University of Grenoble, Grenoble, France (quoted in Fray et al. (2010)).
Seo, Y.T., Lee, H., 2004. Structure and guest distribution of the mixed carbon dioxide and nitrogen hydrates as revealed by X-ray diffraction and $^{13}C$ NMR spectroscopy. J. Phys. Chem. B 108, 530–534.
Sloan, E.D., 1998. Clathrate Hydrates of Natural Gases, second ed. Marcel Dekker, New York.
Smythe, W., 1975. Spectra of hydrate frosts: Their application to the outer Solar System. Icarus 24, 421–427.
Staykova, D.K., Kuhs, W.F., Salamatin, A.N., Hansen, T., 2003. Formation of porous gas hydrates from ice powders: Diffraction experiments and multistage model. J. Phys. Chem. B 107, 10299–10311.
Stern, L.A., Circone, S., Kirby, S.H., Durham, W.B., 2001. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm. J. Phys. Chem. B 105, 1756–1762.
Subramanian, S., Sloan, E.D., 2002. Trends in vibrational frequencies of guest trapped in clathrate hydrate cages. J. Phys. Chem. B 106, 4348–4355.
Sum, A.K., Burruss, R.C., Sloan, E.D., 1997. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. J. Phys. Chem. B 101, 7371–7377.
Taffin, C., Grasset, O., Le Menn, E., Bollengier, O., Giraud, M., Le Mouélic, S., 2012. Temperature and grain size dependence of near-IR spectral signature of crystalline water ice: From lab experiments to Enceladus' south pole. Planet. Space Sci. 61, 124–134.
Takeya, S., Ripmeester, J.A., 2008. Dissociation behaviour of clathrate hydrates to ice and dependence on guest molecules. Angew. Chem. 120, 1296–1299.
Udachin, K.A., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., 2001. Structure, composition and temperature expansion of $CO_2$ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements. J. Phys. Chem. B 105, 4200–4204.
Verbiscer, A., Helfenstein, P., 1998. Reflectance spectroscopy of icy surfaces. In: Schmitt, B. et al. (Eds.), Solar System Ices. Kluwer Academic Publishers, pp. 157–197.

# Annexe C

Physics of the Earth and Planetary Interiors 229 (2014) 144–152

Contents lists available at ScienceDirect

Physics of the Earth and Planetary Interiors

journal homepage: www.elsevier.com/locate/pepi

# Experimental investigation of methane hydrates dissociation up to 5 GPa: Implications for Titan's interior

L. Bezacier [a,b,*], E. Le Menn [a], O. Grasset [a], O. Bollengier [a], A. Oancea [a], M. Mezouar [b], G. Tobie [a]

[a] Université de Nantes, CNRS, LPGNantes, UMR 6112, F-44322 Nantes, France
[b] European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, 38000 Grenoble, France

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 4 September 2013
Received in revised form 11 January 2014
Accepted 1 February 2014
Available online 12 February 2014
Edited by K. Hirose

*Keywords:*
Methane hydrates
Titan
Raman spectroscopy
X-rays
High-pressure
Ices

ABSTRACT

Methane may be present in significant amounts in the interior of Titan and other icy moons, as well as in water-rich exoplanets, potentially stored in the form of clathrate hydrates. Here we report a high-pressure investigation of methane hydrates stability using a diamond-anvil cell combined with Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The phase changes with increasing pressure and temperature were determined using Raman spectroscopy and X-ray diffraction. Raman shifts in the C–H symmetric stretching mode signature ($\nu_1$ mode) for both MHs and solid methane were established for pressures ranging between 0.2 and 5 GPa. From the observed differences in Raman shifts and X-ray diffraction peaks, we determined the dissociation temperatures of MHs for pressures between 1.5 and 5 GPa. Our results show that, in this pressure range, MHs dissociate into solid methane and liquid water at temperatures close to the melting curves of water ices. The implications of these new results for the fate of methane in Titan and in water-rich exoplanets are briefly discussed.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Methane hydrates (MHs) at low pressure are clathrate compounds consisting of host water molecules forming cage structures in which guest gas molecules of methane can be trapped (Sloan and Koh, 2007). On Earth, MHs are found in significant quantities in oceanic deposits, in permafrost as well as in polar ice sheets (Sloan and Koh, 2007). MHs are also suspected in many water-rich objects populating the Outer Solar System (Lunine and Stevenson, 1985; Fortes and Choukroun, 2010; Choukroun et al., 2013), in particular in Saturn's moon Titan where methane is the second most abundant atmospheric species (up to 5% at the surface (Niemann et al., 2005, 2010)).

As MHs represent an abundant natural resource and as they may strongly affect the Earth's climate stability if massively released (Kvenvolden, 1988), their conditions of formation and dissociation have been studied for many decades at pressures and temperatures relevant to the Earth's environment ($P < 150$–200 MPa (Kvenvolden, 1988; MacDonald, 1990; Sloan and Koh, 2007; Archer et al., 2009)). Above 1 GPa, a range of pressures expected inside giant icy moons of the Outer Solar System and water-rich exoplanets, their stability has been explored during the last decade using several investigation techniques: Raman spectroscopy (Chou et al., 2000, 2001; Loveday et al., 2001a; Shimizu et al., 2002; Kumazaki et al., 2004; Choukroun and Grasset, 2007; Machida et al., 2007; Choukroun et al., 2010), X-Rays (Hirai et al., 2000; Chou et al., 2000; Loveday et al., 2001a,c; Hirai et al., 2001, 2004; Machida et al., 2006) and Neutron diffraction (Loveday et al., 2001a,b,c; Loveday and Nelmes, 2003; Loveday, 2004). The pioneering studies of Loveday et al. (2001b) and Hirai et al. (2001) allowed the identification of pressure-induced phase transitions of methane hydrates at 0.9 and 1.9 GPa. Above 1.9 GPa, a new hydrate phase called filled-ice structure was identified. This structure was found to be stable up to at least 86 GPa (Hirai et al., 2004; Machida et al., 2006, 2007), supporting that methane hydrates may be stable in Titan's deep interior (Loveday et al., 2001b).

An important aspect of methane hydrates in Titan's interior is their dissociation/formation temperatures. Only three studies have measured the temperatures at which methane hydrates dissociate as a function of pressure (Dyadin et al., 1997; Kumazaki et al., 2004; Kurnosov et al., 2006). Dyadin et al. (1997) determined these dissociation temperatures up to 1.5 GPa in the methane-water system, illustrating that these temperatures are far above the melting curve of water ices in the range 0.1–1 GPa and progressively converge to the water ice VI melting curve at $P = 1.5$ GPa. On the other hand, the few additional points obtained by Kurnosov et al. (2006) in the methane-ammonia-water system between 1.5 and

* Corresponding author at: European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, 38000 Grenoble, France. Tel.: +33 4 76 88 23 66.
*E-mail address:* Lucile.Bezacier@esrf.fr (L. Bezacier).

http://dx.doi.org/10.1016/j.pepi.2014.02.001
0031-9201/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

3 GPa suggest that the dissociation temperatures of MHs could be several tens of degrees above the melting point of water ices in this pressure range.

In this context, we report new dissociation points of MHs crystals grown in a diamond anvil cell (DAC) at pressures up to 5 GPa and temperatures up to 500 K using *in situ* Raman spectroscopy and X-ray diffraction. To determine the phase transition, we systematically monitored the Raman shifts associated to the C–H symmetric stretching mode ($\nu_1$ mode) of methane hydrates (MH-II, MH-III) and solid methane, as well as X-ray diffraction patterns up to 5 GPa. The experimental methods used in this study are detailed in Section 2. Using the Raman and X-ray signatures of the samples, we present the temperature at which MHs decompose in Section 3. Finally, we discuss the implications of these new experimental results for the stability of methane hydrates in Titan's interior in Section 4.

## 2. Experimental methods

### 2.1. Sample preparation and loading

To load samples containing methane in the DAC, we first synthesized low-pressure methane hydrates (MH-I) using a cooling-heating cycle method in a 50 mL pressurized vessel with 6 mL of distilled water (LiChrosolv® chromatographic grade water, Merck Chemicals) pressurized at room temperature with 160 bar of $CH_4$ (purity $\geqslant$99.995%, N45 grade, Air Liquide). During the synthesis, a magnetic stirrer ensured mixing in the pressurized vessel. The sample inside the pressurized vessel was cooled down to 255 K and held isothermal for approximately 18 h, and then heated to approximately 278 K for one hour. Heating the system above the water ice melting point promotes the conversion of the remaining ice into gas hydrates (Stern et al., 2003). After this cycle, the pressurized vessel was cooled again to 255 K and held isothermal for 6 h. After vessel opening, the sample was manipulated in a cold room at 255 K and a small fraction of the synthesized sample was then loaded in a membrane diamond anvil cell (Letoullec et al., 1988) above a liquid nitrogen bath to limit clathrate dissociation and gas loss. The diameter of the diamond culets was 500 μm. A gasket was prepared from a 200 μm-thick foil of 301 L stainless steel pre-indented to a thickness of 80 μm and in which a 200 μm-diameter hole was drilled with an electro-spark erosion system.

To control the fraction of methane trapped in the synthesized samples, several test samples of a few grams were dissociated in the cold room ($T = 252 \pm 1$ K) on a Sartorius micro-balance (type 1465 with precision of $10^{-3}$g) to monitor the mass change associated to $CH_4$ loss, similarly to Oancea et al. (2012) for $CO_2$. From the measured change of mass after complete dissociation, we estimated that the methane mass fraction in the samples typically varies from 7 to 11 wt%. The methane loss observed during the first four minutes remained small (<1%). This ensures that the samples used of the DAC experiments, which were loaded above a liquid nitrogen bath and during a shorter time lapse, had a composition relatively similar to the tested samples, i.e. with a methane content comprised between 7 and 11 wt%. This composition implies that at least half of the samples consisted of methane clathrate hydrates. Even though the solubility of methane in water is not known in the GigaPascal range at temperatures near the melting point of water ices, our inferred methane contents far exceed the solubilities known at lower pressures (approximatively 0.5 wt% at 0.2 GPa and 350 K, up to 2 wt% at 500 K (Duan and Mao, 2006). This excess of methane relatively to its solubility in water is supported by the observation in one of our experiments (ESRF–Sample 5) of methane ice crystals in equilibrium with liquid water at two dissociation points of the methane hydrates near 1.64 and 3.03 GPa. This observation implies that, at least for this experiment, the methane content in the sample was enough to saturate the water-rich liquid phase. For methane clathrate hydrates, this saturation condition is mandatory to ensure that dissociation points may be acquired at their highest stability conditions (e.g. Huo et al. (2003)). In total, six different clathrate sample loadings were performed in the present study, four loadings dedicated to Raman investigations (Samples 1, 2, 3 and 4) and two loadings for X-ray diffraction investigations (Sample 5).

In addition, pure methane sample loadings were also performed to get, as a reference, Raman signatures of pure solid methane up to 5 GPa for temperatures ranging between 296 and 445 K, as pre-existing data were limited in this pressure range (Hebert et al., 1987; Hirai et al., 2008a). Pure $CH_4$ (purity $\geqslant$99.995%, N45 grade, Air Liquide) was loaded with a cryogenic method. The cell was put in an opened alumina tin surrounded by liquid nitrogen. Pure $CH_4$ gas was liquefied in the tin until immersion of the gasket. The anvil cell was then closed with 4 screws to prevent any gas leak until pressurization with the membrane. Raman spectra acquired on the samples after closing of the anvil cell evidenced a small contamination of the methane by $N_2$ and $CO_2$, presumably due to the loading procedure. However, the observed amplitude of Raman peaks indicates that our samples did not contain more than 1% of $N_2$ and 1.75% of $CO_2$.

### 2.2. Experimental set-up and diagnostics

Two series of experiments have been performed: a first one dedicated to Raman investigations performed at the University of Nantes (France) and a second one dedicated to X-ray diffraction performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). For both sets of experiments, the same procedure was used to synthesize high-pressure methane hydrates (MH-II and MH-III) and to determine their dissociation temperatures. *In situ* pressure measurements were performed using the ruby fluorescence method (Mao et al., 1986) with Raman spectroscopy, with a few ruby chips placed in the chamber during sample loading (Chervin et al., 2001). Pressure was systematically measured before and after each Raman or X-ray diffraction acquisition, with a standard deviation of ±0.05 GPa. No pressure gradient in the samples was detected in the investigated pressure range. Temperature was imposed by an external resistive ring heater (BETSA system) around the cell and measured with two K-type thermocouples with an accuracy of 1 K (for the Raman experiments) or with a single K-type thermocouple with an accuracy estimated to about 3 K (for the X-ray experiments). Thermocouples were put inside the cell close to the gasket. For the Raman experiments, pressure control was achieved with a manual pressure drive. For the X-ray experiments, the use of an automatic pressure drive permitted a better control of the pressure.

*In situ* Raman spectroscopy combined with visual observations was performed to distinguish methane trapped into clathrate structures from solid methane mixed with water ice, as well as the different methane hydrate structures observed at high pressure (between 0.15 and 4.28 GPa). Raman spectra were obtained using a Jobin–Yvon confocal LabRAM 300 spectrometer. The 514.5 nm argon laser excitation was selected and spectra were recorded using a 2400 lines per mm grating. The diameter of the exciting $Ar^+$ ion laser beam is about 5 μm with a Mitutoyo objective (×50, Long Working Distance 20.5 mm). Samples were observed through a CCD camera coupled with a microscope.

X-rays diffraction experiments were performed on two additional samples using synchrotron radiation on ID27 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Measurements were carried out with a monochromatic synchrotron beam ($\lambda = 0.3738$ Å).

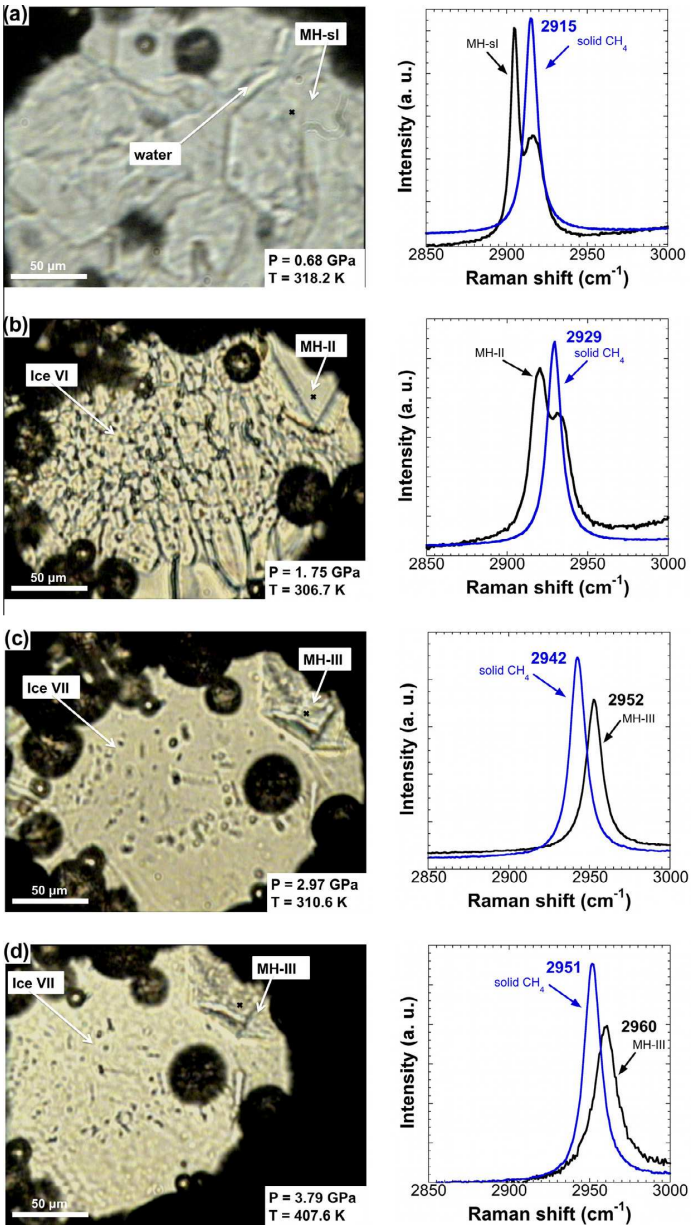



**Fig. 1.** Photos and associated Raman spectra of methane hydrates (MHs) in the sample chamber of a Diamond Anvil Cell with spectra of pure $CH_4$ (fluid or solid) at comparable P-T conditions. (a) MHs crystals at 0.68 GPa (phase MH-I (sI)) surrounded by liquid water. Some pits on the surface occur usually from the existence of some droplets of compressed $CH_4$ fluid during the growing process of a crystal of MH (Shimizu et al., 2002). The two Raman peaks correspond to the occupancy of the two types of cages of the MH-sI structure (black, high intensity: large cage, small intensity: small cage) whereas a single peak accounts for the fluid methane at close P-T conditions (blue). (b) MH-II at 1.75 GPa, showing a crystal surrounded by ice VI. (c) MH-III crystal surrounded by water ice VII at 2.97 GPa. Raman spectrum of the hydrate changes to one broad band (black), shifted to higher wavenumbers compared to the spectrum of solid methane (blue). (d) MH-III crystal surrounded by water ice VII at 3.79 GPa. MH-III is still present with one broad band shifted to higher wavenumbers (black) compared to solid methane (blue). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Diffraction patterns were collected with a Perkin Elmer detector. The time for diffraction exposure was 15 s. The sample to detector distance was calibrated against a $LaB_6$ standard, giving a distance of approximately 436 mm. The Fit2D software was used to apply tilt and distortion correction, and to integrate the 2D patterns (Hammersley et al., 1996). Lattice parameters were refined with Le Bail procedure, with the EXPGUI-GSAS package (Larson and Von Dreele, 1994; Toby, 2001). Pressure measurements with ruby fluorescence method were performed using the 488 nm line of an Ar laser (Melles Griot). A few Raman spectra were also taken on the samples during the experiment for comparison with samples investigated only with Raman spectroscopy.

**Table 1**
Pressure, temperature and Raman shift of all experiments (Pure methane, Sample 1, Sample 2, Sample 3 and Sample 4). Raman band centers are determined by a Voigt fitting using Fityk (Wojdyr, 2010). Pressure was measured with a standard deviation of ±0.05 GPa. Temperature was measured with two K-thermocouples with an accuracy of 1 K.

| Pressure (GPa) | Temperature (K) | Raman shift ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|
| *Pure methane* | | |
| 1.40 ± 0.05 | 298 ± 1 | 2923.1 |
| 1.79 | 298 | 2929.6 |
| 1.81 | 298 | 2929.7 |
| 1.92 | 298 | 2931.4 |
| 2.10 | 298 | 2932.7 |
| 2.27 | 298 | 2933.1 |
| 2.30 | 298 | 2936.0 |
| 2.90 | 298 | 2942.6 |
| 3.20 | 298 | 2947.4 |
| 3.70 | 298 | 2951.5 |
| 3.90 | 298 | 2954.9 |
| 4.30 | 298 | 2958.1 |
| 4.44 | 298 | 2959.8 |
| 4.63 | 298 | 2961.1 |
| 2.94 | 394 | 2940.4 |
| 2.94 | 398 | 2940.4 |
| 2.97 | 394 | 2940.7 |
| 2.97 | 393 | 2943.5 |
| 2.97 | 391 | 2942.9 |
| 3.38 | 370 | 2949.4 |
| 3.50 | 401 | 2949.8 |
| 2.33 | 334 | 2934.4 |
| 2.32 | 374 | 2933.9 |
| 2.25 | 334 | 2933.7 |
| 2.26 | 373 | 2933.8 |
| 2.33 | 400 | 2934.0 |
| 2.23 | 350 | 2933.1 |
| 2.48 | 377 | 2935.7 |
| 2.66 | 353 | 2937.7 |
| 2.73 | 388 | 2938.5 |
| 2.97 | 391 | 2940.7 |
| 3.39 | 370 | 2949.4 |
| 3.50 | 402 | 2949.9 |
| 3.65 | 296 | 2952.1 |
| 4.28 | 445 | 2956.9 |
| *Sample 1* | | |
| 0.68 | 318 | 2904.8; 2916.0 |
| 1.01 | 318 | 2917.7; 2926.6 |
| 1.41 | 321 | 2921.1; 2934.0 |
| 1.74 | 317 | 2923.4; 2936.9 |
| 2.01 | 313 | 2945.1 |
| 2.17 | 351 | 2946.1 |
| 2.30 | 358 | 2947.4 |
| 2.36 | 346 | 2948.5 |
| 2.41 | 368 | 2948.0 |
| 2.47 | 372 | 2949.7 |
| 2.76 | 331 | 2954.4 |
| 2.97 | 390 | 2954.1 |
| 3.13 | 420 | 2929.2 |
| 3.59 | 440 | 2950.3 |
| *Sample 2* | | |
| 1.13 | 294 | 2916.8; 2923.8 |
| 1.14 | 294 | 2917.2 |
| 1.41 | 294 | 2919.2; 2929.1 |
| 1.56 | 295 | 2920.3; 2932.6 |
| 1.98 | 295 | 2922.9; 2937.3 |
| 1.98 | 295 | 2922.0; 2936.3 |
| 2.85 | 295 | 2941.0 |
| 3.83 | 294 | 2950.2 |
| *Sample 3* | | |
| 0.81 | 298 | 2914.7 |
| 0.98 | 307 | 2917.0 |
| 1.07 | 296 | 2918.4 |
| 1.48 | 301 | 2919.1; 2932.0 |
| 1.75 | 307 | 2920.8; 2935.0 |
| 1.83 | 305 | 2921.4; 2934.3 |
| 2.10 | 315 | 2931.0 |
| 2.40 | 307 | 2948.9 |
| 2.90 | 302 | 2952.9 |
| 2.97 | 311 | 2952.7 |
| 3.18 | 297 | 2955.2 |
| 3.79 | 408 | 2960.2 |
| 4.08 | 474 | 2952.5 |
| 3.19 | 394 | 2947.3 |
| 3.40 | 425 | 2952.3 |
| *Sample 4* | | |
| 0.15 | 287 | 2901.7; 2913.0 |
| 0.16 | 300 | 2901.9; 2912.7 |
| 0.29 | 275 | 2901.7; 2914.3 |
| 0.38 | 294 | 2901.9; 2915.2 |
| 0.39 | 293 | 2902.2; 2915.4 |
| 0.40 | 279 | 2901.7; 2915.3 |
| 0.91 | 294 | 2916.0 |
| 1.20 | 309 | 2918.2 |
| 1.46 | 319 | 2917.6; 2930.3 |
| 1.80 | 296 | 2925.2 |
| 1.82 | 320 | 2926.1 |
| 1.90 | 303 | 2920.8; 2934.9 |
| 1.90 | 296 | 2929.0 |
| 1.94 | 320 | 2928.0 |
| 1.94 | 320 | 2928.3 |
| 1.96 | 297 | 2929.4 |
| 1.98 | 295 | 2929.6 |
| 1.98 | 295 | 2929.7 |
| 1.98 | 295 | 2929.6 |
| 1.99 | 295 | 2930.1 |
| 1.99 | 295 | 2930.0 |
| 2.01 | 294 | 2929.3 |
| 2.02 | 296 | 2929.8 |
| 2.50 | 320 | 2947.8 |
| 3.20 | 375 | 2954.5 |

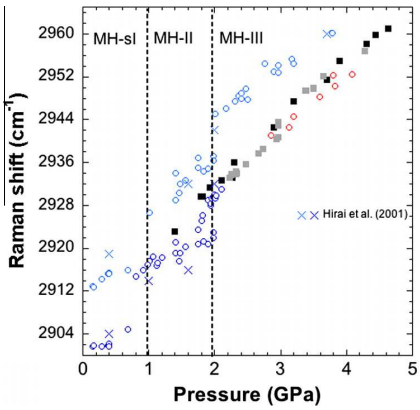



**Fig. 2.** Raman shifts of the $\nu_1$ mode in $CH_4$ as a function of pressure in the range 0.2–4.6 GPa. Colors are set as blue for methane hydrates (two peaks between 0.1 and 0.8 GPa and 1.4 and 1.9 GPa, 275–474 K), red for the signature when dissociation starts (318–497 K). Rounds correspond to the Raman shifts of methane hydrates in this study. Black and grey squares correspond to the Raman shifts for solid methane at ambient temperature and high temperature (298–445 K), respectively. Blue crosses present the data at high-pressure and ambient temperature of Hirai et al. (2001). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

### 2.3. High-pressure methane hydrates formation and dissociation experiments

Once the sample chamber was filled with the starting material and sealed, the cell was warmed to room temperature. To prepare

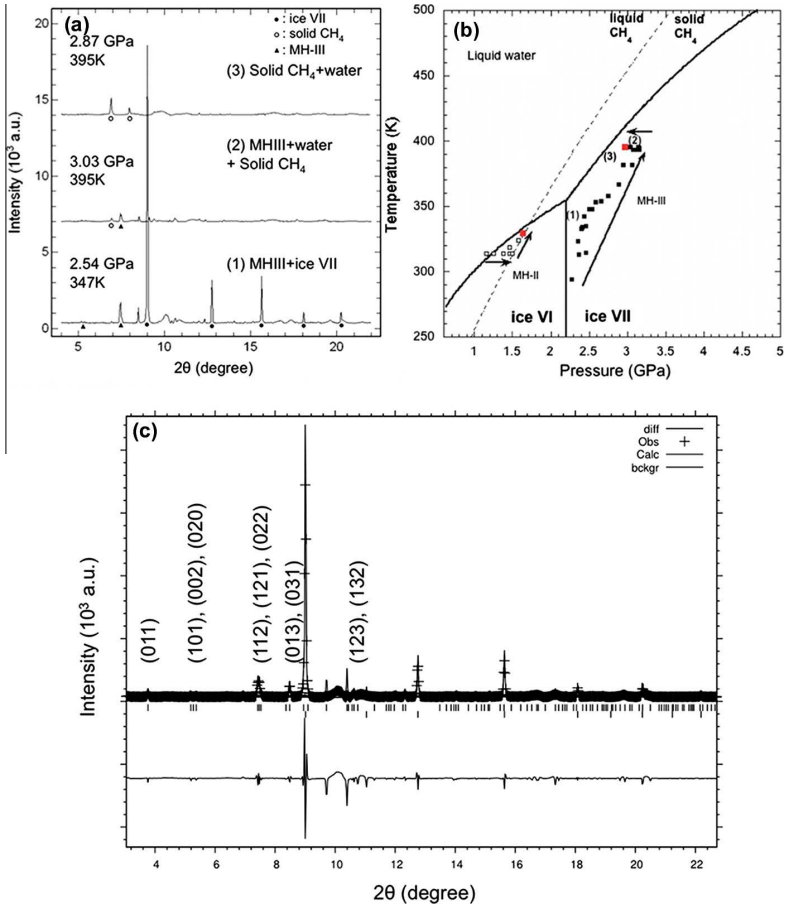



**Fig. 3.** (a) X-ray spectra for MH-III before and during dissociation for Sample 5. Ice VII is shown by filled circles, solid $CH_4$ by opened circles and MH-III by filled triangles. Only the predominant peaks are marked. (b) Pressure and temperature paths during the X-ray experiments. (c) X-ray spectrum at 2.54 GPa and 347 K with typical diffraction peaks for MH-III. With increasing pressure, ice VI transforms into ice VII. With increasing temperature, ice melts, MH-III crystals remain stable (in presence of solid methane) and then dissociate progressively into pure solid methane. The big peak around 9 degrees corresponds to ice VII. (1) $P$ = 2.54 GPa, MH-III (*Imma*): $a$ = 4.8040 (0.0005), $b$ = 7.9770 (0.0008), $c$ = 8.1198 (0.0015) Å, ice VII (*Pn-3m*): $a$ = 3.3652 (0.0001) Å; (2) $P$ = 3.03 GPa, MH-III: $a$ = 4.7880 (0.0008), $b$ = 7.9249 (0.0010), $c$ = 8.0975 (0.0012) Å, solid methane (*Fm-3m*): $a$ = 5.3605 (0.0004) Å; (3) $P$ = 2.87 GPa, solid methane: (*Fm-3m*), $a$ = 5.3801 (0.0006) Å.

well-grown crystals of MH-I (sI), the pressure was first increased to 400–700 MPa and the temperature to about 300–310 K. At this temperature, crystals of sI methane hydrates coexist with liquid water and grow very easily. The temperature was also further increased in a few cases to determine the dissociation point. The dissociation points were obtained visually when the MH-I crystals started melting slowly and bubbles of methane appeared in the liquid water. The dissociation points obtained in the pressure domain of MH-I are in good agreement with those of Dyadin et al. (1997) (see Fig. 4).

Once MH-I well-grown crystals formed, pressure was progressively increased to transform MH-I into MH-II around 0.9 GPa and then into MH-III around 1.9 GPa, in agreement with previous studies (Loveday et al., 2001a; Shimizu et al., 2002). In addition, similarly to Hirai et al. (2000), we observed that any brutal increase of pressure around 1.5–2 GPa results in the transformation of MH-II into fine-grained polycrystalline aggregates of solid methane and ice VI or VII. To successively transform MH-II into MH-III, pressure needs to be increased progressively (typically 50 MPa/min in our experiments). To ensure that the pressure-induced transformation was complete, Raman spectra were systematically acquired. Crystals of MHs were used to investigate the dissociation temperature in the pressure range from 0 to 5 GPa. The dissociation points were determined by increasing the temperature by successive increments of typically 5–10 K. The dissociation point was determined by monitoring any change of Raman and/or X-ray diffraction signatures of the MHs crystals. To precisely determine the structural changes with increasing pressure and temperature, we also acquired Raman spectra of pure methane in the range 1.40–4.63 GPa and 298–445 K. Pure methane is fluid below 1.59 GPa and solid (phase I) above (Hazen et al., 1980; Hirai et al., 2008b). Raman spectra of methane hydrates are presented in the 0.15–4.08 GPa and 275–474 K ranges.

## 3. Experimental results

### 3.1. Raman signatures of methane hydrates and solid methane above 2 GPa

Fig. 1 displays MHs crystals and associated Raman spectra in the domain of the C–H symmetric stretching mode ($\nu_1$ mode) for

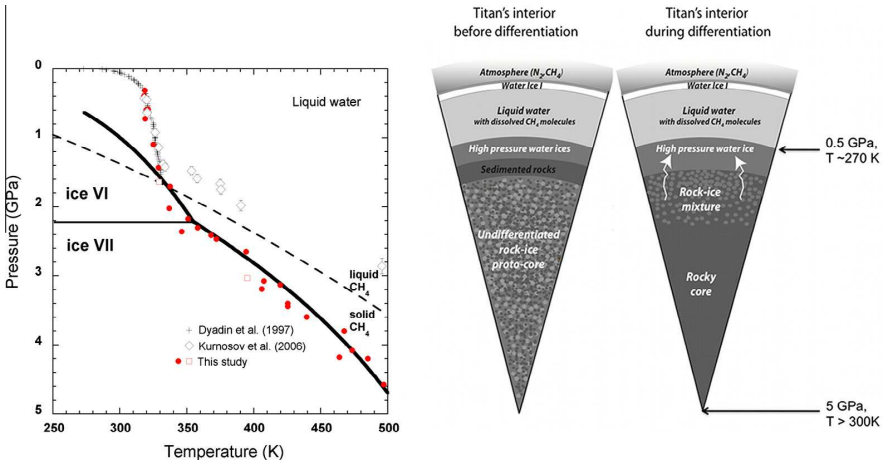



**Fig. 4.** Phase diagram of the methane hydrates and proposed model for Titan's interior before and during differentiation (after Tobie et al. (2012)). Grey crosses represent the low pressure data of dissociation of methane hydrates to 1.5 GPa (Dyadin et al., 1997). Stability fields of water ices VI and VII are plotted with the data of IAPWS 1995. The black dashed stability curve of pure methane is a Simon-Glatzel curve fitting from experimental data (Abramson, 2011). Red rounds present observed dissociations with Raman spectroscopy. Red squares present observed dissociations with X-rays. Black diamonds present dissociations at high temperature of methane hydrates in a water-ammonia-methane medium (Kurnosov et al., 2006). Depending on the thermal state of the interior of Titan, methane hydrates could destabilize and form pure methane and ices and be re-clathrated under the liquid ocean (high temperatures) or stay stable as MH-III in the deep interior (low temperature). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

MH-I (sI) (at 0.68 GPa), MH-II (at 1.75 GPa) and MH-III (at 2.97 and 3.79 GPa) and for fluid/solid methane at comparable pressures and temperatures (data reported in Table 1). At 0.68 GPa, the MH sI crystal coexists with liquid water, while at higher pressure MH-II and MH-III crystals coexist with water ices VI and VII, respectively.

In agreement with previous studies (Hirai et al., 2001; Shimizu et al., 2002; Kumazaki et al., 2004), at pressures between 0.1 and 1.10 GPa and between 1.40 and 1.98 GPa, the Raman spectra of MHs are characterized by a double peak signature, which differs significantly from that of solid methane. The frequency shifts of the symmetric C–H stretching vibration increase with pressure for both cages. This comes from the compression of the host cage which results in a volume reduction around the $CH_4$ molecule and thus in the shortening of the C–H bond. The frequency shift increases more for the small cage, so that the difference in shift amplitude between the two peaks increases with increasing pressure.

For the set of experiments shown in Fig. 1, at about 0.9 GPa, liquid water crystallizes into water ice VI, and MH-I (sI) (Fig. 1a) transforms into MH-II, in agreement with Loveday et al. (2001b) and Shimizu et al. (2002). MH-II phase is characterized by a double peak Raman signature (Fig. 1b). At 1.90 GPa, MH-II transforms into MH-III. On the contrary to the two previous MHs at lower pressure, a single peak characterizes the spectral contribution of methane for the MH-III phase. This is due to the fact that there is only one symmetry-inequivalent methane molecule in the asymmetric unit of MH-III (Hirai et al., 2001; Loveday et al., 2001c). As illustrated in Figs. 1c and 1d, the symmetric C–H stretching mode peaks of MH-III and solid methane have similar shapes. However, the wavenumber shift of MH-III (around 2960 $cm^{-1}$ at 3.79 GPa) is about 10 $cm^{-1}$ above that of solid methane (2950 $cm^{-1}$ at 3.5 GPa). This is in agreement with the study of Hirai et al. (2001), in which a wavenumber of 2960 $cm^{-1}$ is reported at 3.7 GPa for MH-III. This observation confirms that MH-II was successfully converted into MH-III (Hirai et al., 2001).

Fig. 2 presents all the Raman shifts of the symmetric C–H stretching bond ($\nu_1$) of stable methane hydrates (blue filled circles), solid methane (black squares, ambient temperature; grey squares, high temperature, 334–445 K), and methane hydrates at dissociation point (red) as a function of pressure. For $P > 1.6$ GPa, the Raman shifts of solid methane (black and grey squares) vary linearly with pressure and are in good agreement with the data previously reported by Hebert et al. (1987). However, the Raman shifts reported by Wu et al. (1995) for solid methane at $P < 5$ GPa are about 10 $cm^{-1}$ higher than those reported by Hebert et al. (1987) and in this study. Below 1.9 GPa, both shift values associated with the double Raman peaks increase almost linearly as a function of pressure, with changes at 0.9 GPa corresponding to the MH-I/MH-II transition. Above 1.9 GPa, the MH-III Raman shift also follows a linear trend, but less steep than the one of solid methane. At 2.0 and 3.8 GPa, we measured Raman shifts for the MH-III of 2945 and 2960 $cm^{-1}$, values consistent with those of 2942 and 2960 $cm^{-1}$ reported by Hirai et al. (2001) at similar pressures (Fig. 2). Our results are, however, not in agreement with the values published by Kumazaki et al. (2004) and Shimizu et al. (2002). The Raman shifts reported by these authors are rather consistent with Raman shifts of solid methane, suggesting that the transformation from MH-II to MH-III was not complete in their experiments. The clear shift differences that we observed in our experiments between MH-III and solid methane clearly discriminate the hydrate phase from a mixture of methane and water ices.

### 3.2. X-ray diffraction patterns of methane hydrates above 2 GPa

Fig. 3 shows observed XRD patterns with changes in pressure and temperature. X-rays permit us to accurately confirm the presence of methane hydrates, and particularly MH-III. The X-ray patterns show the presence of MH-III and are clearly different from those of a mixture of methane and water ices. The characteristic double peak of MH-III around $2\theta = 7.5°$ is used to confirm its presence (see Fig. 3a). All peaks were refined with the EXPGUI-GSAS package with Le Bail refinement.

On Fig. 3a, XRD patterns are presented before and after dissociation when the temperature is increased (Loveday et al., 2001c). At 2.54 GPa, MH-III is present and surrounded by water ice VII. Ice VII patterns have also been refined ($a = 3.3652$ (0.0001) Å) and are in

agreement with results of Fei et al. (1993). At 2.54 GPa, lattice parameters of MH-III are $a = 4.8040$ (0.0005), $b = 7.9770$ (0.0008), $c = 8.1198$ (0.0015) Å. The MH-III structure is an orthorhombic filled ice structure (*Imma* space group) with typical diffraction peaks (e.g. 011, 110, 002, 121 and 112 (Hirai et al., 2003), see Fig. 3a). When temperature is increased, water ice VII melts and MH-III remains stable in liquid water. At 3.03 GPa and 395 K, MH-III presents lattice parameters of $a = 4.7880$ (0.0008), $b = 7.9249$ (0.0010), $c = 8.0975$ (0.0012) Å. The values of MH-III lattice parameters and their decrease are in agreement with the study of Hirai et al. (2001) and Loveday et al. (2001c).

### 3.3. Dissociation of MHs crystals at high pressure and high temperature

As illustrated in Figs. 2 and 3, we can determine accurately when crystals of methane hydrates begin to dissociate with increasing temperature (Raman/Nantes experiments) or decreasing pressure (XRD/ESRF) by using the difference in Raman shifts between MH-III and solid methane (changes in the $\nu_1$ mode of $CH_4$) and the change in X-ray patterns. All red symbols in Fig. 2 correspond to crystals initially identified as MH-III from their Raman signature and for which we observed rapid changes of the Raman signature at a given temperature. When such a change occurs, the crystals rapidly display a signature similar to that of solid methane at high temperature. We interpret this change as the signature of MH-III dissociation. When approaching the dissociation point, we also observed a rapid rearrangement of the MH crystals, as indicated by the appearance of brown spots and patches in the crystals. By tracking the change in the Raman shift ($\nu_1$ mode of $CH_4$) and the visual evolution of the sample, we observed that the temperature at which dissociation occurs is near or slightly below (5–10 K) the melting curve of water ices VI and VII in the pure water system (Fig. 4). Note that the melting curves of water ices in Fig. 4 are those of the pure water system. It may be expected that the presence of methane in the water-rich liquid phase up to a few percent (e.g. Duan and Mao (2006)) could lower these melting curves of several Kelvin.

The two additional experiments with X-ray diffraction measurements confirmed that MH-II and MH-III dissociate at temperatures close to the melting curves of water ice VI and VII in the pure water system, respectively. As we used an automatic pressure driver, pressure controls were more accurate for these two experiments than for the Raman experiments, which permitted a better observation of the melting/dissociation process. For the first experiment (Fig. 3b, in ice VII) with MH-III, the temperature was increased by small increments of 5 K from ambient temperature to 395 K during 14 h, resulting in a progressive increase of pressure (Fig. 3b). Then, the membrane pressure was slowly decreased. For this experiment, we first observed the melting of ice VII at 3.03 GPa and 395 K. The melting of ice VII occurred a few degrees below the expected temperature in the pure water system, presumably due to the effect of dissolved methane. Simultaneously to ice VII melting, we observed the migration of the MH-III crystals to the upper part of the cell (its central axis being oriented horizontally). This observation confirmed that the density of MH-III is lower than that of liquid water at these P-T conditions. After complete melting of water ice VII, we observed small MH-III crystals coexisting with liquid water. Over a few minutes, the MH-III crystals dissociated into liquid water and methane ice, identified from XRD patterns and Raman shifts (Fig. 3a). The observation of this methane-rich phase implies the saturation in methane of the water-rich liquid, which in turn ensures that the MH-III dissociation was not due to under-saturated conditions. A similar experiment was also conducted with MH-II crystals (in ice VI Fig. 3b). Here again, the dissociation was observed near the melting point of water ice VI in the pure water system.

As illustrated in Fig. 4, our results are in very good agreement with available data up to 1.5 GPa (Dyadin et al. (1997). Above 1.5 GPa, we observed dissociation near the melting curves of ices (VI/VII), which seems to contradict the results of Kurnosov et al. (2006), but those were obtained in the methane-ammonia-water system. As an example, they reported a dissociation temperature close to 398 K near 2 GPa, while we observed this dissociation point near 340 K (see black diamonds in Fig. 4). Kurnosov et al. (2006) observed MH-III crystals coexisting with liquid methane before dissociation occurred, whereas in our experiments the MH-III dissociated near the melting curve of water ice in the pure water system. The study of Kurnosov et al. (2006) was performed with samples containing a large fraction of ammonia (15 wt%) in addition to methane and water, which may explain this discrepancy. Recent experiments by Shin et al. (2012) indicate that at low pressure, ammonia and methane can form clathrate hydrates that are more stable than pure methane clathrate hydrates and ammonia hydrates. Although the pressure range considered here is different, this result indicates that the ammonia–methane–water system is very complex and that the data from Kurnosov et al. (2006) should probably not be confronted to the results obtained in the binary system. Another explanation might be that they worked on the methane-rich side of the phase diagram whereas we worked on the water-rich side. Additional experiments on the methane-rich side of the phase diagram with no ammonia may help to confirm this hypothesis but are out of the scope of the present work.

## 4. Discussion

Our experimental results show that, at pressure above 1.5 GPa, MHs dissociate into solid methane and liquid water/high-pressure water ices at temperature as low as 10 K below the melting temperatures of ices VI/VII in the pure water system. In several experiments, we observed the changes in Raman signatures before the melting point was reached, indicating that the MH crystals were dissociating into solid methane and high-pressure water ice. The dissociation points of methane hydrates that were obtained at pressure up to 5 GPa have important consequences for the storage and transport of methane in ice-rich interiors of giant moons of Jupiter and Saturn, especially on Titan (Loveday et al., 2001b; Choukroun et al., 2010) and possibly on ice-rich exoplanets (Levi et al., 2013). Accretion models suggest that Titan had a primordial core made of a mixture of water ices and hydrous silicates, and a small fraction of hydrates and organics (Castillo-Rogez and Lunine, 2010; Fortes, 2012; Iess et al., 2012; Tobie et al., 2012). Methane may have been present in this proto-core if Titan accreted methane-rich building blocks (e.g. (Lunine and Stevenson, 1987; Mousis et al., 2002)) or if it was produced from $CO_2$ by serpentinization processes through interactions between aqueous fluids and rocks (Atreya et al., 2006; Fortes, 2012). Our experimental results show that methane will be in the form of methane hydrate at the typical pressure range of the proto-core (1.5–5 GPa) (Loveday et al., 2001b; Tobie et al., 2006), as long as the temperature is lower than the melting point of ice VII.

As a consequence, the extraction rate of methane from the deep interior to the surface and the atmosphere of Titan is expected to be strongly dependent of the evolution of the internal temperature during the post-accretional warming of the proto-core. As long as the temperature is below the melting point of water ice at all depths, methane hydrate and/or solid methane would be transferred slowly by solid-state convection (Nagel et al., 2004). Once the melting point is reached methane hydrates should dissociate into solid methane, and a significant fraction of methane should

dissolve in the liquid phase, as suggested by our results. Methane, in this case, would be efficiently transported in a dissolved form in aqueous fluids percolating upward to the overlying ocean. In the solid-state scenario the atmospheric methane renewing would be limited by the vigor of convection whereas in the melted scenario, massive release of methane and accumulation in the internal ocean and crust may occur during the first billion years (Tobie et al., 2006).

The amount of gas exchanged between the core and the surface therefore strongly depends on the thermal structure of the high-pressure layers. Future modeling works are needed to determine what is the most likely thermal structure of the high-pressure layers and what is the competition between heat and mass transfer by percolating fluids and solid-state convection. These fundamental issues are not only important for Titan but also for any ice-rich exoplanet where gas exchanges between their rocky core and their surface through their massive water ice envelopes may control their atmospheric composition (Levi et al., 2013).

## 5. Conclusion

This study gives for the first time the temperatures of dissociation of methane hydrates at high pressure using Raman and X-ray analyses. We show that, at pressures above 1.5 GPa, MHs dissociate into solid methane and liquid water/high-pressure water ices at a temperature as low as 10 K below the melting temperature of water ice in the pure water system. The dissociation points of methane hydrates that were obtained at pressure up to 5 GPa have important consequences for the storage and transport of methane in ice-rich interiors of giant moons of Jupiter and Saturn, especially on Titan. These data are very important to understand the formation and to model the differentiation of icy bodies in the primordial stages of the Solar System. Acquisition of dissociation points at higher pressures will be useful to constrain the stability field of MHs in water-rich planets.

The presence of other compounds such as ammonia or methanol (Choukroun et al., 2010) or other gases like $CO_2$ or $H_2S$ may also significantly affect the stability of clathrates at high pressures. In particular, ammonia or methanol can be enclathrated and even promote the clathration of species such as methane (Shin et al., 2013). The present investigation on the methane-water binary system at high pressure is a first step. The effect of other compounds needs to be addressed by future experimental investigations.

## Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Community's 7th Framework Programme (FP7/2007-2013 Grant Agreement no. 259285). We thank the PRES-UNAM and the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES agency) for their support. Two anonymous referees are thanked for their constructive reviews that helped greatly improve the manuscript.

## References

Abramson, E.H., 2011. Melting curves of argon and methane. High Press. Res. 31 (4), 549–554.
Archer, D., Buffett, B., Brovkin, V., 2009. Ocean methane hydrates as a slow tipping point in the global carbon cycle. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 106 (49), 20596–20601.
Atreya, S.K., Adams, E.Y., Niemann, H.B., Demick-Montelara, J.E., Owen, T.C., Fulchignoni, M., Ferri, F., Wilson, E.H., 2006. Titan's methane cycle. Planetary Space Sci. 54 (12), 1177–1187.
Castillo-Rogez, J.C., Lunine, J.I., 2010. Evolution of Titan's rocky core constrained by Cassini observations. Geophys. Res. Lett. 37 (20), 1–5. http://dx.doi.org/10.1029/2010GL044398.
Chervin, J.C., Canny, B., Mancinelli, M., 2001. Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells. High Press. Res. 21 (6), 305–314.
Chou, I.M., Sharma, A., Burruss, R.C., Shu, J.F., Mao, H.K., Hemley, R.J., Goncharov, A.F., Stern, L.A., Kirby, S.H., 2000. Transformations in methane hydrates. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 97 (25), 13484–13487.
Chou, I.M., Sharma, A., Burruss, R.C., Hemley, R.J., Goncharov, A.F., Stern, L.A., Kirby, S.H., 2001. Diamond-anvil cell observations of a new methane hydrate phase in the 100-mpa pressure range. J. Phys. Chem. A 105 (19), 4664–4668.
Choukroun, M., Grasset, O., 2007. Thermodynamic model for water and high-pressure ices up to 2.2 GPa and down to the metastable domain. J. Chem. Phys. 127 (12), 124506–124511.
Choukroun, M., Grasset, O., Tobie, G., Sotin, C., 2010. Stability of methane clathrate hydrates under pressure: influence on outgassing processes of methane on Titan. Icarus 205 (2), 581–593.
Choukroun, M., Kieffer, S., Lu, X., Tobie, G., 2013. Clathrate Hydrates: Implications for Exchange Processes in the Outer Solar System, The Science of Solar System Ices. Astrophysics and Space Science Library. Springer, New York, pp. 409–454..
Duan, Z., Mao, S., 2006. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar. Geochim. Cosmochimica Acta 70 (13), 3369–3386.
Dyadin, Y.A., Aladko, E.Y., Larionov, E.G., 1997. Decomposition of methane hydrates up to 15 kbar. Mendeleev Commun. 7 (1), 34–35.
Fei, Y., Mao, H.-K., Hemley, R.J., 1993. Thermal expansivity, bulk modulus, and melting curve of H[sub 2]O–ice VII to 20 GPa. J. Chem. Phys. 99 (7), 5369–5373.
Fortes, A.D., 2012. Titan's internal structure and the evolutionary consequences. Planetary Space Sci. 60 (1), 10–17.
Fortes, A.D., Choukroun, M., 2010. Phase behaviour of ices and hydrates. Space Sci. Rev. 153 (1–4), 185–218.
Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N., Hausermann, D., 1996. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. High Press. Res. 14 (4–6), 235–248.
Hazen, R.M., Mao, H.K., Finger, L.W., Bell, P.M., 1980. Structure and compression of crystalline methane at high pressure and room temperature. Appl. Phys. Lett. 37 (3), 288–289.
Hebert, P., Polian, A., Loubeyre, P., Le Toullec, R., 1987. Optical studies of methane under high pressure. Phys. Rev. B 36 (17), 9196–9201.
Hirai, H., Kondo, T., Hasegawa, M., Yagi, T., Yamamoto, Y., Komai, T., Nagashima, K., Sakashita, M., Fujihisa, H., Aoki, K., 2000. Methane hydrate behavior under high pressure. J. Phys. Chem. B 104 (7), 1429–1433.
Hirai, H., Uchihara, Y., Fujihisa, H., Sakashita, M., Katoh, E., Aoki, K., Nagashima, K., Yamamoto, Y., Yagi, T., 2001. High-pressure structures of methane hydrate observed up to 8 GPa at room temperature. J. Chem. Phys. 115 (15), 7066–7070.
Hirai, H., Tanaka, T., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T., 2003. Retention of filled ice structure of methane hydrate up to 42 GPa. Phys. Rev. B 68 (17).
Hirai, H., Tanaka, T., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T., 2004. Structural changes in gas hydrates and existence of a filled ice structure of methane hydrate above 40 GPa. J. Phys. Chem. Solids 65 (8–9), 1555–1559.
Hirai, H., Konagai, K., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T., 2008a. Phase changes of solid methane under high pressure up to 86 GPa at room temperature. Chem. Phys. Lett. 454 (4–6), 212–217.
Hirai, H., Konagai, K., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T., 2008b. Solid methane behaviours under high pressure at room temperature. In: Angilella, G.G.N., Pucci, R., Siringo, F., Joint 21st Airapt and 45th Ehprg International Conference on High Pressure Science and Technology. J. Phys. Conference Series.
Huo, Z., Hester, K., Sloan, E.D., Miller, K.T., 2003. Methane hydrate nonstoichiometry and phase diagram. AIChE J. 49 (5), 1300–1306.
Iess, L., Jacobson, R.A., Ducci, M., Stevenson, D.J., Lunine, J.I., Armstrong, J.W., Asmar, S.W., Racioppa, P., Rappaport, N.J., Tortora, P., 2012. The Tides of Titan. Science 337 (6093), 457–459.
Kumazaki, T., Kito, Y., Sasaki, S., Kume, T., Shimizu, H., 2004. Single-crystal growth of the high-pressure phase II of methane hydrate and its Raman scattering study. Chem. Phys. Lett. 388 (1–3), 18–22.
Kurnosov, A., Dubrovinsky, L., Kuznetsov, A., Dmitriev, V., 2006. High-pressure/high-temperature behavior of the methane–ammonia–water system up to 3 GPa. Z. Naturforsch. 61 (12), 1573–1576.
Kvenvolden, K.A., 1988. Methane hydrates and global climate. Global Biogeochem. Cycles 2 (3), 221–229.
Larson, A.C., Von Dreele, R.B., 1994. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory, Los Alamos.
Letoullec, R., Pinceaux, J.P., Loubeyre, P., 1988. The membrane diamond anvil cell: a new device for generating continuous pressure and temperature variations. High Press. Res. 1 (1), 77–90.
Levi, A., Sasselov, D., Podolak, M., 2013. Volatile transport inside super-earths by entrapment in the water-ice matrix. Astrophys. J. 769 (1), 29.
Loveday, J.S., 2004. Neutron diffraction studies of ices and ice mixtures. High Press. Crystallogr. 140, 69–80.
Loveday, J.S., Nelmes, R.J., 2003. High-pressure neutron diffraction and models of Titan. High Press. Res. 23 (1–2), 41–47.
Loveday, J.S., Nelmes, R.J., Guthrie, M., 2001a. High-pressure transitions in methane hydrate. Chem. Phys. Lett. 350 (5–6), 459–465.
Loveday, J.S., Nelmes, R.J., Guthrie, M., Belmonte, S.A., Allan, D.R., Klug, D.D., Tse, J.S., Handa, Y.P., 2001b. Stable methane hydrate above 2 GPa and the source of Titan's atmospheric methane. Nature 410 (6829), 661–663.

Loveday, J.S., Nelmes, R.J., Guthrie, M., Klug, D.D., Tse, J.S., 2001c. Transition from cage clathrate to filled ice. The structure of methane hydrate III. Phys. Rev. Lett. 87 (21).
Lunine, J.I., Stevenson, D.J., 1985. Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high-pressures with application to the outer solar-system. Astrophys. J. Suppl. Series 58 (3), 493–531.
Lunine, J.I., Stevenson, D.J., 1987. Clathrate and ammonia hydrates at high pressure: application to the origin of methane on Titan. Icarus 70 (1), 61–77.
MacDonald, G., 1990. Role of methane clathrates in past and future climates. Climatic Change 16 (3), 247–281.
Machida, S., Hirai, H., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T., 2006. A new high-pressure structure of methane hydrate surviving to 86 GPa and its implications for the interiors of giant icy planets. Phys. Earth Planetary Interiors 155 (1–2), 170–176.
Machida, S.I., Hirai, H., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T., 2007. Raman spectra of methane hydrate up to 86 GPa. Phys. Chem. Minerals 34 (1), 31–35.
Mao, H.K., Xu, J., Bell, P.M., 1986. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. J. Geophys. Res. 91 (B5), 4673–4676.
Mousis, O., Pargamin, J., Grasset, O., Sotin, C., 2002. Experiments in the $NH_3$–$H_2O$ system in the [0,1 GPa] pressure range – implications for the deep liquid layer of large icy satellites. Geophys. Res. Lett. 29 (24).
Nagel, K., Breuer, D., Spohn, T., 2004. A model for the interior structure, evolution, and differentiation of Callisto. Icarus 169 (2), 402–412.
Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Carignan, G.R., Demick, J.E., Frost, R.L., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D.N., Hunten, D.M., Israel, G., Lunine, J.I., Kasprzak, W.T., Owen, T.C., Paulkovich, M., Raulin, F., Raaen, E., Way, S.H., 2005. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. Nature 438 (7069), 779–784.
Niemann, H.B., Atreya, S.K., Demick, J.E., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D.N., Kasprzak, W.T., Lunine, J.I., Owen, T.C., Raulin, F., 2010. Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. J. Geophys. Res. Planets 115, 1–22. http://dx.doi.org/10.1029/2010JE003659.
Oancea, A., Grasset, O., Le Menn, E., Bollengier, O., Bezacier, L., Le Mouélic, S., Tobie, G., 2012. Laboratory infrared reflection spectrum of carbon dioxide clathrate hydrates for astrophysical remote sensing applications. Icarus 221 (2), 900–910.
Shimizu, H., Kumazaki, T., Kume, T., Sasaki, S., 2002. In situ observations of high-pressure phase transformations in a synthetic methane hydrate. J. Phys. Chem. B 106 (1), 30–33.
Shin, K., Kumar, R., Udachin, K.A., Alavi, S., Ripmeester, J.A., 2012. Ammonia clathrate hydrates as new solid phases for Titan, Enceladus, and other planetary systems. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 109 (37), 14785–14790.
Shin, K., Udachin, K.A., Moudrakovski, I.L., Leek, D.M., Alavi, S., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., 2013. Methanol incorporation in clathrate hydrates and the implications for oil and gas pipeline flow assurance and icy planetary bodies. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 110 (21), 8437–8442.
Sloan, D.E., Koh, C.A., 2007. Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third edition. CRC Press, Taylor and Francis Group, p. 720.
Stern, L.A., Kirby, S.H., Durham, W.B., Circone, S., Waite, W.F., 2003. Laboratory synthesis of pure methane hydrate suitable for measurement of physical properties and decomposition behavior. In: Max, M.D. (Ed.), Natural Gas Hydrate. Coastal Systems and Continental Margins. Springer, Netherlands, pp. 323–348.
Tobie, G., Lunine, J.I., Sotin, C., 2006. Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan. Nature 440 (7080), 61–64.
Tobie, G., Gautier, D., Hersant, F., 2012. Titan's bulk composition constrained by Cassini-Huygens: implication for internal outgassing. Astrophys. J. 752 (2).
Toby, B.H., 2001. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. J. Appl. Crystallogr. 34, 210–213.
Wojdyr, M., 2010. Fityk: a general-purpose peak fitting program. J. Appl. Crystallogr. 43, 1126–1128.
Wu, Y.H., Sasaki, S., Shimizu, H., 1995. High-pressure Raman study of dense methane: CH4 and CD4. J. Raman Spectrosc. 26 (10), 963–967.

# Bibliographie


Adams L. H. (1931) Equilibrium in binary systems under pressure. I. An experimental and thermodynamic investigation of the system, $NaCl - H_2O$, at 25°. *Journal of the American Chemical Society* **53**, 3769-3813.
doi : 10.1021/ja01361a020

Ahn J., Headly M., Wahlen M., Brook E. J., Mayewski P. A. et Taylor K. C. (2008) $CO_2$ diffusion in polar ice: observations from naturally formed $CO_2$ spikes in the Siple Dome (Antarctica) ice core. *Journal of Glaciology* **54**, 685-695.
doi : 10.3189/002214308786570764

Anderson J. D., Lau E. L., Sjogren W. L., Schubert G. et Moore W. B. (1997) Gravitational evidence for an undifferentiated Callisto. *Nature* **387**, 264-266.
doi : 10.1038/387264a0

Anderson J. D., Schubert G., Jacobson R. A., Lau E. L., Moore W. B. et Sjogren W. L. (1998) Distribution of rock, metals, and ices in Callisto. *Science* **280**, 1573-1576.
doi : 10.1126/science.280.5369.1573

Anderson J. D., Jacobson R. A., McElrath T. P., Moore W. B., Schubert G. et Thomas P. C. (1998) Shape, mean radius, gravity field, and interior structure of Callisto. *Icarus* **153**, 157-161.
doi : 10.1006/icar.2001.6664

Angus V. S., Armstrong B. et de Rerrck K. M. (1976) Carbon dioxide - International thermodynamic tables of the fluid state.
doi : 10.1002/cite.330490727

Angus V. S., Armstrong B. et de Reuck K. M. (1978) Methane - International thermodynamic tables of the fluid state.
doi : 10.1002/cite.330510728

Anovitz L. M., Blencoe J. G., Joyce D. B. et Horita J. (1998) Precise measurement of the activity/composition relations of $H_2O - N_2$ and $H_2O - CO_2$ fluids at 500°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 815-82.
doi : 10.1016/S0016-7037(98)00027-1

Aranovich L. Y. et Newton R. C. (1999) Experimental determination of $CO_2 - H_2O$ activity-composition relations at $600 - 1000$°C and $6 - 14$ kbar by reversed decarbonation and dehydration reactions. *American Mineralogist* **84**, 1319-1332.

Bakker R. J., Dubessy J. et Cathelineau M. (1996) Improvements in clathrate modelling: I. The $H_2O - CO_2$ system with various salts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1657-1681.
doi : 10.1016/0016-7037(96)00032-4

Bakker R. J. (1998) Improvements in clathrate modelling II: the $H_2O - CO_2 - CH_4 - N_2 - C_2H_6$ fluid system. *Geological Society, London, Special Publications* **137**, 75-105.
doi : 10.1144/GSL.SP.1998.137.01.06

Baland R.-M. et Van Hoolst T. (2010) Librations of the Galilean satellites: the influence of global internal liquid layers. *Icarus* **209**, 651-664.
doi : 10.1016/j.icarus.2010.04.004

Basri G. et Brown M. E. (2006) Planetesimals to brown dwarfs: what is a planet? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **34**, 193-216.
doi : 10.1146/annurev.earth.34.031405.125058

Barbey P. et Libourel G. (2003) Les relations de phases et leurs applications. Des sciences de la Terre aux matériaux. Éditions Scientifiques GB, Paris.
ISBN : 978-2-8470-3022-8

Barnett J. D., Block S. et Piermarini G. J. (1973) An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments* **44**, 1-9.
doi : 10.1063/1.1685943

Barr A. C., Pappalardo R. T. et Stevenson D. J. (2001) Rise of deep melt into Ganymede's ocean and implications for astrobiology. *Lunar and Planetary Science Conference XXXII*, 1781.

Barth H.-D. et Huisken F. (1990) Investigation of librational motions in gas-phase $CO_2$ clusters by coherent Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **169**, 198-203.
doi : 10.1016/0009-2614(90)85187-H

Bassett W. A. (2009) Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Research* **29**, 163-186.
doi : 10.1080/08957950802597239

Béghin C., Sotin C. et Hamelin M. (2010) Titan's native ocean revealed beneath some 45 km of ice by a Schumann-like resonance. *Comptes Rendus Geoscience* **342**, 425-433.
doi : 10.1016/j.crte.2010.03.003

Béghin C., Randriamboarison O., Hamelin M., Karkoschka E., Sotin C., Whitten R. C., Berthelier J.-J., Grard R. et Simões F. (2012) Analytic theory of Titan's Schumann resonance: constraints on ionospheric conductivity and buried water ocean. *Icarus* **218**, 1028-1042.
doi : 10.1016/j.icarus.2012.02.005

Běhounková M., Tobie G., Choblet G. et Čadek O. (2012) Tidally-induced melting events as the origin of south-pole activity on Enceladus. *Icarus* **219**, 655-664.
doi : 10.1016/j.icarus.2012.03.024

Bell P. M., Xu J.-A. et Mao H. K. (1986) Static compression of gold and copper and calibration of the ruby pressure scale to pressures to 1.8 megabars (static.RNO). Dans *Shock Waves in Condensed Matter* (ed. Y. M. Gupta). Springer, New York, NY, pp. 125-130.
doi : 10.1007/978-1-4613-2207-8_13
ISBN : 978-1-4612-9296-8 ; 978-1-4613-2207-8

Bellino G. (2012) Structure et évolution thermo-chimique du système Pluton − Charon et de Triton. Thèse de master, Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes, Université de Nantes.

Belonoshko A. et Saxena S. K. (1991) A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids: II. $CO_2$, $CH_4$, CO, $O_2$, and $H_2$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3191-3208.
doi : 10.1016/0016-7037(91)90483-L

Bergeron S., Macchi A. et Servio P. (2007) Theoretical temperature dependency of gas hydrate former solubility under hydrate − liquid water equilibrium. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **39**, 737-741.
doi : 10.1016/j.jct.2006.10.014

Bergeron S., Beltrán J. G., Macchi A. et Servio P. (2010) Theoretical pressure dependency of carbon dioxide solubility under hydrate − liquid water equilibrium. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **88**, 307-311.
doi : 10.1002/cjce.20279

Bezacier L., Le Menn E., Grasset O., Bollengier O., Oancea A., Mezouar M. et Tobie G. (2014) Experimental investigation of methane hydrates dissociation up to 5 GPa: implications for Titan's interior. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **229**, 144-152.
doi : 10.1016/j.pepi.2014.02.001

Bland M. T., Showman A. P. et Tobie G. (2009) The orbital-thermal evolution and global expansion of Ganymede. *Icarus* **200**, 207-221.
doi : 10.1016/j.icarus.2008.11.016

Blencoe J. G., Seitz J. C. et Anovitz L. M. (1999) The $CO_2 - H_2O$ system. II. Calculated thermodynamic mixing properties for 400°C, 0−400 MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2393-2408.
doi : 10.1016/S0016-7037(98)00296-8

Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Mumma M. J. et Weaver H. A. (2004) The composition of cometary volatiles. Dans *Comets II* (eds. M. C. Festou, H. U. Keller et H. A. Weaver). University of Arizona Press, Tucson, AZ, pp. 391-423.

Bollengier O., Choukroun M., Grasset O., Le Menn E., Bellino G., Morizet Y., Bezacier L., Oancea A., Taffin C. et Tobie G. (2013) Phase equilibria in the $H_2O - CO_2$ system between $250 - 330$ K and $0 - 1.7$ GPa: stability of the $CO_2$ hydrates and $H_2O$-ice VI at $CO_2$ saturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **119**, 322-339.
doi : 10.1016/j.gca.2013.06.006

Boone S. et Nicol M. F. (1991) Ammonia-water mixtures at high pressures - melting curves of ammonia dihydrate and ammonia monohydrate and a revised high-pressure phase diagram for the water-rich region. *Proceedings of the Lunar and Planetary Science Conference* **21**, 603-610.

Bouvier A. et Wadhwa M. (2010) The age of the solar system redefined by the oldest $Pb - Pb$ age of a meteoritic inclusion. *Nature Geoscience* **3**, 637-641.
doi : 10.1038/ngeo941

Bradley D. J. et Pitzer K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1 kbar. *The Journal of Physical Chemistry* **83**, 1599-1603.
doi : 10.1021/j100475a009

Brilliantov N. V., Schmidt J. et Spahn F. (2008) Geysers of Enceladus: quantitative analysis of qualitative models. *Planetary and Space Science* **56**, 1596-1606.
doi : 10.1016/j.pss.2008.06.007

Bridgman P. W. (1912) Water, in the liquid and five solid forms, under pressure. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* **47**, 441-558.

Bridgman P. W. (1914a) Change of phase under pressure. I. The phase diagram of eleven substances with especial reference to the melting curve. *Physical Review* **3**, 126-141.
doi : 10.1103/PhysRev.3.126

Bridgman P. W. (1914b) Change of phase under pressure. I. The phase diagram of eleven substances with especial reference to the melting curve. *Physical Review* **3**, 153-203.
doi : 10.1103/PhysRev.3.153

Brown R. H., Clark R. N., Buratti B. J., Cruikshank D. P., Barnes J. W., Mastrapa R. M., Bauer J., Newman S., Momary T., Baines K. H., Bellucci G., Capaccioni F., Cerroni P., Combes M., Coradini A., Drossart P., Formisano V., Jaumann R., Langevin Y., Matson D. L., McCord T. B., Nelson R. M., Nicholson P. D., Sicardy B. et Sotin C. (2006) Composition and physical properties of Enceladus' surface. *Science* **311**, 1425-1428.
doi : 10.1126/science.1121031

Brown M. E. et Hand K. P. (2013) Salts and radiation products on the surface of Europa. *The Astronomical Journal* **145**, 110.
doi : 10.1088/0004-6256/145/4/110

Bruusgaard H. et Servio P. (2011) Prediction of methane and carbon dioxide solubilities for the $CH_4 + CO_2 + H_2O$ system under hydrate − liquid − vapor equilibrium. *Fluid Phase Equilibria* **305**, 97-100.
doi : 10.1016/j.fluid.2011.02.025

Carrier, H. (1996) Contribution à l'étude thermodynamique de solutions d'électrolytes sous haute pression, haute température. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Carroll J. J. et Mather A. E. (1992) The system carbon dioxide − water and the Krichevsky-Kasarnovsky equation. *Journal of Solution Chemistry* **21**, 607-621.
doi : 10.1007/BF00650756

Cassen P., Reynolds R. T. et Peale S. J. (1979) Is there liquide water on Europa? *Geophysical Research Letters* **6**, 731-734.
doi : 10.1029/GL006i009p00731

Castillo-Rogez J. C. et McCord T. B. (2010) Ceres' evolution and present state constrained by shape data. *Icarus* **205**, 443-459.
doi : 10.1016/j.icarus.2009.04.008

Chapoy A., Mohammadi A. H., Chareton A., Tohidi B. et Richon D. (2004) Measurement and modeling of gas solubility and literature review of the properties for the carbon dioxide − water system. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43**, 1794-1802.
doi : 10.1021/ie034232t

Chen C.-T., Emmet R. T. et Millero F. J. (1977) The apparent molal volumes of aqueous solutions of NaCl, KCl, $MgCl_2$, $Na_2SO_4$, and $MgSO_4$ from 0 to 1000 bars at 0, 25, and 50°C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **22**, 201-207.
doi : 10.1021/je60073a007

Chervon J. C. (2012) Un peu d'histoire dans les laboratoires français sur les cellules à enclumes de diamant, de saphir et autres avec un soupçon de métrologie. Dans *Hautes Pressions : les Nouveaux Enjeux* (ed. G. Lelièvre). Publications Mission Ressources et Compétences Technologiques, Meudon, pp. 197-254.
ISBN : 978-2-918701-10-1

Chou I.-M. et Seal R. R. (2007) Magnesium and calcium sulfate stabilities and the water budget of Mars. *Journal of Geophysical Research* **112**, E11004.
doi : 10.1029/2007JE002898

Choukroun M. (2007) Étude expérimentale et thermodynamique des hydrates sous pression : applications à Titan. Thèse de doctorat, Université de Nantes.

Choukroun M. et Grasset O. (2007) Thermodynamic model for water and high-pressure ices up to 2.2 GPa and down to the metastable domain. *The Journal of Chemical Physics* **127**, 124506.
doi : 10.1063/1.2768957

Choukroun M., Morizet Y. et Grasset O. (2007) Raman study of methane clathrate hydrates under pressure: new evidence for the metastability of structure II. *Journal of Raman Spectroscopy* **38**, 440-451.
doi : 10.1002/jrs.1665

Choukroun M. et Grasset O. (2010) Thermodynamic data and modeling of the water and ammonia – water phase diagrams up to 2.2 GPa for planetary geophysics. *The Journal of Chemical Physics* **133**, 144502.
doi : 10.1063/1.3487520

Choukroun M., Grasset O., Tobie G. et Sotin C. (2010) Stability of methane clathrate hydrates under pressure: influence on outgassing processes of methane on Titan. *Icarus* **205**, 581-593.
doi : 10.1016/j.icarus.2009.08.011

Choukroun M. et Sotin C. (2012) Is Titan's shape caused by its meteorology and carbon cycle? *Geophysical Research Letters* **39**, L04201.
doi : 10.1029/2011GL050747

Choukroun M., Kieffer S. W., Lu X. et Tobie G. (2013) Clathrate hydrates: implications for exchange processes in the outer solar system. Dans *The Science of Solar System Ices* (eds. M. S. Gudipati et J. Castillo-Rogez). Springer, New York, NY, pp. 409-454.

Circone S., Stern L. A., Kirby S. H., Durham W. B., Chakoumakos B. C., Rawn C. J., Rondinone A. J. et Ishii Y. (2003) $CO_2$ hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I $CH_4$ hydrate. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 5529-5539.
doi : 10.1021/jp027391j

Coradini A., Magni G. et Turrini D. (2010) From gas to satellitesimals: disk formation and evolution. *Space Science Reviews* **153**, 411-429.
doi : 10.1007/s11214-009-9611-9

Cordier D., Mousis O., Lunine J. I., Lawas P. et Vuitton V. (2009) An estimate of the chemical composition of Titan's lakes. *The Astrophysical Journal Letters* **707**, L128-L131.
doi : 10.1088/0004-637X/707/2/L128

Corliss J. B., Dymond J., Gordon L. I., Edmond J. M., von Herzen R. P., Ballard R. D., Green K., Williams D., Bainbridge A., Crane K. et van Andel T. H. (1979) Submarine thermal springs on the Galápagos Rift. *Science* **203**, 1073-1083.
doi : 10.1126/science.203.4385.1073

Corradini D., Rovere M et Gallo P. (2011) Structural properties of high and low density water in a supercooled aqueous solution of salts. *The Journal of Physical Chemistry B* **115**, 1461-1468.
doi : 10.1021/jp1101237

Crida A. et Charnoz S. (2012) Formation of regular satellites from ancient massive rings in the Solar System. *Science* **338**, 1196-1199.
doi : 10.1126/science.1226477

Cynn H. C., Boone S., Koumvakalis A., Nicol M. et Stevenson D. J. (1989) Phase diagram for ammonia-water mixtures at high pressures: implications for icy satellites. *Proceedings of the Lunar and Planetary Science Conference* **19**, 433-441.

Dalton J. B. (2010) Spectroscopy of icy moon surface materials. *Space Science Reviews* **153**, 219-247.
doi : 10.1007/s11214-010-9658-7

Dalton J. B., Cruikshank D. P., Stephan K., McCord T. B., Coustenis A., Carlson R. W. et Coradini A. (2010) Chemical composition of icy satellite surfaces. *Space Science Reviews* **153**, 113-154.
doi : 10.1007/s11214-010-9665-8

Daniels W. B. et Ryschkewitsch M. G. (1983) Simple double diaphragm press for diamond anvil cells at low temperatures. *Review of Scientific Instruments* **54**, 115-116.
doi : 10.1063/1.1137223

Dartois E. et Schmitt B. (2009) Carbon dioxide clathrate hydrate FTIR spectrum. Near infrared combination modes for astrophysical remote detection. *Astronomy & Astrophysics* **504**, 869-873.
doi : 10.1051/0004-6361/200911812

Dhima A., de Hemptinne J.-C. et Jose J. (1999) Solubility of hydrocarbons and $CO_2$ mixtures in water under high pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 3144-3161.
doi : 10.1021/ie980768g

Diamond L. W. (2001) Review of the systematics of $CO_2 - H_2O$ fluid inclusions. *Lithos* **55**, 69-99.
doi : 10.1016/S0024-4937(00)00039-6

Diamond L. W. et Akinfiev N. N. (2003) Solubility of $CO_2$ in water from $-1.5$ to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria* **208**, 265-290.
doi : 10.1016/S0378-3812(03)00041-4

Dominé F. et Thibert E. (1996) Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophysical Research Letters* **23**, 3627-3630.
doi : 10.1029/96GL03290

dos Ramos M. C., Blas F. J. et Galindo A. (2007) Phase equilibria, excess properties, and Henry's constants of the water + carbon dioxide binary mixture. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 15924-15934.
doi : 10.1021/jp073716q

Dougherty A. J., Hogenboom D. L. et Kargel J. S. (2007) Volumetric and optical studies of high pressure phases of $MgSO_4 \cdot H_2O$ with applications to Europa. *Lunar and Planetary Science Conference XXXVIII*, 2275.

Driesner T. (2007) The system $H_2O - NaCl$. Part II: correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000˚C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 $X_{NaCl}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 4902-4919.
doi : 10.1016/j.gca.2007.05.026

Driesner T. et Heinrich C. A. (2007) The system $H_2O - NaCl$. Part I: correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000˚C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 $X_{NaCl}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 4880-4901.
doi : 10.1016/j.gca.2006.01.033

Duan Z., Møller N. et Weare J. H. (1992a) An equation of state for the $CH_4 - CO_2 - H_2O$ system: I. Pure systems from 0 to 1000˚C and 0 to 8000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2605-2617.
doi : 10.1016/0016-7037(92)90347-L

Duan Z., Møller N. et Weare J. H. (1992b) An equation of state for the $CH_4 - CO_2 - H_2O$ system: II. Mixtures from 50 to 1000˚C and 0 to 1000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2619-2631.
doi : 10.1016/0016-7037(92)90348-M

Duan Z., Møller N. et Weare J. H. (1992c) Molecular dynamics simulation of $PVT$ properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000 K and 20,000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3839-3845.
doi : 10.1016/0016-7037(92)90175-I

Duan Z., Møller N. et Weare J. H. (1995) Molecular dynamics equation of state for nonpolar geochemical fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1533-1538.
doi : 10.1016/0016-7037(95)00059-9

Duan Z., Møller N. et Weare J. H. (1996) A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture $PVTX$ properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1209-1216.
doi : 10.1016/0016-7037(96)00004-X

Duan Z., Møller N. et Weare J. H. (1996) Accurate prediction of the thermodynamic properties of fluids in the system $H_2O - CO_2 - CH_4 - N_2$ up to 2000 K and 100 kbar from a corresponding states/one fluid equation of state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1069-1075.
doi : 10.1016/S0016-7037(99)00368-3

Duan Z. et Mao S. (2006) A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 3369-3386.
doi : 10.1016/j.gca.2006.03.018

Duan Z. et Sun R. (2003) An improved model calculating the $CO_2$ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* **193**, 257-271.
doi : 10.1016/S0009-2541(02)00263-2

Duan Z. et Zhang Z. (2006) Equation of state of the $H_2O$, $CO_2$, and $H_2O - CO_2$ systems up to 10 GPa and 2573.15 K: molecular dynamics simulations with ab initio potential surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2311-2324.
doi : 10.1016/j.gca.2006.02.009

Duan Z., Sun R., Zhu C. et Chou I.-M. (2006) An improved model for the calculation of $CO_2$ solubility in aqueous solutions containing $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$ and $SO_4^{2-}$. *Marine Chemistry* **98**, 131-139.
doi : 10.1016/j.marchem.2005.09.001

Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Prakapenka V. B. et Abakumov A. M. (2012) Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar. *Nature Communications* **3**, 1163.
doi : 10.1038/ncomms2160

Dunaeva A. N., Antsyshkin D. V. et Kuskov O. L. (2010) Phase diagram of $H_2O$: thermodynamic functions of the phase transitions of high-pressure ices. *Solar System Research* **44**, 202-222.
doi : 10.1134/S0038094610030044

Duncan M. S. et Agee C. B. (2009) Partial molar volume of $CO_2$ in peridotite partial melt at high pressure. *Lunar and Planetary Science Conference XXXX*, 1406.

Dyadin Y. A. et Aladko E. Y. (1996) Decomposition of the methane hydrate up to 10 kbar. Dans *Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates* (ed. J.-P. Monfort). Toulouse, France, pp. 67-70.

Dyadin Y. A., Larionov E. G., Aladko E. Y. et Zhurko F. V. (2001) Clathrate nitrogen hydrates at pressures up to 15 kbar. *Doklady Physical Chemistry* **378**, 159-161.
doi : 10.1023/A :1019274425891

Dyadin Y. A., Larionov E. G., Manakov A. Y., Zhurko F. V., Aladko E. Y., Mikina T. V. et Komarov V. Y. (1999) Clathrate hydrates of hydrogen and neon. *Mendeleev Communications* **9**, 209-210.
doi : 10.1070/MC1999v009n05ABEH001104

Dyadin Y. A., Larionov E. G., Mirinski D. S., Mikina T. V. et Starostina L. I. (1997a) Clathrate formation in the $Ar - H_2O$ system under pressures up to 15000 bar. *Mendeleev Communications* **7**, 32-33.
doi : 10.1070/MC1997v007n01ABEH000650

Dyadin Y. A., Aladko E. Y. et Larionov E. G. (1997b) Decomposition of methane hydrates up to 15 kbar. *Mendeleev Communications* **7**, 34-35.
doi : 10.1070/MC1997v007n01ABEH000655

Estrada P. R., Mosqueira I., Lissauer J. J., D'Angelo G. et Cruikshank D. P. (2009) Formation of Jupiter and conditions for accretion of the Galilean satellites. Dans *Europa* (eds. R. T. Pappalardo, W. B. McKinnon et K. K. Khurana). University of Arizona Press, Tucson, AZ, pp. 27-58.

Falabella B. J. (1975) A study of natural gas hydrates. Thèse de doctorat, University of Massachusetts.

Fanale F. P., Li Y.-H., De Carlo E., Farley C., Sharma S. K., Horton K. et Granahan J. C. (2001) An experimental estimate of Europa's "ocean" composition independent of Galileo orbital remote sensing. *Journal of Geophysical Research* **106**, 14595-14600.
doi : 10.1029/2000JE001385

Fanetti S., Lapini A., Pagliai M., Citroni M., Di Donato M., Scandolo S., Righini R. et Bini R. (2014) Structure and dynamics of low-density and high-density liquid water at high pressure. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 235-240.
doi : 10.1021/jz402302z

Fateev E. G. (2012) Superlow elastic stability of $MgSO_4$-$H_2O$ ice. *Technical Physics Letters* **38**, 354-357.
doi : 10.1134/S1063785012040219

Flacau R., Desgreniers S. et Tse J. S. (2008) Electron density topology of cubic structure I Xe clathrate hydrate at high pressure. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 244507.
doi : 10.1063/1.3052379

Fortes A. D. (2007) Metasomatic clathrate xenoliths as a possible source for the south polar plumes of Enceladus. *Icarus* **191**, 743-748.
doi : 10.1016/j.icarus.2007.06.013

Fortes A. D., Grindrod P. M., Trickett S. K. et Vočadlo L. (2007) Ammonium sulfate on Titan: possible origin and role in cryovolcanism. *Icarus* **188**, 139-153.
doi : 10.1016/j.icarus.2006.11.002

Fortes A. D., Wood I. G. et Brand H. E. A. (2008) The effect of pressure on the structure of meridianiite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). *ISIS Experimental Report*, 820064.

Fortes A. D., Wood I. G. et Tucker M. G. (2009) The effect of pressure on the structure of meridianiite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). *ISIS Experimental Report*, 910226.

Fortes A. D. (2012) Titan's internal structure and the evolutionary consequences. *Planetary and Space Science* **60**, 10-17.
doi : 10.1016/j.pss.2011.04.010

Frank M. R., Runge C. E., Scott H. P., Maglio S. J., Olson J., Prakapenka V. B. et Shen G. (2006) Experimental study of the $NaCl - H_2O$ system up to 28 GPa: implications for ice-rich planetary bodies. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **155**, 152-162.
doi : 10.1016/j.pepi.2005.12.001

Frank M. R., Scott H. P., Maglio S. J., Prakapenka V. B. et Shen G. (2008) Temperature induced immiscibility in the $NaCl - H_2O$ system at high pressure. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **170**, 107-114.
doi : 10.1016/j.pepi.2008.07.035

Fritzsche J. (1837) Ueber eine neue Verbindung der schwefelsauren Talkerde mit Wasser. *Annalen der Physik* **118**, 577-580 (traduction réalisée en 2004 disponible sur la page personnelle de A. D. Fortes, hébergée sur le site du University College London).
doi : 10.1002/andp.18371181211

Frost R. L., Xi Y. et Palmer S. J. (2011) The structure of the mineral leogangite $Cu_{10}(OH)_6(SO_4)(AsO_4)_4{\cdot}8H_2O$ - Implications for arsenic accumulation and removal. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **82**, 221-227.
doi : 10.1016/j.saa.2011.07.039

Gaeman J., Hier-Majumder S. et Roberts J. H. (2012) Sustainability of a subsurface ocean within Triton's interior. *Icarus* **220**, 339-347.
doi : 10.1016/j.icarus.2012.05.006

Ganguly J. (2008) Thermodynamics in Earth and Planetary Sciences. Springer, New York, NY.
doi : 10.1007/978-3-540-77306-1
ISBN : 978-3-540-77305-4

Genceli F. E., Lutz M., Spek A. L. et Witkamp G.-J. (2007) Crystallization and characterization of a new magnesium sulfate hydrate $MgSO_4 \cdot 11H_2O$. *Crystal Growth & Design* **7**, 2460-2466.
doi : 10.1021/cg060794e

Grasset O., Sotin C. et Deschamps F. (2000a) On the internal structure and dynamics of Titan. *Planetary and Space Science* **48**, 617-636.
doi : 10.1016/S0032-0633(00)00039-8

Grasset O., Sotin C., Mousis O. et Mével L. (2000b) High pressure experiments in the system $MgSO_4 - H_2O$: implications for Europa. *Lunar and Planetary Science Conference XXXI*, 1386.

Grasset O. (2001) Calibration of the R ruby fluorescence lines in the pressure range $[0 - 1$ GPa] and the temperature range $[250 - 300$ K]. *High Pressure Research* **21**, 139-157.
doi : 10.1080/08957950108201020

Grasset O., Mével L., Mousis O. et Sotin C. (2001) The pressure dependence of the eutectic composition in the system $MgSO_4 - H_2O$: implications for the deep liquid layer of icy satellites. *Lunar and Planetary Science Conference XXXII*, 1524.

Grasset O., Amiguet E. et Choukroun M. (2005) Pressure measurements within optical cells using the diamond sensors: accuracy of the method below 1 GPa. *High Pressure Research* **25**, 255-265.
doi : 10.1080/08957950500466018

Grasset O., Dougherty M. K., Coustenis A., Bunce E. J., Erd C., Titov D., Blanc M., Coates A., Drossart P., Fletcher L. N., Hussmann H., Jaumann R., Krupp N., Lebreton J.-P., Prieto-Ballesteros O., Tortora P., Tosi F. et Van Hoolst T. (2013) JUpiter ICy moons Explorer (JUICE): an ESA mission to orbit Ganymede and to characterise the Jupiter system. *Planetary and Space Science* **78**, 1-21.
doi : 10.1016/j.pss.2012.12.002

Grindrod P. M., Heap M. J., Fortes A. D., Meredith P. G., Wood I. G., Trippetta F. et Sammonds P. R. (2010) Experimental investigation of the mechanical properties of synthetic magnesium sulfate hydrates: implications for the strength of hydrated deposits on Mars. *Journal of Geophysical Research* **115**, E06012.
doi : 10.1029/2009JE003552

Gromnitskaya E. L., Yagafarov O. F., Lyapin A. G., Brazhkin V. V. et Fortes A. D. (2010) Ultrasonic study of epsomite ($MgSO_4{\cdot}7H_2O$) under pressure. *High Pressure Research* **30**, 51-54.
doi : 10.1080/08957951003588860

Gromnitskaya E. L., Yagafarov O. F., Lyapin A. G., Brazhkin V. V., Wood I. G., Tucker M. G. et Fortes A. D. (2013) The high-pressure phase diagram of synthetic epsomite ($MgSO_4{\cdot}7H_2O$ and $MgSO_4{\cdot}7D_2O$) from ultrasonic and neutron powder diffraction measurements. *Physics and Chemistry of Minerals* **40**, 271-285.
doi : 10.1007/s00269-013-0567-7

Hand K. P. et Chyba C. F. (2007) Empirical constraints on the salinity of the europan ocean and implications for a thin ice shell. *Icarus* **189**, 424-438.
doi : 10.1016/j.icarus.2007.02.002

Handa Y. P. (1990) Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates. *The Journal of Physical Chemistry* **94**, 2652-2657.
doi : 10.1021/j100369a077

Hanson R. C. et Jones L. H. (1981) Infrared and Raman studies of pressure effects on the vibrational modes of solid $CO_2$. *The Journal of Chemical Physics* **75**, 1102-1112.
doi : 10.1063/1.442183

Hansen C. J., Esposito L. W., Stewart A. I. F., Meinke B., Wallis B., Colwell J. E., Hendrix A. R., Larsen K., Pryor W. et Tian F. (2008) Water vapour jets inside the plume of gas leaving Enceladus. *Nature* **456**, 477-479.
doi : 10.1038/nature07542

Hansen C. J., Shemansky D. E., Esposito L. W., Stewart A. I. F., Lewis B. R., Colwell J. E., Hendrix A. R., West R. A., Waite, Jr., J. H., Teolis B. et Magee B. A. (2011) The composition and structure of the Enceladus plume. *Geophysical Research Letters* **38**, L11202.
doi : 10.1029/2011GL047415

Hashemi S., Macchi A., Bergeron S. et Servio P. (2006) Prediction of methane and carbon dioxide solubility in water in the presence of hydrate. *Fluid Phase Equilibria* **246**, 131-136.
doi : 10.1016/j.fluid.2006.05.010

Hedman M. M., Gosmeyer C. M., Nicholson P. D., Sotin C., Brown R. H., Clark R. N., Baines K. H., Buratti B. J. et Showalter M. R. (2013) An observed correlation between plume activity and tidal stresses on Enceladus. *Nature* **500**, 182-184.
doi : 10.1038/nature12371

Hibbitts C. A., McCord T. B. et Hansen G. B. (2000) Distributions of $CO_2$ and $SO_2$ on the surface of Callisto. *Journal of Geophysical Research* **105**, 22541-22557.
doi : 10.1029/1999JE001101

Hirai H., Uchihara Y., Fujihisa H., Sakashita M., Katoh E., Aoki K., Nagashima K., Yamamoto Y. et Yagi T. (2001) High-pressure structures of methane hydrate observed up to 8 GPa at room temperature. *The Journal of Chemical Physics* **115**, 7066-7070.
doi : 10.1063/1.1403690

Hirai H., Takahara N., Kawamura T., Yamamoto Y. et Yagi T. (2008) Structural changes and preferential cage occupancy of ethane hydrate and methane-ethane mixed gas hydrate under very high pressure. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 224503.
doi : 10.1063/1.3036006

Hirai H., Komatsu K., Honda M., Kawamura T., Yamamoto Y. et Yagi T. (2010) Phase change of $CO_2$ hydrate under high pressure and low temperature. *The Journal of Chemical Physics* **133**, 124511.
doi : 10.1063/1.3493452

Hogenboom D. L., Kargel J. S., Ganasan J. P. et Lewis J. S. (1991) The magnesium sulfate – water system at pressures to 4 kilobars. *Lunar and Planetary Science Conference XXII*, 581-582.

Hogenboom D. L., Kargel J. S., Ganasan J. P. et Lee L. (1993) Phase equilibria of the magnesium sulfate – water system to 4 kbars. *Lunar and Planetary Science Conference XXIV*, 661-662.

Hogenboom D. L., Kargel J. S., Ganasan J. P. et Lee L. (1995) Magnesium sulfate – water to 400 MPa using a novel piezometer: densities, phase equilibria, and planetological implications. *Icarus* **115**, 258-277.
doi : 10.1006/icar.1995.1096

Hu J., Duan Z., Zhu C. et Chou I.-M. (2007) PVTx properties of the $CO_2 - H_2O$ and $CO_2 - H_2O - NaCl$ systems below 647 K: assessment of experimental data and thermodynamic models. *Chemical Geology* **238**, 249-267.
doi : 10.1016/j.chemgeo.2006.11.011

Huo Z., Jager M. D., Miller K. T. et Sloan, Jr., E. D. (2002) Ethylene oxide hydrate non-stoichiometry: measurements and implications. *Chemical Engineering Science* **57**, 705-713.
doi : 10.1016/S0009-2509(01)00437-7

Huo Z., Hester K., Sloan, Jr., E. D. et Miller K. T. (2003) Methane hydrate nonstoichiometry and phase diagram. *American Institute of Chemical Engineers Journal* **49**, 1300-1306.
doi : 10.1002/aic.690490521

Hurford T. A., Helfenstein P., Hoppa G. V., Greenberg R. et Bills B. G. (2007) Eruptions arising from tidally controlled periodic openings of rifts on Enceladus. *Nature* **447**, 292-294.
doi : 10.1038/nature05821

Hussmann H., Spohn T. et Wieczerkowski K. (2002) Thermal equilibrium states of Europa's ice shell: implications for internal ocean thickness and surface heat flow. *Icarus* **156**, 143-151.
doi : 10.1006/icar.2001.6776

Hussmann H. et Spohn T. (2004) Thermal-orbital evolution of Io and Europa. *Icarus* **171**, 391-410.
doi : 10.1016/j.icarus.2004.05.020

Hussmann H., Sohl F. et Spohn T. (2006) Subsurface oceans and deep interiors of medium-sized outer planet satellites and large trans-neptunian objects. *Icarus* **185**, 258-273.
doi : 10.1016/j.icarus.2006.06.005

Hussmann H., Sotin C. et Lunine J. I. (2007) Interiors and evolution of icy satellites. Dans *Treatise on Geophysics, Vol. 10, Planets and Moons* (eds. T. Spohn et G. Schubert). Elsevier, Amsterdam, pp. 509-539.

Hussmann H., Choblet G., Lainey V., Matson D. L., Sotin C., Tobie G., et Van Hoolst T. (2010) Implications of rotation, orbital states, energy sources, and heat transport for internal processes in icy satellites. *Space Science Reviews* **153**, 317-348.
doi : 10.1007/s11214-010-9636-0

Iess L., Rappaport N. J., Jacobson R. A., Racioppa P., Stevenson D. J., Tortora P., Armstrong J. W. et Asmar S. W. (2010) Gravity field, shape, and moment of inertia of Titan. *Science* **327**, 1367-1369.
doi : 10.1126/science.1182583

Iess L., Jacobson R. A., Ducci M., Stevenson D. J., Lunine J. I., Armstrong J. W., Asmar S. W., Racioppa P., Rappaport N. J. et Tortora P. (2012) The tides of Titan. *Science* **337**, 457-459.
doi : 10.1126/science.1219631

Ikeda T., Mae S. et Uchida T. (1998) Effect of guest-host interaction on Raman spectrum of a $CO_2$ clathrate hydrate single crystal. *The Journal of Chemical Physics* **108**, 1352-1359.
doi : 10.1063/1.475508

Iota V. et Yoo C.-S. (2001) Phase diagram of carbon dioxide: evidence for a new associated phase. *Physical Review Letters* **86**, 5922-5925.
doi : 10.1103/PhysRevLett.86.5922

Izawa M. R. M., Nesbitt H. W., MacRae N. D. et Hoffman E. L. (2010) Composition and evolution of the early oceans: evidence from the Tagish Lake meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* **298**, 443-449.
doi : 10.1016/j.epsl.2010.08.026

Jaumann R., Stephan K., Hansen G. B., Clark R. N., Buratti B. J., Brown R. H., Baines K. H., Newman S. F., Bellucci G., Filacchione G., Coradini A., Cruikshank D. P., Griffith C. A., Hibbitts C. A., McCord T. B., Nelson R. M., Nicholson P. D., Sotin C. et Wagner R. (2008) Distribution of icy particles across Enceladus' surface as derived from Cassini-VIMS measurements. *Icarus* **193**, 407-419.
doi : 10.1016/j.icarus.2007.09.013

Johari G. P., Chew H. A. M. et Sivakumar T. C. (1984) Effect of temperature and pressure on translational lattice vibrations and permittivity of ice. *The Journal of Chemical Physics* **80**, 5163-5169.
doi : 10.1063/1.446587

Joyce D. B. et Blencoe J. G. (1994) Excess molar Gibbs free energies for $x\mathrm{H_2O} + (1-x)\mathrm{CO_2}$ at temperatures from 673 to 973 K at the pressure 50 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **26**, 765-777.
doi : 10.1006/jcht.1994.1090

Johnson M. L. et Nicol M. (1987) The ammonia – water phase diagram and its implications for icy satellites. *Journal of Geophysical Research* **92**, 6339-6349.
doi : 10.1029/JB092iB07p06339

Journaux B., Daniel I., Caracas R., Montagnac G. et Cardon H. (2013) Influence of NaCl on ice VI and ice VII melting curves up to 6 GPa, implications for large icy moons. *Icarus* **226**, 355-363.
doi : 10.1016/j.icarus.2013.05.039

Kargel J. S. (1991) Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy satellites. *Icarus* **94**, 368-390.
doi : 10.1016/0019-1035(91)90235-L

Kargel J. S., Kaye J. Z., Head J. W., Marion G. M., Sassen R., Crowley J. K., Ballesteros O. P., Grant S. A. et Hogenboom D. L. (2000) Europa's crust and ocean: origin, composition, and the prospects for life. *Icarus* **148**, 226-265.
doi : 10.1006/icar.2000.6471

Kawamoto T., Ochiai S. et Kagi H. (2004) Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency . *The Journal of Chemical Physics* **120**, 5867-5870.
doi : 10.1063/1.1689639

Khurana K. K., Kivelson M. G., Russell C. T., Walker R. J. et Southwood D. J. (1997) Absence of an internal magnetic field at Callisto. *Nature* **387**, 262-264.
doi : 10.1038/387262a0

Khurana K. K., Kivelson M. G., Stevenson D. J., Schubert G., Russell C. T., Walker R. J. et Polanskey C. (1998) Induced magnetic fields as evidence for subsurface oceans in Europa and Callisto. *Nature* **395**, 777-780.
doi : 10.1038/27394

Khurana K. K., Kivelson M. G., Hand K. P. et Russell C. T. (2009) Electromagnetic induction from Europa's ocean and the deep interior. Dans *Europa* (eds. R. T. Pappalardo, W. B. McKinnon et K. K. Khurana). University of Arizona Press, Tucson, AZ, pp. 571-586.

Kimura J., Nakagawa T. et Kurita K. (2009) Size and compositional constraints of Ganymede's metallic core for driving an active dynamo. *Icarus* **202**, 216-224.
doi : 10.1016/j.icarus.2009.02.026

Kivelson M. G., Khurana K. K., Russell C. T., Walker R. J., Warnecke J., Coroniti F. V., Polanskey C., Southwood D. J. et Schubert G. (1996) Discovery of Ganymede's magnetic field by the Galileo spacecraft. *Nature* **384**, 537-541.
doi : 10.1038/384537a0

Kivelson M. G., Khurana K. K., Joy S., Russell C. T., Southwood D. J., Walker R. J. et Polanskey C. (1997a) Europa's magnetic signature: report from Galileo's pass on 19 December 1996. *Science* **276**, 1239-1241.
doi : 10.1126/science.276.5316.1239

Kivelson M. G., Khurana K. K., Coroniti F. V., Joy S., Russell C. T., Walker R. J., Warnecke J., Bennett L. et Polanskey C. (1997b) The magnetic field and magnetosphere of Ganymede. *Geophysical Research Letters* **24**, 2155-2158.
doi : 10.1029/97GL02201

Kivelson M. G., Khurana K. K., Stevenson D. J., Bennett L., Joy S., Russell C. T., Walker R. J., Zimmer C. et Polanskey C. (1999) Europa and Callisto: induced or intrinsic fields in a periodically varying plasma environment. *Geophysical Research Letters* **104**, 4609-4625.
doi : 10.1029/1998JA900095

Kivelson M. G., Khurana K. K., Russell C. T., Volwerk M., Walker R. J. et Zimmer C. (2000) Galileo magnetometer measurements: a stronger case for a subsurface ocean at Europa. *Science* **289**, 1340-1343.
doi : 10.1126/science.289.5483.1340

Kivelson M. G., Khurana K. K. et Volwerk M. (2002) The permanent and inductive magnetic moments of Ganymede. *Icarus* **157**, 507-522.
doi : 10.1006/icar.2002.6834

Kosyakov V. I. et Shestakov V. A. (2002) Simulation of phase equilibria in the water − helium and water − neon systems. *Russian Journal of Physical Chemistry* **76**, 716-719.

Krichevsky I. R. et Kasarnovsky J. S. (1935) Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures. *Journal of the American Chemical Society* **57**, 2168-2171.
doi : 10.1021/ja01314a036

Krupp N., Khurana K. K., Iess L., Lainey V., Cassidy T. A., Burger M., Sotin C. et Neubauer F. (2010) Environments in the outer solar system. *Space Science Reviews* **153**, 11-59.
doi : 10.1007/s11214-010-9653-z

Kuramoto K., Saiganji Y. et Yamamoto T. (1998) Oscillating magnetic dipole moment of Europa induced by Jovian magnetic field: a possible probe for detecting Europa's ocean. *Lunar and Planetary Science Conference XXIX*, 1254.

Kurnosov A. V., Ogienko A. G., Goryainov S. V., Larionov E. G., Manakov A. Y., Lihacheva A. Y., Aladko E. Y., Zhurko F. V., Voronin V. I., Berger I. F. et Ancharov A. I. (2006) Phase diagram and high-pressure boundary of hydrate formation in the ethane − water system. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 21788-21792.
doi : 10.1021/jp0636726

Kuskov O. L. et Kronrod V. A. (2005) Internal structure of Europa and Callisto. *Icarus* **177**, 550-569.
doi : 10.1016/j.icarus.2005.04.014

Lammer H., Bredehöft J. H., Coustenis A., Khodachenko M. L., Kaltenegger L., Grasset O., Prieur D., Raulin F., Ehrenfreund P., Yamauchi M., Wahlund J.-E., Grießmeier J.-M., Stangl G., Cockell C. S., Kulikov Y. N., Grenfell J. L. et Rauer H. (2009) What makes a planet habitable? *The Astronomy and Astrophysics Review* **17**, 181-249.
doi : 10.1007/s00159-009-0019-z

Langmuir I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **40**, 1361-1403.
doi : 10.1021/ja02242a004

Larkin P. (2011) IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. Elsevier, Amsterdam.
ISBN : 978-0-12-386984-5

Letoullec R., Pinceaux J. P. et Loubeyre P. (1988) The membrane diamond anvil cell: a new device for generating continuous pressure and temperature variations. *High Pressure Research* **1**, 77-90.
doi : 10.1080/08957958808202482

Lewis J. S. (1971) Satellites of the outer planets: their physical and chemical nature. *Icarus* **15**, 174-185.
doi : 10.1016/0019-1035(71)90072-8

Lide D. R. (2004) CRC Handbook of Chemistry and Physics 85$^{\text{th}}$ Edition. CRC Press, Boca Raton, FL.
ISBN : 978-0-8493-0485-7

Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal* **591**, 1220-1247.
doi : 10.1086/375492

Lodders K., Palme H. et Gail H.-P. (2009) Abundances of the elements in the solar system. Dans *Landolt-Börnstein, New Series, Vol. VI/4B, Chap. 4.4* (ed. J. E. Trümper). Springer, New York, NY, pp. 560-630.

Lodders K., Palme H. et Gail H.-P. (2010) Solar system abundances of the elements. Dans *Principles and Perspectives in Cosmochemistry* (eds. A. Goswami et B. E. Reddy). Springer, New York, NY, pp. 379-417.
ISBN : 978-3-642-10351-3

Longhi J. (2005) Phase equilibria in the system $CO_2 - H_2O$ I: new equilibrium relations at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 529-539.
doi : 10.1016/j.gca.2004.07.007

Longhi J. (2006) Phase equilibrium in the system $H_2O - CO_2$: application to Mars. *Journal of Geophysical Research* **111**, E06011.
doi : 10.1029/2005JE002552

Loveday J. S. et Nelmes R. J. (2008) High-pressure gas hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 937-950.
doi : 10.1039/B704740A

Loveday J. S., Nelmes R. J., Guthrie M., Klug D. D. et Tse J. S. (2001) Transition from cage clathrate to filled ice: the structure of methane hydrate III. *Physical Review Letters* **87**, 215501.
doi : 10.1103/PhysRevLett.87.215501

Lunine J. I. et Stevenson D. J. (1985) Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with application to the outer solar system. *Astrophysical Journal Supplement Series* **58**, 493-531.
doi : 10.1086/191050

Ma H., Bish D. L., Wang H.-W. et Chipera S. J. (2009) Structure determination of the 2.5 hydrate $MgSO_4$ phase by simulated annealing. *American Mineralogist* **94**, 1071-1074.
doi : 10.2138/am.2009.3221

Manakov A. Y., Dyadin Y. A., Ogienko A. G., Kurnosov A. V., Aladko E. Y., Larionov E. G., Zhurko F. V., Voronin V. I., Berger I. F., Goryainov S. V., Lihacheva A. Y. et Ancharov A. I. (2009) Phase diagram and high-pressure boundary of hydrate formation in the carbon dioxide – water system. *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 7257-7262.
doi : 10.1021/jp9008493

Manning C. E. et Daniel I. (2008) Influence of NaCl on ice VI and ice VII phase relations and properties: implications for solar system ices. *Science of Solar System Ices*, 9042.

Mantegazzi D., Sanchez-Valle C., Reusser E. et Driesner T. (2012) Thermodynamic properties of aqueous sodium sulfate solutions to 773 K and 3 GPa derived from acoustic velocity measurements in the diamond anvil cell. *The Journal of Chemical Physics* **137**, 224501.
doi : 10.1063/1.4769265

Mantegazzi D., Sanchez-Valle C. et Driesner T. (2013) Thermodynamic properties of aqueous NaCl solutions to 1073 K and 4.5 GPa, and implications for dehydration reactions in subducting slabs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **121**, 263-290.
doi : 10.1016/j.gca.2013.07.015

Mantina M., Chamberlin A. C., Valero R., Cramer C. J. et Truhlar D. G. (2009) Consistent van der Waals radii for the whole main group. *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 5806–5812.
doi : 10.1021/jp8111556

Mao H. K., Xu J. et Bell P. M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research* **91**, 4673-4676.
doi : 10.1029/JB091iB05p04673

Mao S., Duan Z., Hu J. et Zhang D. (2010) A model for single-phase PVTx properties of $CO_2 - CH_4 - C_2H_6 - N_2 - H_2O -$ NaCl fluid mixtures from 273 to 1273 K and from 1 to 5000 bar. *Chemical Geology* **275**, 148-160.
doi : 10.1016/j.chemgeo.2010.05.004

Marion G. M. et Kargel J. S. (2008) Cold Aqueous Planetary Geochemistry with FREZCHEM. From Modeling to the Search for Life at the Limits. Springer, New York, NY.
doi : 10.1007/978-3-540-75679-8
ISBN : 978-3-540-75678-1

Marion G. M., Kargel J. S., Catling D. C. et Lunine J. I. (2012) Modeling ammonia-ammonium aqueous chemistries in the Solar System's icy bodies. *Icarus* **220**, 932-946.
doi : 10.1016/j.icarus.2012.06.016

Matson D. L., Castillo-Rogez J. C., Davies A. G. et Johnson T. V. (2012) Enceladus: a hypothesis for bringing both heat and chemicals to the surface. *Icarus* **221**, 53-62.
doi : 10.1016/j.icarus.2012.05.031

McKinnon W. B. (1997) Mystery of Callisto: is it undifferentiated? *Icarus* **130**, 540-543.
doi : 10.1006/icar.1997.5826

McNeill V. F., Grannas A. M., Abbatt J. P. D., Ammann M., Ariya P., Bartels-Rausch T., Domine F., Donaldson D. J., Guzman M. I., Heger D., Kahan T. F., Klán P., Masclin S., Toubin C. et Voisin D. (2012) Organics in environmental ices: sources, chemistry, and impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**, 9653-9678.
doi : 10.5194/acp-12-9653-2012

Meier R. J. (2005) On art and science in curve-fitting vibrational spectra. *Vibrational Spectroscopy* **39**, 266-269.
doi : 10.1016/j.vibspec.2005.03.003

Minčeva-Šukarova B., Sherman W. F. et Wilkinson G. R. (1984) The Raman spectra of ice (Ih, II, III, V, VI and IX) as functions of pressure and temperature. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **17**, 5833-5850.
doi : 10.1088/0022-3719/17/32/017

Minčeva-Šukarova B., Slark G. E., Sherman W. F. et Wilkinson G. R. (1987) A re-correlation of the vibrational spectra and crystallographic data for the various ice polymorphs. *Journal de Physique Colloques* **48**, C1-37−C1-43.
doi : 10.1051/jphyscol :1987106

Mirwald P. W. (2005) Evidence of PVT anomaly boundaries of water at high pressure from compression and $NaCl{\cdot}2H_2O$ dehydration experiments. *The Journal of Chemical Physics* **123**, 124715.
doi : 10.1063/1.2042455

Moore W. B. et Schubert G. (2000) The tidal response of Europa. *Icarus* **147**, 317-319.
doi : 10.1006/icar.2000.6460

Moore W. B. et Schubert G. (2003) The tidal response of Ganymede and Callisto with and without liquid water oceans. *Icarus* **166**, 223-226.
doi : 10.1016/j.icarus.2003.07.001

Morizet Y., Paris M., Gaillard F. et Scaillet B. (2009) Raman quantification factor calibration for $CO - CO_2$ gas mixture in synthetic fluid inclusions: application to oxygen fugacity calculation in magmatic systems. *Chemical Geology* **264**, 58-70.
doi : 10.1016/j.chemgeo.2009.02.014

Mosqueira I., Estrada P. et Turrini D. (2010) Planetesimals and satellitesimals: formation of the satellite systems. *Space Science Reviews* **153**, 431-446.
doi : 10.1007/s11214-009-9614-6

Mousis O. et Alibert Y. (2006) Modeling the Jovian subnebula. II. Composition of regular satellite ices. *Astronomy & Astrophysics* **448**, 771-778.
doi : 10.1051/0004-6361 :20053211

Mumma M. J. et Charnley S. B. (2011) The chemical composition of comets - emerging taxonomies and natal heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **49**, 471-524.
doi : 10.1146/annurev-astro-081309-130811

Muñoz-Iglesias V., Jiménez Bonales L., Santamaría-Pérez D., Taravillo M., Garcí a Baonza V. et Prieto-Ballesteros O. (2012) Characterization of salting-out processes during $CO_2$-clathrate formation using Raman spectroscopy: planetological application. *Spectroscopy Letters* **45**, 407-412.
doi : 10.1080/00387010.2011.615879

Murakami M., Hirose K., Yurimoto H., Nakashima S. et Takafuji N. (2002) Water in Earth's lower mantle. *Science* **295**, 1885-1887.
doi : 10.1126/science.1065998

Nagel K., Breuer D. et Spohn T. (2004) A model for the interior structure, evolution, and differentiation of Callisto. *Icarus* **169**, 402-412.
doi : 10.1016/j.icarus.2003.12.019

Nakamura R. et Ohtani E. (2011) The high-pressure phase relation of the $MgSO_4$ − $H_2O$ system and its implication for the internal structure of Ganymede. *Icarus* **211**, 648-654.
doi : 10.1016/j.icarus.2010.08.029

Nakano S., Moritoki M. et Ohgaki K. (1998) High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the $CO_2$ hydrate system. *Journal of Chemical & Engineering Data* **43**, 807-810.
doi : 10.1021/je9800555

Nakano S., Moritoki M. et Ohgaki K. (1999) High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the methane hydrate system. *Journal of Chemical & Engineering Data* **44**, 254-257.
doi : 10.1021/je980152y

Nicol M., Boone S. et Koumvakalis A. (1988) Ammonia-water mixtures at high pressures: applications to icy satellites. *Lunar and Planetary Science Conference XIX.*

Niemann H. B., Atreya S. K., Demick J. E., Gautier D., Haberman J. A., Harpold D. N., Kasprzak W. T., Lunine J. I., Owen T. C. et Raulin F. (2010) Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. *Journal of Geophysical Research* **115**, E12006.
doi : 10.1029/2010JE003659

Nimmo F., Spencer J. R., Pappalardo R. T. et Mullen M. E. (2007) Shear heating as the origin of the plumes and heat flux on Enceladus. *Nature* **447**, 289-291.
doi : 10.1038/nature05783

Nimmo F. et Manga M. (2009) Geodynamics of Europa's icy shell. Dans *Europa* (eds. R. T. Pappalardo, W. B. McKinnon et K. K. Khurana). University of Arizona Press, Tucson, AZ, pp. 381-404.

Oancea A., Grasset O., Le Menn E., Bollengier O., Bezacier L., Le Mouélic S. et Tobie G. (2012) Laboratory infrared reflection spectrum of carbon dioxide clathrate hydrates for astrophysical remote sensing applications. *Icarus* **221**, 900-910. doi : 10.1016/j.icarus.2012.09.020

Ohgaki K. et Hamanaka T. (1995) Phase-behavior of $CO_2$ hydrate – liquid $CO_2$ – $H_2O$ system at high pressure. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **21**, 800-803.

Pargamin J. (2004) Etude théorique et expérimentale des mélanges eau-ammoniac : application à Titan. Thèse de doctorat, Université de Nantes.

Patiño Douce A. (2011) Thermodynamics of the Earth and Planets. Cambridge University Press, Cambridge. ISBN : 978-0-521-89621-4

Patthoff D. A. et Kattenhorn S. A. (2011) A fracture history on Enceladus provides evidence for a global ocean. *Geophysical Research Letters* **38**, L18201. doi : 10.1029/2011GL048387

Peale S. J., Cassen P. et Reynolds R. T. (1979) Melting of Io by tidal dissipation. *Science* **203**, 892-894. doi : 10.1126/science.203.4383.892

Peterson R. C. (2011) Cranswickite $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, a new mineral from Calingasta, Argentina. *American Mineralogist* **96**, 869-877. doi : 10.2138/am.2011.3673

Peterson R. C. et Wang R. (2006) Crystal molds on Mars: melting of a possible new mineral species to create Martian chaotic terrain. *Geology* **34**, 957-960. doi : 10.1130/G22678A.1

Peterson R. C., Nelson W., Madu B. et Shurvell H. F. (2007) Meridianiite: a new mineral species observed on Earth and predicted to exist on Mars. *American Mineralogist* **92**, 1756-1759. doi : 10.2138/am.2007.2668

Piermarini G. J., Block S., Barnett J. D. et Forman R. A. (1975) Calibration of the pressure dependence of the $R_1$ ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics* **46**, 2774-2780. doi : 10.1063/1.321957

Pitzer K. S. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry* **77**, 268-277. doi : 10.1021/j100621a026

Pitzer K. S. et Kim J. J. (1974) Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Journal of the American Chemical Society* **96**, 5701-5707. doi : 10.1021/ja00825a004

Pitzer K. S. et Mayorga G.(1973) Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The Journal of Physical Chemistry* **77**, 2300-2308.
doi : 10.1021/j100638a009

Pitzer K. S. et Mayorga G.(1974) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *Journal of Solution Chemistry* **3**, 539-546.
doi : 10.1007/BF00648138

Pitzer K. S., Peiper J. C. et Busey R. H. (1984) Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **13**, 1-102.
doi : 10.1063/1.555709

Porco C. C., Helfenstein P., Thomas P. C., Ingersoll A. P., Wisdom J., West R., Neukum G., Denk T., Wagner R., Roatsch T., Kieffer S., Turtle E., McEwen A., Johnson T. V., Rathbun J., Veverka J., Wilson D., Perry J., Spitale J., Brahic A., Burns J. A., Delgenio A. D., Dones L., Murray C. D. et Squyres S. (2006) Cassini observes the active south pole of Enceladus. *Science* **311**, 1393-1401.
doi : 10.1126/science.1123013

Postberg F., Kempf S., Schmidt J., Brilliantov N., Beinsen A., Abel B., Buck U. et Srama R. (2009) Sodium salts in E-ring ice grains from an ocean below the surface of Enceladus. *Nature* **459**, 1098-1101.
doi : 10.1038/nature08046

Postberg F., Schmidt J., Hillier J., Kempf S. et Srama R. (2011) A salt-water reservoir as the source of a compositionally stratified plume on Enceladus. *Nature* **474**, 620-622.
doi : 10.1038/nature10175

Powell J., Powell J., Maise G. et Paniagua J. (2005) NEMO: a mission to search for and return to Earth possible life forms on Europa. *Acta Astronautica* **57**, 579-593.
doi : 10.1016/j.actaastro.2005.04.003

Prockter L. M., Lopes R. M. C., Giese B., Jaumann R., Lorenz R. D., Pappalardo R. T., Patterson G. W., Thomas P. C., Turtle E. P. et Wagner R. J. (2010) Characteristics of icy surfaces. *Space Science Reviews* **153**, 63-111.
doi : 10.1007/s11214-010-9649-8

Qin J., Li M., Li J., Chen R., Duan Z., Zhou Q., Li F. et Cui Q. (2010) High temperatures and high pressures Brillouin scattering studies of liquid $H_2O + CO_2$ mixtures. *The Journal of Chemical Physics* **133**, 154513.
doi : 10.1063/1.3495972

Ragan D. D., Gustaven R. et Schiferl D. (1992) Calibration of the ruby $R_1$ and $R_2$ fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K. *Journal of Applied Physics* **72**, 5539-5544.
doi : 10.1063/1.351951

Reynolds R. T. et Cassen P. M. (1979) On the internal structure of the major satellites of the outer planets. *Geophysical Research Letters* **6**, 121-124.
doi : 10.1029/GL006i002p00121

Ricaurte M., Torré J.-P., Asbai A., Broseta D. et Dicharry C. (2012) Experimental data, modeling, and correlation of carbon dioxide solubility in aqueous solutions containing low concentrations of clathrate hydrate promoters: application to $CO_2 - CH_4$ gas mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 3157-3169.
doi : 10.1021/ie2023993

Robinson G. W., Cho C. H. et Urquidi J. (1999) Isosbestic points in liquid water: further strong evidence for the two-state mixture model. *The Journal of Chemical Physics* **111**, 698-702.
doi : 10.1063/1.479349

Robuchon G. et Nimmo F. (2011) Thermal evolution of Pluto and implications for surface tectonics and a subsurface ocean. *Icarus* **216**, 426-439.
doi : 10.1016/j.icarus.2011.08.015

Rothery D. A. (1999) Satellites of the Outer Planets. Worlds in their own right. Second edition. Oxford University Press, Oxford.
ISBN : 978-0-19-512555-X

Ruiz-Agudo E., Martín-Ramos J. D. et Rodriguez-Navarro C. (2007) Mechanism and kinetics of dehydration of epsomite crystals formed in the presence of organic additives. *The Journal of Physical Chemistry B* **111**, 41-52.
doi : 10.1021/jp064460b

Rull F. (2012) The Raman effect and the vibrational dynamics of molecules and crystalline solids. Dans *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage* (eds. J. Dubessy, M.-C. Caumon et F. Rull). Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, Twickenham, pp. 1-60.
ISBN : 978-0-903056-31-1

Sanloup C., Mao H.-K. et Hemley R. J. (2002) High-pressure transformations in xenon hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **99**, 25-28.
doi : 10.1073/pnas.221602698

Sasaki S., Hori S., Kume T. et Shimizu H. (2003) Microscopic observation and *in situ* Raman scattering studies on high-pressure phase transformations of a synthetic nitrogen hydrate. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 7892-7897.
doi : 10.1063/1.1563600

Shimizu H. (2003) High-pressure Raman and Brillouin studies of single crystalline gas hydrates. *Canadian Journal of Physics* **81**, 127-133.
doi : 10.1139/p03-026

Schilling N., Neubauer F. M. et Saur J. (2007) Time-varying interaction of Europa with the jovian magnetosphere: constraints on the conductivity of Europa's subsurface ocean. *Icarus* **192**, 41-55.
doi : 10.1016/j.icarus.2007.06.024

Schrader B. (1995) Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications. VCH, Weinheim.
ISBN : 978-3-527-26446-9

Schubert G., Zhang K., Kivelson M. G. et Anderson J. D. (1996) The magnetic field and internal structure of Ganymede. *Nature* **384**, 544-545.
doi : 10.1038/384544a0

Schubert G., Sohl F. et Hussmann H. (2009) Interior of Europa. Dans *Europa* (eds. R. T. Pappalardo, W. B. McKinnon et K. K. Khurana). University of Arizona Press, Tucson, AZ, pp. 353-367.

Schubert G., Hussmann H., Lainey V., Matson D. L., McKinnon W. B., Sohl F., Sotin C., Tobie G., Turrini D. et van Hoolst T. (2010) Evolution of icy satellites. *Space Science Reviews* **153**, 447-484.
doi : 10.1007/s11214-010-9635-1

Setzmann U. et Wagner W. (1991) A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **20**, 1061-1155.
doi : 10.1063/1.555898

Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, **32**, 751-767.
doi : 10.1107/S0567739476001551

Sharma S. K. (2011) Raman spectroscopy and its applications in Earth and planetary science. *Proceedings of the International Quantum Electronics Conference and Conference on Lasers and Electro-Optics*, C68.
doi : 10.1109/IQEC-CLEO.2011.6193615

Shibazaki Y., Ohtani E., Terasaki H., Tateyama R., Sakamaki T., Tsuchiya T. et Funakoshi K.-I. (2011) Effect of hydrogen on the melting temperature of FeS at high pressure: implications for the core of Ganymede. *Earth and Planetary Science Letters* **301**, 153-158.
doi : 10.1016/j.epsl.2010.10.033

Showman A. P., Stevenson D. J. et Malhotra R. (1997) Coupled orbital and thermal evolution of Ganymede. *Icarus* **129**, 367-383.
doi : 10.1006/icar.1997.5778

Showman A. P. et Malhotra R. (1999) The Galilean satellites. *Science* **286**, 77-84.
doi : 10.1126/science.286.5437.77

Silvester L. F. et Pitzer K. S. (1977) Thermodynamics of electrolytes. 8. High-temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride. *The Journal of Physical Chemistry* **81**, 1822-1828.
doi : 10.1021/j100534a007

Silvester L. F. et Pitzer K. S. (1978) Thermodynamics of electrolytes. X. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients. *Journal of Solution Chemistry* **7**, 327-337.
doi : 10.1007/BF00662893

Sloan E. D. et Koh C. A. (2008) Clathrate Hydrates of Natural Gases. Third edition. CRC Press, Boca Raton, FL.
ISBN : 978-0-8493-9078-4

Sohl F., Sears W. D. et Lorenz R. D. (1995) Tidal dissipation on Titan. *Icarus* **115**, 278-294.
doi : 10.1006/icar.1995.1097

Sohl F., Spohn T., Breuer D. et Nagel K. (2002) Implications from Galileo observations on the interior structure and chemistry of the Galilean satellites. *Icarus* **157**, 104-119.
doi : 10.1006/icar.2002.6828

Sohl F., Hussmann H., Schwentker B., Spohn T. et Lorenz R. D. (2003) Interior structure models and tidal Love numbers of Titan. *Journal of Geophysical Research* **108**, 5130.
doi : 10.1029/2003JE002044

Sohl F. (2010) Revealing Titan's interior. *Science* **327**, 1338-1339.
doi : 10.1126/science.1186255

Sohl F., Choukroun M., Kargel J., Kimura J., Pappalardo R., Vance S. et Zolotov M. (2010) Subsurface water oceans on icy satellites: chemical composition and exchange processes. *Space Science Reviews* **153**, 485-510.
doi : 10.1007/s11214-010-9646-y

Someya S., Bando S., Chen B., Song Y. et Nishio M. (2005) Measurement of $CO_2$ solubility in pure water and the pressure effect on it in the presence of clathrate hydrate. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **48**, 2503-2507.
doi : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.12.043

Soper A. K. et Ricci M. A. (2000) Structures of high-density and low-density water. *Physical Review Letters* **84**, 2881-2884.
doi : 10.1103/PhysRevLett.84.2881

Span R. et Wagner W. (1996) A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **25**, 1509-1596.
doi : 10.1063/1.555991

Spencer J. (2013) Saturn's tides control Enceladus' plume. *Nature* **500**, 155-156.
doi : 10.1038/nature12462

Spohn T. et Schubert G. (2003) Oceans in the icy Galilean satellites of Jupiter? *Icarus* **161**, 456-467.
doi : 10.1016/S0019-1035(02)00048-9

Spohn T. (2007) Overview. Dans *Treatise on Geophysics. Volume 10*: *Planets and Moons.* (ed. T. Spohn). Elsevier, Amsterdam, pp. 1-26.
doi : 10.1016/B978-044452748-6.00151-6

Spycher N., Pruess K. et Ennis-King J. (2003) $CO_2 - H_2O$ mixtures in the geological sequestration of $CO_2$. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3015-3031.
doi : 10.1016/S0016-7037(03)00273-4

Steiger M., Linnow K., Ehrhardt D. et Rohde M. (2011) Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the $MgSO_4 - H_2O$ and $Na^+ - Mg^{2+} - Cl^- - SO_4^{2-} - H_2O$ systems with implications for Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 3600-3626.
doi : 10.1016/j.gca.2011.03.038

Sterner S. M. et Pitzer K. S. (1994) An equation of state for carbon dioxide valid from zero to extreme pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **117**, 362-374.
doi : 10.1007/BF00307271

Stevenson D. J. (1996) When Galileo met Ganymede. *Nature* **384**, 511-512.
doi : 10.1038/384511a0

Sun R. et Dubessy J. (2010) Prediction of vapor-liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. Part I: application to $H_2O - CO_2$ system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 1982-1998.
doi : 10.1016/j.gca.2010.01.011

Sun Q. et Qin C. (2011) Raman OH stretching band of water as an internal standard to determine carbonate concentrations. *Chemical Geology* **283**, 274-278.
doi : 10.1016/j.chemgeo.2011.01.025

Taffin C., Grasset O., Le Menn E., Bollengier O., Giraud M. et Le Mouélic S. (2012) Temperature and grain size dependence of near-IR spectral signature of crystalline water ice: from lab experiments to Enceladus' south pole. *Planetary and Space Science* **61**, 124-134.
doi : 10.1016/j.pss.2011.08.015

Takenouchi S. et Kennedy G. C. (1964) The binary system $H_2O - CO_2$ at high temperatures and pressures. *American Journal of Science* **262**, 1055-1074.
doi : 10.2475/ajs.262.9.1055

Takenouchi S. et Kennedy G. C. (1965) Dissociation pressure of the phase $CO_2 \cdot 5^{3/4}H_2O$. *The Journal of Geology* **73**, 383-390.

Tarcea N., Frosch T., Rösch P., Hilchenbach M., Stuffler T., Hofer S., Thiele H., Hochleitner R. et Popp J. (2008) Raman spectroscopy - A powerful tool for in situ planetary science. *Strategies of Life Detection* **25**, 281-292.
doi : 10.1007/978-0-387-77516-6_20

Tee L. S., Gotoh S. et Stewart W. E. (1966) Molecular parameters for normal fluids. Kihara potential with spherical core. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **5**, 363-367.
doi : 10.1021/i160019a012

Textor C., Graf H.-F., Herzog M. et Oberhuber J. M. (2003) Injection of gases into the stratosphere by explosive volcanic eruptions. *Journal of Geophysical Research* **108**, 4606.
doi : 10.1029/2002JD002987

Tobie G., Grasset O., Lunine J. I., Mocquet A. et Sotin C. (2005a) Titan's internal structure inferred from a coupled thermal-orbital model. *Icarus* **175**, 496-502.
doi : 10.1016/j.icarus.2004.12.007

Tobie G., Mocquet A. et Sotin C. (2005b) Tidal dissipation within large icy satellites: applications to Europa and Titan. *Icarus* **177**, 534-549.
doi : 10.1016/j.icarus.2005.04.006

Tobie G., Lunine J. I. et Sotin C. (2006) Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan. *Nature* **440**, 61-64.
doi : 10.1038/nature04497

Tobie G., Čadek O. et Sotin C. (2008) Solid tidal friction above a liquid water reservoir as the origin of the south pole hotspot on Enceladus. *Icarus* **196**, 642-652.
doi : 10.1016/j.icarus.2008.03.008

Tobie G., Giese B., Hurford T. A., Lopes R. M., Nimmo F., Postberg F., Retherford K. D., Schmidt J., Spencer J. R., Tokano T. et Turtle E. P. (2010) Surface, subsurface and atmosphere exchanges on the satellites of the outer solar system. *Space Science Reviews* **153**, 375-410.
doi : 10.1007/s11214-010-9641-3

Tobie G., Gautier D. et Hersant F. (2012) Titan's bulk composition constrained by *Cassini-Huygens*: implication for internal outgassing. *The Astrophysical Journal* **752**, 125.
doi : 10.1088/0004-637X/752/2/125

Tobie G., Lunine J. I., Monteux J., Mousis O. et Nimmo F. (2013) The origin and evolution of Titan. Dans *Titan*: *Interior, Surface, Atmosphere and Space Environment* (eds. I. Müller-Wodarg, C. A. Griffith, E. Lellouch et T. E. Cravens). Cambridge University Press, Cambridge, pp. 24-55.

Tödheide K. et Franck E. U. (1963) Das Zweiphasengebeit und die kritische Kurve im System Kohlendioxid – Wasser bis zu Drucken von 3500 bar. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **37**, 387-401.
doi : 10.1524/zpch.1963.37.5_6.387

Tomšič M., Bešter-Rognač M., Jamnik A., Neueder R. et Barthel J. (2002) Conductivity of magnesium sulfate in water from 5 to 35°C and from infinite dilution to saturation. *Journal of Solution Chemistry* **31**, 19-31.
doi : 10.1023/A :1014853001357

Valenti P., Bodnar R. J. et Schmidt C. (2012) Experimental determination of $H_2O$ − NaCl liquidi to 25 mass% NaCl and 1.4 GPa: application to the Jovian satellite Europa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **92**, 117-128.
doi : 10.1016/j.gca.2012.06.007

van der Waals J. H. et Platteeuw J. C. (1959) Clathrate solutions. *Advances in Chemical Physics* **2**, 1-57.
doi : 10.1002/9780470143483.ch1

Van Hoolst T., Rambaux N., Karatekin Ö., Dehant V. et Rivoldini A. (2008) The librations, shape, and icy shell of Europa. *Icarus* **195**, 385-399.
doi : 10.1016/j.icarus.2007.12.011

Van Rysselberghe P. et Gilbert J. H. (1948) Osmotic and activity coefficients: the rational type versus the practical type. *Journal of Chemical Education* **25**, 87-89.
doi : 10.1021/ed025p87

Vance S. et Goodman J. (2009) Oceanography of an ice-covered moon. Dans *Europa* (eds. R. T. Pappalardo, W. B. McKinnon et K. K. Khurana). University of Arizona Press, Tucson, AZ, pp. 459-482.

Vance S. et Brown J. M. (2013) Thermodynamic properties of aqueous $MgSO_4$ to 800 MPa at temperatures from -20 to 100°C and concentrations to 2.5 mol.kg$^{-1}$ from sound speeds, with applications to icy world oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **110**, 176-189.
doi : 10.1016/j.gca.2013.01.040

Waite, Jr., J. H., Combi M. R., Ip W.-H., Cravens T. E., McNutt, Jr., R. L., Kasprzak W., Yelle R., Luhmann J., Niemann H., Gell D., Magee B., Fletcher G., Lunine J. et Tseng W.-L. (2006) Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer: Enceladus plume composition and structure. *Science* **311**, 1419-1422.
doi : 10.1126/science.1121290

Waite, Jr., J. H., Lewis W. S., Magee B. A., Lunine J. I., McKinnon W. B., Glein C. R., Mousis O., Young D. T., Brockwell T., Westlake J., Nguyen M.-J., Teolis B. D., Niemann H. B., McNutt, Jr., R. L., Perry M. et Ip W.-H. (2009) Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and $^{40}$Ar in the plume. *Nature* **460**, 487-490.
doi : 10.1038/nature08153

Walrafen G. E., Hokmabadi M. S. et Yang W. H. (1986) Raman isosbestic points from liquid water. *The Journal of Chemical Physics* **85**, 6964-6969.
doi : 10.1063/1.451383

Wang A., Freeman J. J., Jolliff B. L. et Chou I.-M. (2006) Sulfates on Mars: a systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 6118-6135.
doi : 10.1016/j.gca.2006.05.022

Wang A., Freeman J. J. et Jolliff B. L. (2009) Phase transition pathways of the hydrates of magnesium sulfate in the temperature range 50°C to 5°C: implication for sulfates on Mars. *Journal of Geophysical Research* **114**, E04010.
doi : 10.1029/2008JE003266

Wang X., Chou I.-M., Hu W., Burruss R. C., Sun Q. et Song Y. (2011) Raman spectroscopic measurements of $CO_2$ density: experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 4080-4093.
doi : 10.1016/j.gca.2011.04.028

Weir C. E., Lippincott E. R., Van Valkenburg A. et Bunting E. N. (1959) Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *Journal of Research of the National Bureau of Standards − A. Physics and Chemistry* **63A**, 55-62.

Wood B. J. et Fraser D. G. (1977) Elementary Thermodynamics for Geologists. Oxford University Press, Oxford.
ISBN : 978-0-19-859927-7

Wood J. A. (2000) Pressure and temperature profiles in the solar nubela. *Space Science Reviews* **92**, 87-93.
doi : 10.1023/A :1005249417716

Wright R. B. et Wang C. H. (1973) Density effect on the Fermi resonance in gaseous $CO_2$ by Raman scattering. *The Journal of Chemical Physics* **58**, 2893-2895.
doi : 10.1063/1.1679594

Yan W., Huang S. et Stenby E. H. (2011) Measurement and modeling of $CO_2$ solubility in NaCl brine and $CO_2$-saturated NaCl brine density. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5**, 1460-1477.
doi : 10.1016/j.ijggc.2011.08.004

Yan Y. et Chen C.-C. (2010) Thermodynamic modeling of $CO_2$ solubility in aqueous solutions of NaCl and $Na_2SO_4$. *The Journal of Supercritical Fluids* **55**, 623-634.
doi : 10.1016/j.supflu.2010.09.039

Zahnle K., Schenk P., Levison H. et Dones L. (2003) Cratering rates in the outer solar system. *Icarus* **163**, 263-289.
doi : 10.1016/S0019-1035(03)00048-4

Zimmer C., Khurana K. K. et Kivelson M. G. (2000) Subsurface oceans on Europa and Callisto: constraints from Galileo magnetometer observations. *Icarus* **147**, 329-347.
doi : 10.1006/icar.2000.6456

Zhang C., Duan Z. et Zhang Z. (2007) Molecular dynamics simulation of the $CH_4$ and $CH_4 - H_2O$ systems up to 10 GPa and 2573 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 2036-2055.
doi : 10.1016/j.gca.2007.01.017

Zolotov M. Y. et Shock E. L. (2001) Composition and stability of salts on the surface of Europa and their oceanic origin. *Journal of Geophysical Research* **106**, 32815-32827.
doi : 10.1029/2000JE001413

Zolotov M. Y. (2007) An oceanic composition on early and today's Enceladus. *Geophysical Research Letters* **34**, L23203.
doi : 10.1029/2007GL031234

COMPOSITION DES OCÉANS DES LUNES DE JUPITER ET SATURNE – APPROCHES THERMODYNAMIQUE ET EXPÉRIMENTALE

L'existence d'océans aqueux sous les surfaces des grands satellites de glace de Jupiter et Saturne, théorisée durant les années 1970, est aujourd'hui confirmée par les données des missions Voyager, Galileo et Cassini-Huygens. La composition des matériaux chondritiques et cométaires et les données des missions spatiales érigent aujourd'hui le sulfate de magnésium et le dioxyde de carbone parmi les principaux contaminants pouvant être attendus dans ces océans extra-terrestres. Pour éclaircir les implications de la présence de ces constituants, des expériences ont été menées afin de compléter l'exploration encore partielle des systèmes $H_2O$–$CO_2$ et $H_2O$–$MgSO_4$ aux conditions de haute pression (0 – 2 GPa), de basse température (250 – 350 K) et de composition (systèmes riches en eau) attendues dans les hydrosphères de Ganymède, Callisto et Titan. Les données acquises ont permis d'établir la première description globale du système $H_2O$–$CO_2$ à ces conditions. Les domaines de stabilité des deux hydrates de $CO_2$ et la solubilité du $CO_2$ dans l'eau éclairent les mécanismes de stockage et de transfert de ce volatil dans les grands satellites de glace. Ces données ont également ouvert la voie à la modélisation thermodynamique du clathrate sI de $CO_2$–$CH_4$, acteur potentiel de la ségrégation du carbone volatil dans les hydrosphères des lunes. Les premières données acquises pour contraindre l'eutectique du système $H_2O$–$MgSO_4$ permettent d'aborder la question de l'évolution d'océans denses au sein des hydrosphères. Ces données précisent l'hypothèse récente de l'existence de domaines océaniques profonds à la base des manteaux glacés des grands satellites, offrant une nouvelle vue de leur dynamique.

*Mot-clés : expérience à haute pression ; modèle thermodynamique ; hydrates clathrates ; équilibre en système aqueux ; diagramme de phase ; structure interne des lunes de glace ; océan extra-terrestre ; système $H_2O$–$CO_2$ ; système $H_2O$–$MgSO_4$*

COMPOSITION OF THE OCEANS OF JUPITER AND SATURN'S ICY MOONS – THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL APPROACHES

The existence of subsurface aqueous oceans in Jupiter and Saturn's large icy moons, theorized in the 1970s, has been confirmed by data collected by the Voyager, Galileo and Cassini-Huygens missions. The composition of chondritic and cometary materials and the data from these missions suggest that magnesium sulfate and carbon dioxide may be major components of these extra-terrestrial oceans. In order to understand the implications of the presence of these two constituents, new experiments were carried out in the $H_2O$–$CO_2$ and $H_2O$–$MgSO_4$ systems at the high pressures (0 – 2 GPa), low temperatures (250 – 350 K) and compositions (water-rich systems) expected in the hydrospheres of Ganymede, Callisto and Titan. The results from these experiments led to the first global description of the $H_2O$–$CO_2$ system at these conditions. The domain of stability of the two $CO_2$ hydrates and the solubility of $CO_2$ in water at high pressure bring new constraints on the trapping and transfer of this volatile in large icy moons. These data now make possible the high-pressure thermodynamic modeling of the $CO_2$–$CH_4$ sI clathrate hydrate, a phase likely involved in the segregation of these main volatile carbon molecules throughout the hydrospheres of icy moons. The first set of data acquired to constrain the eutectic composition of the $H_2O$–$MgSO_4$ system at high pressures complete available density data and provide the means to understand the evolution of dense oceans within massive hydrospheres. These data support the recent hypothesis of deep oceans at the bottom of the icy mantles of large icy satellites, giving a new perspective on the evolution and dynamics of these bodies.

*Keywords: high-pressure experiment; thermodynamic model; clathrate hydrates; equilibria in aqueous systems; phase diagram; icy moons internal structure; extra-terrestrial ocean; $H_2O$–$CO_2$ system; $H_2O$–$MgSO_4$ system*