



HAL
open science

Etude des propriétés physico-chimiques des magmas hydratés par dynamique moléculaire

Thomas Dufils

► **To cite this version:**

Thomas Dufils. Etude des propriétés physico-chimiques des magmas hydratés par dynamique moléculaire. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066240 . tel-01739405

HAL Id: tel-01739405

<https://theses.hal.science/tel-01739405>

Submitted on 21 Mar 2018

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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique

École doctorale n°564 : Physique en Île-de-France

Présentée par

Thomas DUFILS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Étude des propriétés physico-chimiques des magmas
hydratés par dynamique moléculaire**

Préparée au *Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée* sous la direction de Bertrand Guillot et Nicolas Sator.

Présentée et soutenue publiquement le 19 septembre 2017

Devant un jury composé de :

M. Jean-Marc DELAYE	Rapporteur
M. Daniel NEUVILLE	Rapporteur
M. Bernard ROUSSEAU	Examineur
M. Marco SAITTA	Examineur
Mme. Chrystèle SANLOUP	Examineur
M. Bertrand GUILLOT	Directeur de thèse
M. Nicolas SATOR	Invité

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier Jean-Marc Delaye et Daniel Neuville d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi que Bernard Rousseau, Marco Saitta et Chrystèle Sanloup d'avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance.

Je tiens également à remercier chaleureusement mes deux encadrants, Bertrand Guillot et Nicolas Sator, avec qui j'ai eu la chance de travailler pendant les trois années de cette thèse ainsi qu'en stage de M2. Leurs qualités à la fois humaines et scientifiques ont été pour moi de vrais piliers qui m'ont permis d'avancer pendant ces trois ans. Je remercie Bertrand pour sa disponibilité, sa gentillesse et son optimisme sans pareil qui a été à plusieurs reprises bien nécessaire pour mener à bien ce travail. Je le remercie également pour la patience dont il a su faire preuve et ses conseils qui témoignent d'un recul hors du commun sur son domaine de recherche. Je remercie Nicolas, dont j'ai eu le privilège d'avoir été l'étudiant en L3, ce qui ne rajeunit personne, de m'avoir intéressé à la physique statistique et à la dynamique moléculaire à travers ses cours. Je le remercie également pour son écoute, son enthousiasme et son sens de l'humour qui n'est pas incompatible avec un sérieux à toute épreuve.

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée. Un grand merci à Pascal Viot, directeur du laboratoire et dont les connaissances en informatiques me rappellent que je suis physicien et non informaticien. Merci aux trois secrétaires du laboratoire, Liliane Cruzel, Diane Dormand et Sylvie Dalla Foglia pour leur gentillesse et leur disponibilité. Merci aussi aux chercheurs du LPTMC pour leur accueil. Parmi eux je tiens à remercier tout particulièrement Dominique Mouhanna, qui a gentiment accepté d'être mon tuteur pour l'école doctorale et s'est acquitté de cette tâche avec brio, et Annie Lemarchand, pour les déjeuners que j'ai pu partager avec elle, son entrain et les délicieux gâteaux qu'elle nous a préparés.

Un grand merci aux thésards, posts-doc, ATER et stagiaires que j'ai côtoyés au laboratoire et qui sont allés et venus au cours de ces trois années. En commençant par les membres de mon équipe, Nicolas, Elsa et Boris pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté pour mon travail. Mention spéciale à Boris, pour le surplus de vie qu'il a amené au labo, et dont l'étendue du domaine de compétence, de la cuisson de la semoule au micro-ondes à Inskape et la programmation en bash, est sans égale. En plus d'Elsa, je remercie également Charlie et Charlotte, thésards de ma génération avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau. Merci aussi à ceux avec qui j'ai pu partager mes déjeuners, pauses cafés, parties de tarot ou verres. Je citerai parmi eux pêle-mêle Thibault, Simon, Félix, Nicolas, Chloé, Stanley, Fred, Elena, Andréas, François et Olivier.

Je remercie enfin ma famille, en particulier mes parents et ma sœur, pour leur soutien, leur présence et tout ce qu'ils m'ont apporté. Je n'oublie pas non plus mes amis, qu'il s'agisse de Charles, Vincent, Loïc, Romain et Grégoire qui forment avec moi l'une des rares équipes de rôlistes à ponctuer leurs aventures de blagues de physiciens, de Lise et Matthieu, pour leur soutien indéfectible et avoir entre autres habitué mes yeux à l'obscurité des salles de cinéma, ou encore de Claire, Élise, Yoann et François pour ne citer qu'eux.



Table des matières

Introduction	7
1 De l'eau dans le manteau terrestre	9
1.1 Structure et dynamique interne de la Terre	9
1.1.1 Structure interne de la Terre	9
1.1.2 Dynamique interne de la Terre	11
1.2 L'eau dans le manteau terrestre	13
1.2.1 Cycle géologique de l'eau	13
1.2.2 Les réservoirs d'eau du manteau	14
1.3 Étude expérimentale des liquides silicatés	15
1.3.1 Observations sur le terrain	15
1.3.2 Reproduire les conditions thermodynamiques du manteau terrestre .	17
1.3.3 Propriétés des silicates	17
1.3.4 Effets de l'eau sur les propriétés des silicates	18
1.3.5 Limites des études expérimentales	20
2 Dynamique moléculaire	21
2.1 Principe	21
2.2 Mise en œuvre	22
2.2.1 Algorithme de Verlet	22
2.2.2 Conditions aux limites	22
2.2.3 Dynamique moléculaire et ensembles statistiques	23
2.2.4 Limites de la dynamique moléculaire	24
2.3 Calcul des propriétés physiques	24
2.3.1 Propriétés thermodynamiques	24
2.3.2 Structure	25
2.3.3 Propriétés de transport	26
2.3.4 Propriétés des mélanges	31
2.4 Paramètres de simulation	33
3 Propriétés physico-chimiques des silicates fondus	35
3.1 Champ de force des liquides silicatés	35
3.1.1 État de l'art	35
3.1.2 Potentiel d'interaction du silicate	35
3.1.3 Compositions étudiées	37
3.2 Propriétés thermodynamiques	39
3.3 Structure	45
3.3.1 Fonctions de corrélation de paires	46
3.3.2 Évolution avec la température et la pression	47
3.3.3 Évolution avec la composition	47
3.3.4 Coordinence	48
3.4 Cristallisation spontanée du MORB	50
3.4.1 Structure du MORB en phase cristalline	52

3.4.2	Courbe de fusion	53
3.4.3	Limites de l'étude	55
3.5	Coefficients de transport	56
3.5.1	Viscosité	56
3.5.2	Conductivité électrique	60
3.5.3	Coefficient de diffusion	66
3.6	Lien entre coefficients de transport	69
3.6.1	Corrélations conductivité-diffusion	71
3.6.2	Corrélations viscosité-conductivité	72
4	Développement d'un nouveau champ de force pour l'eau pure	75
4.1	Champ de force de l'eau pure	75
4.1.1	État de l'art	75
4.1.2	Contraintes sur le champ de force	76
4.1.3	Potentiel d'interaction	76
4.1.4	Équilibre acido-basique	80
4.2	Propriétés de l'eau pure dans les conditions standards	80
4.2.1	Propriétés physiques	81
4.2.2	Structure	82
4.3	Comportement en température et pression	83
4.3.1	Équation d'état	83
4.3.2	Évolution de la structure	83
4.3.3	Autoprotolyse de l'eau	84
4.3.4	L'eau dans les conditions du manteau terrestre	84
5	Propriétés physico-chimiques des silicates hydratés	89
5.1	Champ de force des silicates hydratés	89
5.1.1	État de l'art	89
5.1.2	Interaction eau-silicate	89
5.1.3	Groupements hydroxyles dans un liquide silicaté	90
5.1.4	Compositions étudiées	91
5.2	Les mélanges hétérogènes eau-silicate	92
5.2.1	Solubilité de l'eau dans les silicates	92
5.2.2	Diagramme de phases du système eau-silicate	94
5.2.3	Tension superficielle	96
5.3	Spéciation de l'eau dans les liquides silicatés	99
5.3.1	Constante de dissociation de l'eau dans un silicate	99
5.3.2	Réactivité des différents groupements	103
5.4	Propriétés thermodynamiques	104
5.4.1	Équation d'état	104
5.4.2	Volume molaire partiel	106
5.5	Structure	107
5.5.1	Espèces protonées dans les silicates	108
5.5.2	Liaison hydrogène dans les silicates hydratés	108
5.5.3	Dépolymérisation du silicate par l'eau	111
5.6	Coefficients de transport	112
5.6.1	Viscosité	112
5.6.2	Conductivité électrique	114
5.6.3	Coefficients de diffusion	116
	Conclusion	121
	Annexes	123

A Propriétés des silicates anhydres	123
A.1 Viscosité	123
A.2 Conductivité électrique	126
A.3 Diffusion des atomes du silicate	127
B Propriétés des silicates hydratés	135
B.1 Équation d'état	135
B.2 Viscosité	136
B.3 Conductivité électrique	137
B.4 Diffusion des atomes dans les silicates hydratés	137
B.5 Diffusion des espèces protonées dans les silicates	141
C Protocole de simulation	143
Table des figures	147
Liste des tableaux	149
Bibliographie	150

Introduction

La Terre est régulièrement surnommée la « planète bleue », en référence à son aspect vu de l'espace dû aux océans, qui couvrent 71% de la surface de la planète. Pourtant, la Terre est bien moins riche en eau dans sa composition globale que des planètes comme Neptune ou Uranus, pour lesquelles l'eau est un élément majeur du manteau. En effet, l'eau contenue dans l'ensemble des océans correspond à environ 0,023% de la masse totale de la Terre. Cependant, l'eau des océans ne représente elle-même qu'une fraction difficile à évaluer de l'eau contenue à l'intérieur du globe. Les origines de cette eau sont multiples et sont encore l'objet de discussions dans la communauté scientifique. L'un des scénarios implique l'eau présente initialement dans la nébuleuse primordiale. Absorbée par les poussières elle a pu être assimilée lors de l'accrétion. Ce processus n'a pas uniquement provoqué l'agglomération de poussières, mais aussi de corps plus gros, allant de la météorite aux planétésimaux et à l'embryon planétaire. L'énergie libérée par les impacts géants qui en ont résulté a causé la fusion partielle de la planète, menant à la formation d'un océan magmatique. L'eau a alors pu être libérée dans l'atmosphère par dégazage de cet océan, avant de se condenser pour former les océans lors du refroidissement de la planète. Un autre scénario implique un apport plus tardif, par les météorites (les chondrites en particulier) à la fin de la phase d'accrétion et par les comètes, objets particulièrement riches en eau, dont l'apport serait postérieur à cette période. Leur eau a alors été libérée lors de la vaporisation de la météorite ou de la comète durant le parcours dans l'atmosphère et au moment de l'impact. L'étude des fractionnements isotopiques Deutérium/Hydrogène et de leur évolution au cours des différents processus géologiques est un élément crucial pour évaluer la contribution relative des différentes sources potentielles au stock total d'eau de notre planète. Parallèlement à ces apports d'eau, il existe des processus entraînant une perte d'eau par la Terre. De l'eau (ou plus précisément de l'hydrogène) peut être éjectée de la Terre sous l'effet de la température de l'atmosphère, qui permet aux molécules de s'extraire du champ de pesanteur terrestre, ou sous l'effet du vent solaire. À ces apports et déperditions d'eau s'ajoutent des flux complexes entre les différents réservoirs d'eau de la Terre. Cette eau, en plus de son rôle primordial dans l'émergence et le développement de la vie, a également une influence considérable sur la morphologie de la planète. Par son action sur le climat (effet de serre, formation de nuages et échanges atmosphère-océan) ou par l'érosion qui modèle le relief, mais pas seulement. Dans le manteau, l'eau dissoute agit comme un lubrifiant pour les plaques océaniques subductées, entretenant ainsi la convection mantellique et par-là même le phénomène de tectonique des plaques. Mais son rôle en géologie ne s'arrête pas là. À titre d'exemple, l'ajout même d'une faible quantité d'eau produit un effondrement de la viscosité des magmas silicatés, ce qui peut avoir des conséquences majeures sur le style éruptif des volcans. Lors de ces éruptions, la pression diminuant, les éléments dits volatils, dissous dans les magmas, vont former des bulles. Ces bulles sont constituées d'eau, mais aussi de nombreux autres éléments comme le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre ou le sulfure d'hydrogène en proportion de leur solubilité relative, formant ainsi des gaz volcaniques. Si le magma est peu visqueux, ces gaz vont pouvoir s'échapper, formant un panache volcanique, et la lave s'écoulera le long des pentes du volcan (on parle de style effusif). Cependant pour les magmas plus visqueux (plus riches en silice), l'augmentation brutale de la viscosité induite par l'exsolution de l'eau peut piéger les bulles et entraîner une fragmentation du magma. Cette fragmentation mène à une coulée pyroclastique, mélange

de gaz volcanique et de cendres qui peut dévaler les pentes des volcans à plus de 200 km/h (on parle alors de style explosif). Par ailleurs, bien que l'intérieur de la Terre contienne peu d'eau en proportion (~ 1000 ppm dans le manteau supérieur), celle-ci va abaisser la température de fusion des roches et se concentrer dans les magmas lors de la fusion partielle, ce qui implique que tous les magmas contiennent une quantité d'eau variable (de 0.1 à 10% en masse).

La volonté de comprendre les processus complexes qui régissent l'évolution de l'intérieur de la Terre a conduit à un important développement de techniques expérimentales et d'instruments capables de sonder son intérieur ou de reproduire en laboratoire les conditions thermodynamiques qui y règnent. En complément de ces approches expérimentales se trouvent les simulations numériques. À partir de la connaissance des propriétés physiques des matériaux qui composent l'intérieur de la Terre, il est devenu possible de simuler des phénomènes à grandes échelles comme les zones de subduction, les panaches mantelliques, voire les cellules de convection du manteau terrestre. De l'autre côté du spectre des simulations numériques se trouvent les simulations moléculaires, reposant sur la modélisation à l'échelle atomique du matériau. Celles-ci sont précieuses pour étudier les propriétés physiques des liquides et des minéraux aux conditions thermodynamiques extrêmes régnant dans le manteau, pour lesquelles les données expérimentales sont souvent très parcellaires, car elles offrent un cadre théorique unique qui permet de calculer l'ensemble des propriétés macroscopiques du système. Elles offrent également un complément des plus intéressants aux approches expérimentales en donnant accès à la structure et aux processus à l'échelle atomique. Ces simulations peuvent être basées sur la mécanique classique ou sur la physique quantique, être déterministes ou stochastiques. Quoiqu'il en soit, elles ne peuvent se passer des données expérimentales, pour contrôler les approximations faites ou ajuster les paramètres des modèles. C'est dans le cadre des simulations moléculaires classiques et déterministes que s'inscrit la méthode dite de la dynamique moléculaire. Les simulations de dynamique moléculaire reposent sur deux piliers, à savoir la seconde loi de Newton pour simuler le mouvement des atomes, et la physique statistique pour lier les propriétés macroscopiques aux grandeurs microscopiques. Ces simulations sont nées dans les années 50 avec les travaux de Alder et Wainwright, et, suite à de nombreux développements non seulement dans la puissance des ordinateurs, mais aussi dans les méthodes de calcul, elles ont explosé dans la littérature à la fin des années 80 (actuellement ~ 10000 articles publiés par an toutes disciplines confondues traitent de dynamique moléculaire). Leur champ d'application couvre des domaines aussi variés que la biophysique, la science des matériaux ou la chimie. La géophysique fait également partie de ses domaines d'application, mais la richesse des compositions naturelles des silicates qui composent l'intérieur des planètes telluriques a longtemps été un frein à l'étude de ces matériaux. De même, bien que l'eau ait été largement étudiée par dynamique moléculaire et même dans les glaces planétaires, qui composent l'intérieur des planètes gazeuses, ses effets sur les silicates d'intérêt géologique restent très peu étudiés par cette méthode.

Nous allons utiliser ici un nouveau champ de force pour évaluer les propriétés physico-chimiques des silicates fondus de compositions naturelles. Ce champ de force sera ensuite adapté pour rendre compte de l'interaction de l'eau avec les silicates, pour ainsi étudier les propriétés physico-chimiques des silicates hydratés.

Chapitre 1

De l'eau dans le manteau terrestre

1.1 Structure et dynamique interne de la Terre

1.1.1 Structure interne de la Terre

Le modèle actuel de la Terre, développé au cours du XX^{ème} siècle, représente cette dernière comme étant constituée de trois couches concentriques (figure 1.1).

Les frontières entre ces couches sont appelées discontinuités, car elles correspondent à des discontinuités de vitesse de propagation des ondes sismiques. En termes de composition chimique globale, 90% de la masse de la terre est due à quatre éléments : le fer, l'oxygène, le silicium et le magnésium. Ce total monte à 99% si l'on ajoute l'aluminium, le soufre, le nickel et le calcium, l'ensemble étant présent majoritairement sous forme d'oxydes.

La croûte

La croûte est la couche la plus fine de la Terre puisqu'elle s'étend de 0 à 7-35 km de profondeur. De fait il s'agit de la seule enveloppe accessible directement à l'observation. Elle est composée de roches silicatées, i.e. de roches composées d'un assemblage d'oxydes dont l'élément majoritaire est SiO_2 , la croûte ayant également une teneur significative en éléments majeurs qui sont Al_2O_3 , CaO et MgO , ainsi que FeO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O ou encore MnO . Elle représente à peine 2% du volume de la Terre et 1% de sa masse. Il existe deux types de croûtes bien distinctes :

- La croûte continentale épaisse d'environ 35 km, et pouvant atteindre jusqu'à 80 km d'épaisseur au niveau des régions montagneuses, voire davantage au niveau des cratons¹. Elle occupe 30% de la surface de la Terre et forme les continents, bien qu'une partie soit immergée, constituant le plateau continental. Elle est solide et principalement constituée de granite² et de diorite³.
- La croûte océanique épaisse d'environ 6 km. Elle occupe 70% de la surface de la Terre et forme le fond des océans. Elle est solide et principalement composée de basalte⁴ et de gabbro⁵.

Le manteau

Le manteau, séparé de la croûte par la discontinuité de Mohorovicic, est la couche la plus importante de la Terre, s'étendant de 30 km à 2885 km de profondeur. Il représente 82% du volume de la Terre et 67% de sa masse. À l'instar de la croûte, il est composé de roches silicatées, constituées essentiellement de SiO_2 , MgO , FeO et CaO . Le manteau, dont la

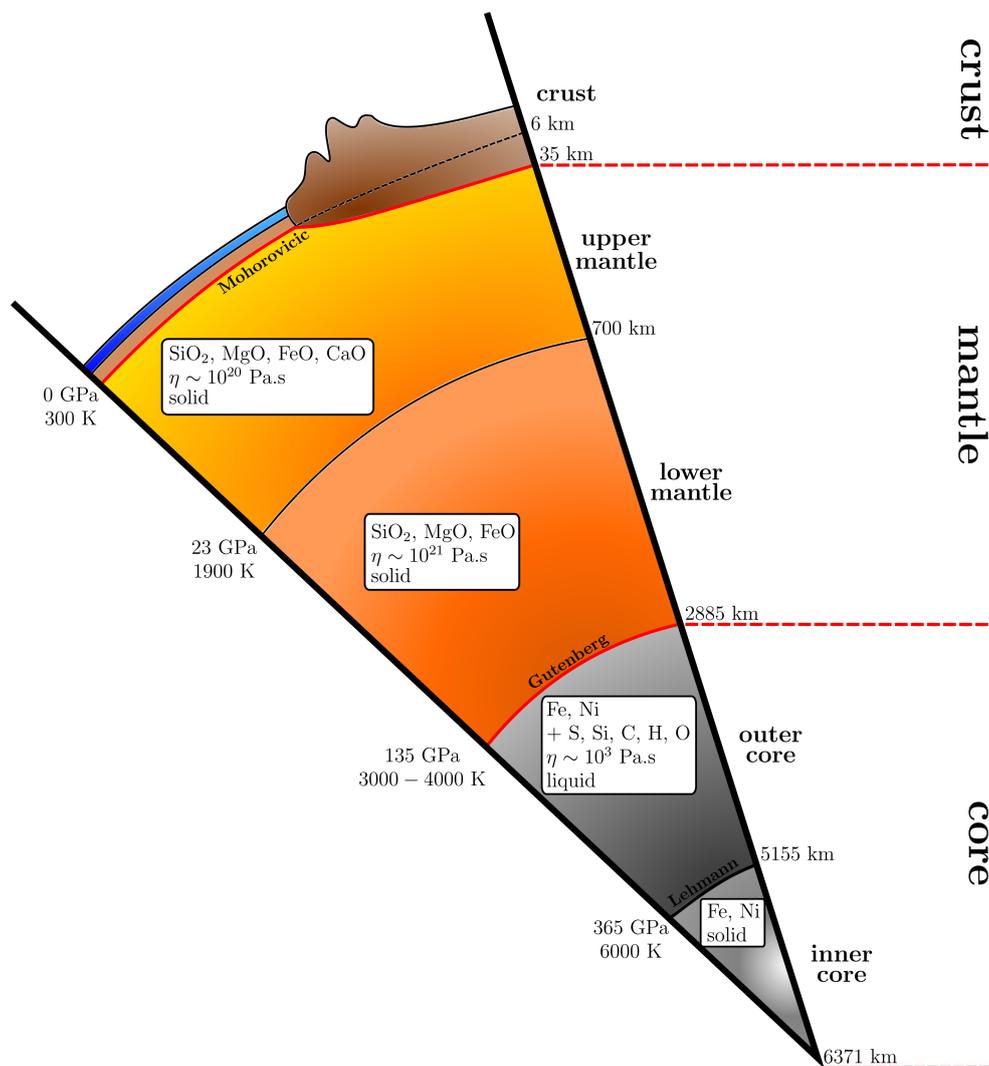
1. Anciens blocs continentaux dont la rigidité les a préservés de la fragmentation et de la déformation.

2. Roche composée de 75 wt% de SiO_2 .

3. Roche de composition intermédiaire entre le granite et le gabbro.

4. Roche composée de 50 wt% de SiO_2

5. Roche de composition proche du basalte, mais dont la cristallisation est plus lente. Elle compose la base de la croûte océanique.



La température et la pression sont indiquées sur la gauche, la profondeur indiquée sur la droite. Les principaux constituants chimiques, la viscosité (η) et l'état physique de chaque couche sont donnés dans les encadrés. D'après P. Gillet et Université de Laval.

FIGURE 1.1 – Structure interne et composition de la Terre

composition chimique varie relativement peu avec la profondeur, est essentiellement sous forme solide : moins de 1% de la masse du manteau est fondue. Cependant, les liquides issus de cette fusion partielle jouent un rôle majeur dans nombre de processus géophysiques. D'une part ils contribuent par leur mobilité à la différenciation chimique du manteau (i.e. la redistribution des différents éléments chimiques au sein de la Terre). D'autre part, ils permettent le dégazage du manteau lorsqu'ils sont émis en surface sous forme de magmas. Ils participent ainsi au cycle de nombreux éléments mineurs du manteau, comme l'eau ou le carbone. Le manteau se divise en deux couches distinctes, séparées par une zone dite de transition.

- Le manteau supérieur de 30 km à 410 km de profondeur. Il est constitué d'olivine⁶ et de pyroxène⁷. D'un point de vue mécanique, le manteau supérieur se décompose en deux couches. Sa partie supérieure forme avec la croûte la lithosphère, qui possède un comportement cassant. Sa partie inférieure constitue l'asthénosphère (figure 1.3), dont le comportement est ductile.
- La zone de transition de 410 km à 660 km de profondeur. Elle est constituée de

6. Minéral constituant principal du manteau de composition $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$.

7. Famille de minéraux composés de chaînes de tétraèdre SiO_4 contenant du magnésium et du fer.

wadsleyite⁸ et de ringwoodite⁹. Les propriétés physiques de la zone de transition, dues à sa forte teneur en eau supposée, font de cette zone un frein à la convection mantellique (Trubitsyn and Trubitsyn (2014)).

- Le manteau inférieur de 660 km à 2885 km de profondeur. Il se différencie du manteau supérieur par les minéraux qui le constituent, à savoir de la pérovskite¹⁰.

Le noyau

Le noyau, séparé du manteau par la discontinuité de Gutenberg, est la partie centrale de la Terre, s'étendant de 2885 km à 6371 km de profondeur. Il représente 32% de la masse de la Terre et 16% de son volume. En termes de composition chimique, il est composé essentiellement de fer et de nickel, ainsi que de quelques éléments légers comme le silicium, le carbone, l'oxygène ou le soufre. Le noyau se divise en deux couches distinctes séparées par la discontinuité de Lehmann.

- Le noyau externe de 2885 km à 5155 km de profondeur. Il se présente sous forme liquide, avec une viscosité d'à peine un ordre de grandeur supérieure à celle de l'eau aux conditions ambiantes, et ce malgré la pression supérieure à 1 Mbar qui y règne. Les mouvements convectifs au sein de ce liquide sont à l'origine du champ magnétique terrestre par effet dynamo.
- Le noyau interne (ou graine) de 5155 km à 6371 km de profondeur. Il se présente sous forme solide, par cristallisation du noyau externe. Aux températures qui y règnent ($T > 6000$ K), le fer métallique perd son caractère ferromagnétique, rendant ainsi sa contribution au champ magnétique terrestre négligeable.

1.1.2 Dynamique interne de la Terre

La température n'est pas homogène au sein de la Terre, induisant l'existence d'un gradient de température, entretenu par la production de chaleur interne de la Terre estimée à 44 TW. Les deux sources de chaleur principales sont d'abord la chaleur primordiale, accumulée par la Terre au début de son histoire, qui se perd par refroidissement global et par solidification de la graine, qui comptent pour 18 TW, et ensuite la désintégration d'éléments radioactifs, qui compte pour 26 TW. Pour déterminer quel est le mécanisme prépondérant de transport de la chaleur qui se met en place, nous pouvons évaluer le nombre de Rayleigh du manteau

$$R_a = \frac{g\alpha\rho l^3\Delta T}{\kappa\eta}, \quad (1.1)$$

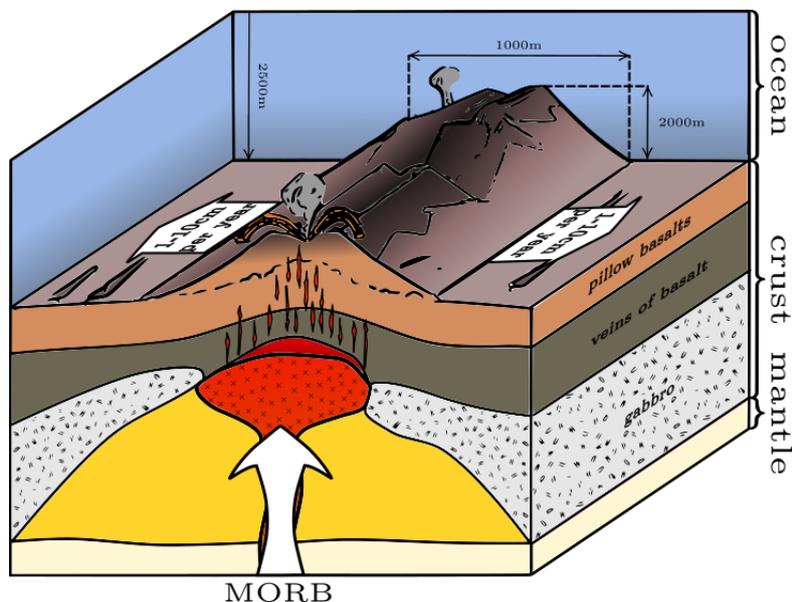
où g est l'accélération de la pesanteur, α le coefficient d'expansion thermique du manteau, ρ sa densité, l sa taille caractéristique, ΔT la différence de température entre la base du manteau et son sommet, κ sa diffusivité thermique et η sa viscosité. Ce nombre compare les transports convectifs et diffusifs. Le transport radiatif n'est ici pas pris en compte car les roches du manteau ne sont pas assez transparentes au rayonnement électromagnétique pour rendre ce mode de transport efficace. Le nombre R_a est évalué à partir des caractéristiques du manteau à environ 8.10^7 . Cette valeur est très largement supérieure au seuil à partir duquel la convection se met en place. Ce qui signifie que, la diffusion thermique n'étant pas suffisante pour évacuer ce flux de chaleur, celui-ci engendre des mouvements convectifs au sein du manteau. À cause de la viscosité très élevée du manteau terrestre (de l'ordre de 10^{21} Pa.s) ces mouvements sont très lents, avec un temps caractéristique de 1 à 2 milliards d'années. De plus, de par l'hétérogénéité des propriétés dynamiques et élastiques du manteau à grande échelle (notamment due aux diverses transitions de phase subies par les minéraux du manteau), les cellules de convection présentent des structures très complexes. Au niveau de la surface terrestre, ces mouvements convectifs se traduisent par le

8. Minéral orthorhombique de composition Mg_2SiO_4 .

9. Forme polymorphe de l'olivine.

10. Assemblage cubooctaédrique compact des atomes d'un silicate de composition $(Mg, Fe)SiO_3$.

phénomène de tectonique des plaques. Du matériel mantellique remonte sous l'effet de ces mouvements convectifs et, la pression diminuant, entre en fusion partielle. Les magmas ainsi produits vont remonter d'une part sous l'effet de la poussée d'Archimède, à cause de leur densité plus faible que celle des roches environnantes, et d'autre part sous l'effet de la remontée des bulles de gaz volatils¹¹, qui se forment lors de la décompression, et qui entraînent le liquide. Ces magmas sont à l'origine de la croûte océanique au niveau de chaînes de volcans sous-marins nommées dorsales médio-océaniques (ou rides, voir figure 1.2).



Le magma remonte sous forme de bouillie cristalline, mélange de liquide et de cristaux en fusion partielle. La cristallisation lente de ce magma en profondeur (région jaune) donne naissance au gabbro à la base de la croûte océanique. À proximité de la surface ce gabbro peut être fracturé par les remontées de magmas dont le refroidissement plus rapide crée des structures de basaltes en filons. La cristallisation ou la vitrification quasi-instantanée des magmas émis au contact de l'eau de mer est à l'origine de structures de basaltes en coussins, qui constituent le nouveau plancher océanique. D'après C. Perrote.

FIGURE 1.2 – Schéma d'une dorsale océanique

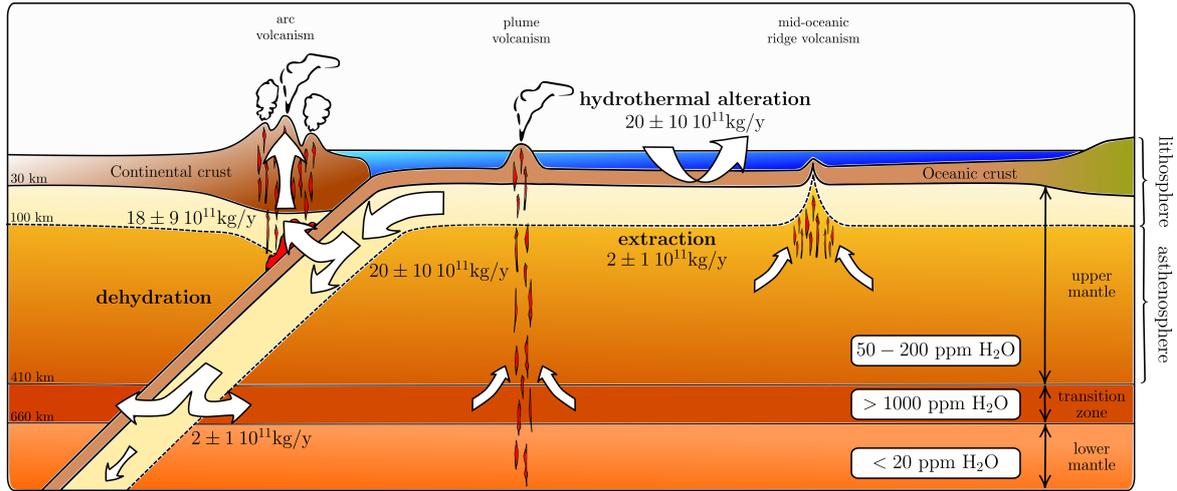
La solidification quasi-instantanée des magmas au contact de l'eau dès leur émission conduit à une structure en coussins caractéristique des dorsales. Ces chaînes volcaniques en général immergées parcourent plus de 64000 km sur toute la surface du globe, et peuvent sous la surface des océans atteindre 3000 m de hauteur. Elles représentent en outre 90% du volcanisme à la surface de la Terre avec quelques 20 km³ de magma émis par an. La croûte produite par ces magmas conduit à l'écartement des plaques tectoniques, à une vitesse de l'ordre de quelques centimètres par an. Par la suite au cours de son histoire, en s'éloignant de la dorsale cette croûte va se refroidir, se densifier et s'épaissir. Lorsque celle-ci rencontre une croûte continentale de composition granitique ou une autre croûte océanique moins dense, elle va être entraînée dans le manteau sous l'effet de son propre poids au cours du processus dit de subduction (figure 1.3). La collision de ces deux plaques se manifeste alors par la formation au niveau de leur jonction d'une fosse océanique de plusieurs kilomètres de profondeur (de 6000 jusqu'à 11000 m pour la fosse des Mariannes). En profondeur, sous l'effet de la pression, les minéraux constituant la plaque subductée vont subir des transformations minéralogiques qui ont pour principale conséquence d'augmenter leur densité. Ce qui en retour entretient le phénomène de plongée des plaques. Leur avenir reste assez variable. Lors de leur descente, certaines vont s'arrêter au niveau de la zone

11. Espèce chimique avec un point d'ébullition bas par rapport aux composants des magmas.

de transition (entre 410 et 660 km de profondeur), d'autres vont poursuivre jusqu'à la limite noyau-manteau. La désagrégation progressive et l'assimilation de cette plaque par le manteau vont alors conduire à sa disparition. La subduction est donc un moteur de la tectonique des plaques, tout en permettant le recyclage de la croûte océanique.

1.2 L'eau dans le manteau terrestre

La teneur en eau totale de la Terre peut être estimée à partir de scénarios de formation de la planète. À partir de ces derniers il est possible d'estimer que la Terre contient globalement jusqu'à 0.5% en masse (noté par la suite wt%, pour poids pour cent) d'eau.



Les flux d'eau sont indiqués par les flèches, la nature de ces derniers étant indiquée en gras et leur estimation exprimée en kg/an (d'après P. Gillet). La profondeur limitant les différentes couches est indiquée sur le bord gauche. La croûte (marron) et la partie supérieure du manteau supérieur (jaune) forment la lithosphère. Les encadrés correspondent à la teneur en eau des différentes parties du manteau (d'après Hirschmann (2006))

FIGURE 1.3 – Cycle géologique de l'eau

1.2.1 Cycle géologique de l'eau

Le cycle géologique de l'eau met en jeu des quantités considérables, quoique peu contraintes (voir figure 1.3). Ce cycle débute par l'incorporation de l'eau de mer dans les minéraux de la croûte océanique. Lorsque la croûte océanique vieillit, celle-ci se refroidit, s'épaissit et se fracture. L'eau s'infiltrant par les fissures ainsi formées peut réagir avec les minéraux constituant la croûte sous l'effet de la pression pour former des minéraux hydratés, tels l'amphibole¹². La quantité d'eau incorporée par ce processus, nommé altération hydrothermale, est évaluée à $2 \cdot 10^{12}$ kg par an. Un tel flux, s'il n'était pas contrebalancé par l'eau réinjectée dans l'atmosphère par dégazage du manteau, assècherait les océans en 1 à 2 milliards d'années. Une fois incorporée dans la croûte océanique, cette eau va être transportée dans le manteau par le processus de subduction. Au cours de ce processus, la température et la pression au sein de cette croûte vont augmenter, ce qui conduit à la déstabilisation des minéraux hydratés. Ces minéraux vont donc libérer leur eau dans le manteau environnant. L'eau ayant des propriétés de fondant, en abaissant la température de fusion des roches, sa présence va entraîner la fusion partielle des péridotites¹³ du manteau. L'eau, plus soluble dans les liquides que dans les roches, va se concentrer dans les magmas nouvellement

12. Famille de minéraux correspondant à la version hydratée des pyroxènes.

13. Roche constituée d'olivine et de pyroxène constituant majeur du manteau terrestre.

formés. Les magmas hydratés (avec des teneurs en eau de 1 à 10 wt%) ainsi générés emportent leur eau vers la surface (car plus légers que les roches encaissantes), pour donner lieu au volcanisme d'arc (voir figure 1.3), comme dans les Andes. Lors de l'émission de ces magmas, sous l'effet de la décompression, les gaz dissous vont s'échapper sous forme de bulles (on parle de dégazage), réinjectant ainsi l'eau dans l'atmosphère. La majeure partie de l'eau apportée par subduction est évacuée par ce processus (moins d'un tiers de l'eau atteint 230 km de profondeur). En poursuivant son chemin, la croûte plongeante continue de se déshydrater progressivement. Des études récentes indiquent que le reste de l'eau peut être emporté avec cette croûte jusqu'à la limite noyau-manteau, où elle réagirait avec le fer métallique, constitutif du noyau, par oxydoréduction pour former de l'hydrure de fer (Ohtani (2005)). Cependant, des études montrent que la quantité d'eau à la surface est restée à peu près constante au cours de l'histoire de la Terre (Eriksson et al. (2006)). Cela s'explique par le fait que le flux d'eau entrant dans le manteau par subduction est compensé non seulement par le dégazage dû au volcanisme d'arc, mais aussi par celui qui s'opère au niveau des dorsales océaniques (avec des magmas incorporant environ 1 wt% d'eau), ainsi qu'aux points chauds¹⁴, comme à Hawaï. Ce flux serait donc de 2.10^{11} kg par an (Hirschmann and Kohlstedt (2012)). À partir de ces chiffres, nous pouvons estimer le temps caractéristique du cycle d'une molécule d'eau qui serait assimilée dans la croûte océanique à 1 Ga (10^9 années). Si cette molécule est retenue dans la plaque subductée et entraînée profondément dans le manteau, alors la durée de ce cycle peut être évaluée à 10 Ga (à comparer à l'âge de la terre qui est de 4.567 Ga).

1.2.2 Les réservoirs d'eau du manteau

L'eau contenue dans le manteau n'est pas répartie de façon homogène. Nous pouvons distinguer trois zones différentes en fonction de leur teneur en eau (voir figure 1.3). Cette répartition est le fruit à la fois des capacités de stockage de ces différents réservoirs et des flux entre ces réservoirs, mais aussi avec les océans et l'atmosphère. À titre de comparaison, l'eau contenue dans les sols, la croûte et l'atmosphère représente la moitié de l'eau contenue dans l'ensemble des océans.

Le manteau supérieur

Les expériences de solubilité de l'eau dans les différents minéraux composant le manteau supérieur (olivine, pyroxène) permettent d'estimer que celui-ci peut contenir au plus en moyenne de 0.1 à 0.2 wt% en eau (Ohtani (2005)), quantité équivalente à celle de 2.5 à 3 fois la masse des océans. La teneur effective en eau du manteau supérieur est évaluée entre 50 et 200 ppm en masse (Hirschmann (2006)), quantité équivalente à 1/4 de la masse des océans.

La zone de transition

Les minéraux de la zone de transition (wadsleyite et ringwoodite) peuvent stocker beaucoup plus d'eau que ceux du manteau supérieur, amenant la capacité de stockage en eau de la zone de transition à 0.5-1 wt% (Ohtani (2005)). Ce qui serait équivalent à 2 à 3 fois la masse des océans. L'étude d'inclusions tend à montrer que la zone de transition contient en moyenne plus de 1000 ppm d'eau en masse (Pearson et al. (2014)), ce qui correspond à la masse des océans. Une telle teneur en eau comparativement aux autres régions du manteau induit un changement significatif des propriétés physiques, notamment plastiques, qui peut influencer sur les mouvements convectifs du manteau (Trubitsyn and Trubitsyn (2014)).

14. Instabilité thermique dans le manteau qui émet des panaches de magmas vers la surface conduisant à un volcanisme non lié à la tectonique des plaques.

Le manteau inférieur

Le manteau inférieur est probablement une zone très pauvre en eau, mais la capacité de stockage de ses minéraux (pérovskite, ferropériclase¹⁵) et sa teneur en eau sont peu connues. Cela à cause de la difficulté de mener des expériences dans ces conditions extrêmes de température et de pression, mais également de mesurer les faibles teneurs qui en résultent. Elles sont seulement évaluées à moins de 20 ppm en masse (Hirschmann (2006)). Cette quantité serait équivalente à moins de 3% de la masse des océans.

1.3 Étude expérimentale des liquides silicatés

Les propriétés des silicates peuvent être étudiées à partir d'observations sur le terrain (notamment dans le cas des roches et des laves), à la fois directes ou indirectes. De plus, connaissant la composition chimique des roches et des liquides composant le manteau terrestre, ainsi que les conditions thermodynamiques qui y règnent, il est possible de faire des expériences en laboratoire pour mesurer leurs propriétés.

1.3.1 Observations sur le terrain

Observations directes

Les roches issues de magmas émis par volcanisme peuvent être observées directement sur leur lieu de production, que ce soit au pied des volcans ou au fond des océans dans le cas des dorsales. Des roches plus en profondeur peuvent être observées après forage. Cependant, le forage le plus profond atteint 12 km de profondeur à Kola, en Russie. Cette approche ne permet donc d'observer que les roches de la croûte. Les roches en profondeur peuvent également être observées à la surface à travers des affleurements. À la faveur de processus tectoniques et de l'érosion, des roches issues du manteau peuvent y être mises à nue directement en surface (fig 1.4).



Exemple d'affleurement observé au Cap Corse, d'après www2.ac-lyon.fr.

FIGURE 1.4 – Affleurement de prasinite

Une autre observation directe est possible à partir des inclusions. Il s'agit de liquides ou solides piégés dans un cristal remonté par un magma (fig 1.5).

Ainsi, si l'inclusion se forme pendant la cristallisation du magma hôte, elle permet une fois en surface d'obtenir un échantillon directement issu de la zone de production de ce magma.

15. Minéral de composition chimique $(Mg, Fe)O$, aussi appelé magnésio-wüstite.



Cette inclusion microscopique a été trouvée dans un diamant au Brésil et constitue la première observation de ringwoodite, d'après Keppler (2014).

FIGURE 1.5 – Inclusion de ringwoodite dans un diamant

Enfin, il reste l'étude des météorites (figure). En effet, celles-ci nous permettent d'obtenir des informations sur le matériau primitif qui a conduit à la formation de la Terre, et nous donnent donc des indications sur sa composition chimique globale (Drake and Righter (2002)).



Chondrite de type LL6 trouvée en Afrique du nord, d'après wikipédia.

FIGURE 1.6 – Exemple de météorite (chondrite)

Observations indirectes

Diverses méthodes permettent d'avoir des informations indirectes sur la structure et la composition de la Terre. Parmi ces méthodes nous pouvons citer la sismologie, la gravimétrie et la magnétotellurique (Vozoff (1990)). La sismologie se base sur la propagation des ondes sismiques générées par les tremblements de terre. Et plus particulièrement sur leur temps d'arrivée en différents points de la surface du globe. Par résolution du problème inverse, il est ainsi possible de retrouver le profil de vitesse de propagation, et donc de densité, de la région traversée par l'onde. Les variations brutales de densité indiquant une transition de phase, qu'il s'agisse de transition solide-liquide ou de transition allotropique, à laquelle peut s'ajouter un changement de composition chimique. C'est à partir de telles études qu'a été déterminée la structure interne de la Terre présentée à la section 1.1.1. La gravimétrie s'intéresse aux variations du champ de pesanteur terrestre. Ces variations, reliées à la répartition de masse, permettent notamment de détecter localement des anomalies de densité par rapport à la densité moyenne (Goguel (1980)). Enfin, la magnétotellurique s'intéresse au champ magnétique induit par les courants électriques qui circulent dans la croûte et le manteau, dus en partie au vent solaire. L'interprétation de ces données par l'électromagnétisme dans les milieux permet d'obtenir le profil de conductivité (ou

résistivité) électrique du sous-sol de la région étudiée. Ces profils de conductivité peuvent révéler des zones de conductivité électriques anormalement élevées. Ces anomalies sont interprétées par la présence de liquide, celui-ci étant beaucoup plus conducteur que le solide environnant (la conductivité électronique des minéraux dans les conditions du manteau étant en général négligeable). Dans un second temps, ils permettent d'obtenir des indications sur leur composition chimique, notamment sur la présence d'éléments conducteurs comme l'eau (Yoshino and Katsura (2013)) ou les carbonates (Gaillard (2004)).

1.3.2 Reproduire les conditions thermodynamiques du manteau terrestre

Obtention de hautes pressions

Diverses méthodes de génération de hautes pressions existent (Dewaele and Sanloup (2005)). Certaines se basent sur une presse hydraulique, comme les systèmes piston-cylindre. Dans ce cas un fluide est pompé/purgé pour modifier une contrainte uniaxiale sur un piston. L'enjeu est alors de transformer cette contrainte uniaxiale en contrainte hydrostatique. Les échantillons y sont de l'ordre du mm^3 et les pressions peuvent atteindre 5 GPa. Une amélioration de ce dispositif est la presse multi-enclume de type Paris-Edinburgh, pour laquelle plusieurs enclumes vont appliquer une même contrainte sur l'échantillon selon différents axes pour assurer l'obtention d'une pression isostatique. Les pressions peuvent y atteindre 20 GPa. Enfin, la cellule à enclumes de diamant repose sur l'application d'une force sur une surface plus réduite. Elle permet donc d'atteindre plus facilement des pressions plus élevées, jusqu'à 150 GPa. Cependant la taille des échantillons, et donc les possibilités d'expérimentations, y sont très réduites (les échantillons sont 1000 fois plus petits que dans une presse gros volume), ce qui limite les mesures *in-situ* possibles.

Obtention de hautes températures

Les hautes températures peuvent être générées de deux manières différentes (Dewaele and Sanloup (2005)). D'une part, avec un four électrique. Le chauffage se fait alors par effet Joule. Toutefois, le domaine de température peut être limité à 1500-2000 K à cause de la dégradation de l'enclume par le chauffage. D'autre part, avec un laser infrarouge intense, par absorption du rayonnement par le milieu. Cette méthode permet d'atteindre des températures plus élevées, allant jusqu'à 3000 K. Mais avec l'inconvénient que le chauffage est local et limité en temps, à cause de la diffusion de la chaleur, à la durée pendant laquelle le laser est allumé. Ce qui peut poser des problèmes d'homogénéité de la température et de la pression, et donc créer de forts gradients.

1.3.3 Propriétés des silicates

Plusieurs propriétés physico-chimiques sont particulièrement importantes pour déterminer le comportement des liquides silicatés en surface et dans le manteau.

Structure

La structure des liquides silicatés peut être étudiée à partir de la diffraction de rayons X ou de neutrons ainsi que par RMN et spectroscopie Raman. Il s'agit cependant d'une structure globale, qui ne permet pas d'identifier simplement la contribution des différentes espèces atomiques. Ces études mettent en évidence le fait que le liquide se présente au niveau microscopique sous la forme d'un réseau de tétraèdres SiO_4 interconnectés entre eux. L'atome de silicium peut être remplacé par un atome d'aluminium, de titane ou de fer^(III). Ces atomes sont dits formateurs de réseau. Par opposition, le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium, le fer^(II), entre autres, vont localement interrompre ces chaînes et sont dits modificateurs de réseau. La connectivité de ce réseau caractérise son degré de polymérisation. Ainsi, plus le réseau sera connecté, plus le liquide sera polymérisé. De fait,

la polymérisation d'un liquide silicaté va augmenter avec la teneur en éléments formateurs de réseau (SiO_2 en particulier). Le degré de polymérisation est souvent mesuré par le rapport NBO/T (nombre d'atomes d'oxygène non pontants par tétraèdre autour d'un formateur de réseau).

Densité

C'est à partir de mesures de densité comparées aux résultats de la tomographie sismique qu'a pu être proposé le modèle actuel de la Terre. La densité, par l'intermédiaire de la flottabilité, est également un facteur significatif dans l'évolution du manteau, puisque la poussée d'Archimède est un moteur de la convection. Ainsi connaître l'équation d'état d'un liquide permet de savoir s'il existe des zones où ce fluide peut être gravitationnellement stable. La densité peut être mesurée à partir de méthodes optiques, par diffraction ou absorption de rayons X. Une autre méthode utilisée est le *sink-float*. Un échantillon d'un matériau dont l'équation d'état est connue est placé au sein du liquide et il suffit d'observer pour des conditions données si l'échantillon coule, flotte ou reste à l'équilibre. Dans ce dernier cas les densités de l'échantillon et du liquide sont égales. Lors de l'utilisation de cette méthode, il convient de prêter attention aux effets de bords, ainsi qu'aux éventuels problèmes de convection. Ces études montrent que dans les conditions thermodynamiques qui nous intéressent, les liquides silicatés ont une densité d'environ 3 g/cm^3 (pour une revue voir Lange and Carmichael (1987)). Cela nous permet de lier profondeur et pression à partir du gradient hydrostatique qui en résulte d'environ 0.3 kbar/km .

Viscosité

La viscosité joue un rôle important dans les phénomènes dynamiques du manteau puisqu'elle va limiter la dynamique des fluides magmatiques, intervenant ainsi dans le processus de différenciation chimique du manteau. La viscosité joue également un rôle important dans les styles éruptifs des volcans. Pour les magmas les moins visqueux (laves basaltiques), les bulles de volatils peuvent s'échapper librement et le magma va s'écouler le long des pentes du volcan. Pour les magmas les plus visqueux (laves andésitiques ou rhyolitiques), les bulles vont se retrouver piégées. Lors de la cristallisation du magma qui s'opère par la suite durant sa remontée, ces bulles peuvent conduire à une fragmentation du liquide, donnant ainsi lieu à des coulées pyroclastiques (coulées de cendres et de vapeur d'eau). La viscosité est également déterminante dans la dynamique des océans magmatiques¹⁶. Elle peut être mesurée à l'aide de la vitesse de chute d'une bille dans le liquide. Cependant, cette méthode est source d'incertitude, puisqu'il faut que le régime permanent de la chute avec frottements visqueux soit atteint et que les effets de bords soient négligeables. Ces études (pour une revue, voir Hui and Zhang (2007), Giordano et al. (2008) et Duan (2014b)) mettent en évidence que la viscosité d'un liquide silicaté augmente avec son degré de polymérisation (et donc avec sa teneur en SiO_2)

Conductivité électrique

La conductivité électrique ne joue pas de rôle particulier dans la dynamique du manteau. Mais comme nous l'avons vu, elle peut donner de précieuses indications sur la présence de liquide ainsi que sur leur teneur en éléments conducteurs (eau, carbonates...). Elle est mesurée en laboratoire à partir du spectre d'impédance complexe d'un échantillon placé entre deux électrodes (voir Laumonier et al. (2015) pour un exemple de méthode).

1.3.4 Effets de l'eau sur les propriétés des silicates

Les effets de l'eau sur les propriétés des roches et des magmas sont considérables au vu des faibles teneurs mises en jeu. Nous avons déjà évoqué plus haut son rôle de fondant,

16. Produit de la fusion partielle de la Terre suite à l'énergie libérée par l'accrétion.

qui peut permettre d'amorcer une fusion partielle. L'eau étant un élément volatil, elle va alors se concentrer dans les magmas ainsi créés. Aussi, elle intervient également dans la cinétique de cristallisation. Nous nous intéresserons uniquement par la suite aux effets de l'eau sur les propriétés des silicates fondus.

Structure

Le premier effet de l'eau sur les silicates est dû à la réaction de dissociation de l'eau, résumée sur la figure 1.7 où O_s est un oxygène du réseau silicaté.

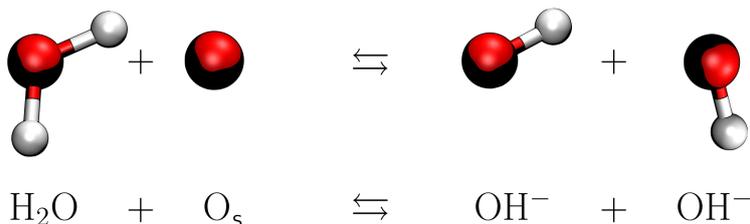


FIGURE 1.7 – Réaction de dissociation de l'eau dans un silicate

Celle-ci va contribuer à casser la structure du réseau silicaté et donc à dépolymériser le liquide. Cette dépolymérisation va être lourde de conséquences sur les propriétés du liquide. La réaction de dissociation pose également la question de la spéciation de l'eau (i.e. l'équilibre entre eau moléculaire et groupements hydroxyles). Elle peut être déterminée expérimentalement à partir de spectroscopie Raman ou infrarouge. Cependant, la spéciation est généralement déterminée dans le verre après trempe du liquide. Or il a été montré que la spéciation pouvait se rééquilibrer pendant la trempe (Shen and Keppler (1995), Nowak and Behrens (1995), Chertkova and Yamashita (2015)). De fait, la spéciation dans le verre ne représente pas celle dans le liquide dont il est issu.

Densité

L'eau a pour effet de diminuer la densité du silicate, ce qui va favoriser d'autant plus l'ascension du magma dans le manteau. Cet effet peut être quantifié par le volume molaire partiel, qui représente l'augmentation du volume d'un système lors de l'ajout d'une certaine quantité d'une espèce chimique. Les études sur le volume molaire partiel montrent que ce dernier ne dépend pas ou faiblement de la composition du silicate dans lequel l'eau est dissoute (Malfait et al. (2014)).

Viscosité

L'effet de l'eau sur la viscosité est d'amplitude très variable en fonction de la composition chimique du silicate et de la température. Dans tous les cas, l'addition d'eau conduit à un abaissement de la viscosité du liquide, avec une baisse plus marquée pour les premiers 2-3 wt% d'eau ajoutée. La diminution de la viscosité induite par cette eau est d'autant plus marquée que le silicate considéré est polymérisé et que la température est proche de la température de transition vitreuse, pouvant aller jusqu'à plusieurs ordres de grandeur. Cet effet joue un grand rôle dans les éruptions volcaniques, puisque l'exsolution de l'eau va entraîner une brusque augmentation de la viscosité du magma et favoriser ainsi le processus qui conduit à sa fragmentation.

Conductivité électrique

L'eau va augmenter la conductivité électrique des silicates en jouant sur deux niveaux. D'une part par la dépolymérisation de la structure, qui permet un déplacement plus facile

des ions. Et d'autre part par la mobilité des protons, qui peuvent comme dans l'eau sauter d'oxygène en oxygène. Ce qui leur permet de conduire plus facilement le courant (et explique la haute conductivité molaire des ions hydroxydes et oxonium dans l'eau pure). La présence d'eau est par ailleurs un des candidats pour expliquer les anomalies de conductivité qui peuvent être observées dans le manteau (Yoshino and Katsura (2013)).

Solubilité

La solubilité de l'eau dans les liquides silicatés est une grandeur clé, et notamment son évolution avec la température et la pression. En effet, lors de l'ascension des magmas, la pression diminuant, ceux-ci passent d'un état sous-saturé en eau à un état sursaturé en eau, ce qui conduit à la formation de bulles. La connaissance de la solubilité de l'eau dans les silicates en fonction des conditions thermodynamiques permet donc non seulement d'évaluer les capacités de stockage des magmas, mais également de prévoir le début de la nucléation. La solubilité est déterminée après trempe du mélange sursaturé, la teneur en eau étant évaluée par des méthodes optiques (spectroscopie) ou chimiques (titrage par la méthode de Karl-Fischer). Ces expériences permettent de mettre en avant l'effet prépondérant de la pression sur la solubilité, celui de la température étant moindre (pour une revue, voir Duan (2014a)). L'étude expérimentale de la solubilité couvre des pressions jusqu'à 10 kbar et la dispersion des données ne permet pas d'établir une dépendance claire avec la composition. Elle permet néanmoins de mettre en avant une solubilité beaucoup plus forte comparativement aux autres espèces volatiles du manteau, comme le CO_2 ou les gaz nobles.

Tension superficielle

La tension de surface représente le coût énergétique pour le maintien d'une interface entre deux milieux. Celle-ci joue donc un rôle primordial dans les phénomènes de mouillage entre solide et liquide, ainsi que dans la formation et la croissance de bulles de volatils. Ces dernières étant l'un des moteurs de l'ascension des magmas en les entraînant avec elles. La tension superficielle entre deux liquides peut être déterminée par des méthodes de balance d'arrachement, ou de détachement de gouttes. Ces expériences (pour une revue voir Colucci et al. (2016)) montrent aux basses pressions une augmentation de la tension de surface avec la température, ce comportement étant inhabituel lorsqu'on le compare à celui des liquides purs (comme l'eau avec sa vapeur).

1.3.5 Limites des études expérimentales

Nous avons vu que les méthodes de chauffage et de montée en pression limitent la plage de température et de pression accessible. Cela est principalement le cas pour les mesures de densité, qui ne sont limitées que par la précision des appareils de mesure de pression et de température. D'autres limitations peuvent provenir des instruments et de la méthode utilisés pour la mesure d'une grandeur donnée *in-situ*, ce qui est le cas de la viscosité et de la conductivité électrique. Les instruments de mesures, qui doivent être incorporés dans l'échantillon, limitent alors la pression à quelques GPa et la température à environ 1700 K. Les données obtenues peuvent être extrapolées à partir de modèles thermodynamiques ou d'ajustements empiriques, mais ceux-ci apportent peu de plus-value au-delà de leur capacité à pallier un manque de données expérimentales. Dans ce contexte, la dynamique moléculaire est un outil intéressant pour compléter les données expérimentales existantes tout en apportant un point de vue microscopique sur la physique mise en jeu.

Chapitre 2

Dynamique moléculaire

2.1 Principe

En complément aux expériences *in-situ* sur les magmas hydratés, difficiles à réaliser aux conditions du manteau terrestre, nous proposons ici une approche théorique basée sur les simulations moléculaires pour faire ces expériences *in silico*. Cette méthode numérique se fonde sur une vision de la matière à l'échelle atomique. À ces échelles, c'est la mécanique quantique qui fait loi. À partir des premiers principes celle-ci nous permet d'obtenir l'évolution rigoureuse du système étudié en calculant à un instant donné sa fonction d'onde grâce à l'équation de Schrödinger. La grande force de ces méthodes, dites *ab-initio*, réside dans leur capacité à décrire rigoureusement la liaison chimique et des effets purement quantiques. Elles ne restent pour autant pas dépourvues d'approximations, notamment dans le traitement des corrélations entre électrons. Leur inconvénient majeur réside dans le coût en temps de calcul extrêmement élevé, ce qui limite de fait le nombre total de particules considérées à quelques centaines, ainsi que les durées simulées à quelques dizaines de picosecondes. Bien que cela pose moins de problème pour le calcul des propriétés thermodynamiques et structurales, il s'agit d'une toute autre affaire pour les propriétés de transport, qui nécessitent des temps simulés plus importants pour être déterminées de façon fiable. Pour éviter cet écueil, il convient de s'affranchir de la description de la structure électronique exacte des atomes, en représentant les effets par un potentiel d'interaction interatomique effectif. Nous passons ainsi de la dynamique moléculaire *ab-initio* à la dynamique moléculaire classique, bien qu'historiquement, la seconde ait été développée avant la première. Cette méthode a été implémentée à deux dimensions pour la première fois par Alder et Wainwright en 1957 pour étudier un gaz de sphères dures. Les progrès de la méthode ont par la suite permis d'étudier des systèmes soumis à des interactions plus complexes, tels les fluides de Lennard-Jones (1964), l'eau (1971) et les protéines (1977). La dynamique du système, mélange d'atomes (ou d'ions) et de molécules, sera alors simulée par la dynamique newtonienne. Nous aborderons plus loin les limitations induites par cette approche. Cette dernière permet de générer des microétats du système (défini par l'ensemble des positions \vec{r} et des vitesses \vec{v} de chacun des atomes qui le composent) au cours de son évolution dans l'espace des phases à partir des équations du mouvement. Nous verrons par la suite comment, à partir de ces configurations, il est possible de calculer les propriétés thermodynamiques, déterminer la structure, mais également les coefficients de transport du système étudié. Cette approche possède plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet d'avoir un cadre théorique unique pour déterminer des propriétés aussi différentes que la densité, la viscosité ou la conductivité électrique. Ensuite, elle permet d'avoir une compréhension des phénomènes à l'échelle atomique. Enfin, la dynamique moléculaire n'a pas les mêmes contraintes sur les conditions thermodynamiques accessibles que les expériences, et permet donc notamment d'atteindre des pressions et des températures plus élevées que dans les expériences.

2.2 Mise en œuvre

Nous allons dans cette section exposer quelques bases de la dynamiques moléculaire. Plusieurs ouvrages complets sur le sujet pourront être consultés pour en savoir plus (Frenkel and Smith (1996) et Allen and Tildesley (1987)).

2.2.1 Algorithme de Verlet

Le système étudié est un ensemble de particules dont les interactions sont régies par la mécanique classique. La méthode la plus couramment utilisée pour la résolution des équations du mouvement est celle employée pour la première fois par Verlet en 1967. Dans ce cadre un développement limité de la trajectoire au temps t s'écrit, selon la deuxième loi de Newton

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \cdot dt + \frac{\vec{f}(t)}{2m} \cdot dt^2 + O(dt^3). \quad (2.1)$$

Si l'on prend cette relation, cette fois-ci en $t - dt$

$$\vec{r}(t - dt) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t) \cdot dt + \frac{\vec{f}(t)}{2m} \cdot dt^2 + O(dt^3), \quad (2.2)$$

il est alors possible d'en déduire directement la vitesse à l'instant t , lorsque le temps est discrétisé en intervalles de largeur Δt (et dans la limite où celui-ci tend vers 0)

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (2.3)$$

L'erreur sur la vitesse est donc de l'ordre de Δt^2 . Nous pouvons également obtenir la position à l'instant $t + \Delta t$ en fonction de la position à l'instant t et celle à l'instant $t - \Delta t$:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{\vec{f}(t)}{m} \cdot \Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (2.4)$$

Cette formulation ne nécessite pas de connaître la vitesse des particules. L'erreur sur la position est donc de l'ordre de Δt^4 . Il pourrait dans ce cas être tentant de choisir Δt le plus faible possible pour améliorer la précision de l'algorithme. Cela peut cependant mener à deux écueils, à savoir d'une part une durée simulée $N_{it}\Delta t$, où N_{it} est le nombre d'itérations, trop courte, et d'autre part des erreurs d'arrondis numériques. Maximiser Δt pour augmenter cette durée simulée sans augmenter le nombre d'itérations pose également problème, puisque cela empêche de conserver correctement l'énergie. L'équilibre entre ces deux contraintes amène à choisir des valeurs de Δt de l'ordre de 1 femtoseconde (ce qui donne une énergie conservée à 10^{-5} près). Nous pouvons remarquer que cet algorithme est un processus à deux temps, ce qui reste cohérent avec le fait que la seconde loi de Newton s'exprime sous la forme d'une équation différentielle linéaire d'ordre 2. Dans cet algorithme, l'étape la plus couteuse en temps de calcul est le calcul des forces qui s'exercent entre particules, qu'il s'agisse d'interactions à deux ou trois corps. À ces échelles, les forces sont toutes conservatives (et dérivées de l'interaction électromagnétique). Toute la dynamique du système réside donc dans le potentiel d'interaction entre les différentes particules, élément central de la dynamique moléculaire.

2.2.2 Conditions aux limites

Malgré la taille des systèmes mis en jeu nous pouvons tout de même obtenir des résultats valables à la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ avec N/V constant). Cependant, à ces échelles réduites les effets de bord peuvent jouer un rôle prépondérant, de part le rapport surface/volume élevé du système. Le choix des conditions aux limites sur les bords de la boîte de simulation devient alors crucial. Pour nous affranchir des effets de surface, nous

allons utiliser des conditions aux limites périodiques (voir par exemple Allen and Tildesley (1987)). La boîte de simulation est dupliquée dans les trois dimensions de l'espace pour former un réseau infini. Cette périodicité implique que si une particule se déplace dans la boîte de référence, toutes ses images périodiques effectuent le même déplacement. Ainsi, si une particule quitte la boîte de référence par l'une de ses faces, l'une de ses images y fera irruption par la face opposée. Le nombre de particules dans la boîte de référence reste de fait constant. Cette approche complique nécessairement le calcul des forces exercées sur les particules, puisque celles-ci vont interagir avec toutes les particules de la boîte de référence, mais aussi avec toutes les images périodiques (y compris ses propres images). La méthode pour résoudre ce problème va dépendre de la portée de l'interaction considérée par rapport à la taille de la boîte, qui peut être à courte portée (qui décroît à grande distance plus vite que $1/r^\alpha$, avec $\alpha > d$ dimension de l'espace) ou à longue portée (qui décroît à grande distance moins vite que $1/r^\alpha$, avec $\alpha < d$ dimension de l'espace).

- interaction à courte portée : dans ce cas, une particule ne va interagir significativement qu'avec ses plus proches voisines. De fait, il est possible de considérer qu'elle n'interagit qu'avec l'image périodique la plus proche de chaque autre particule du système. Cette convention est dite d'image minimale. Il est également possible d'appliquer un rayon de coupure à l'interaction qui au-delà de cette distance ne sera pas prise en compte, ce qui permet de réduire le temps de calcul.
- interaction à longue portée : dans ce cas, les méthodes précédentes ne peuvent pas être appliquées puisque l'interaction avec les autres images périodiques ne peuvent être négligées (de même que l'interaction de la particule avec ses propres images). La seule interaction de ce type que nous utiliserons est l'interaction coulombienne. Pour la prendre en compte nous utiliserons la méthode de la somme d'Ewald (voir par exemple Allen and Tildesley (1987)), largement utilisée dans la littérature et qui ne sera pas détaillée ici.

2.2.3 Dynamique moléculaire et ensembles statistiques

Nous avons signalé que la détermination des propriétés d'un système par dynamique moléculaire repose sur la mécanique statistique. Pour cela, il convient de savoir dans quel ensemble statistique nous nous plaçons. La dynamique moléculaire basée sur l'algorithme de Verlet conserve le nombre de particules N , le volume V et l'énergie E (puisque le système est isolé et hamiltonien). Elle se place donc dans l'ensemble micro-canonique (NVE). Il peut cependant s'avérer plus pratique, notamment en vue de comparaisons avec des résultats expérimentaux, d'utiliser comme paramètres de contrôle la température T à la place de l'énergie et la pression P à la place du volume. En physique statistique, cet ensemble est obtenu en plaçant le système en contact avec un thermostat et un barostat, représentation idéale d'un système extérieur infiniment grand dont la température (resp. la pression) n'est pas modifiée par des variations d'énergie interne (resp. de volume) du système. Pour simuler en dynamique moléculaire leurs effets sans pour autant augmenter le nombre de particules, il est possible d'utiliser des contraintes ad-hoc. Divers algorithmes existent pour appliquer ces contraintes. Nous allons utiliser la méthode de Nosé-Hoover (voir par exemple Frenkel and Smith (1996)), qui consiste à ajouter des degrés de liberté macroscopiques au système pour simuler ceux du thermostat et du barostat. Ils se traduisent en pratique par une force de type frottements visqueux sur les particules qui va permettre au système de relaxer vers la température et la pression voulues. En ce qui concerne la pression, il est également nécessaire de considérer le volume comme l'un des degrés de liberté du système. Ces réservoirs possèdent leur propre inertie qu'il est possible de contrôler et d'adapter au temps caractéristique d'évolution du système. Il convient cependant de signaler que dans ces cas précis, la dynamique du système est biaisée. Bien que cela ne pose aucun problème pour la détermination des grandeurs thermodynamiques, les coefficients de transport peuvent s'en trouver affectés. Ceux-ci seront donc calculés préférentiellement dans l'ensemble NVE. En présence de molécules d'eau dissociables, ces simulations seront faites dans l'ensemble

NVT pour évacuer l'énergie libérée par la réaction.

2.2.4 Limites de la dynamique moléculaire

Malgré ses performances, la dynamique moléculaire admet des limites qu'il est nécessaire d'avoir à l'esprit. La première réside dans la modélisation elle-même de l'interaction entre atomes par un potentiel effectif classique. Non seulement cela mène à une description approchée des réactions chimiques et des interactions entre les atomes, mais cela contraint également à ajuster les paramètres du potentiel à partir de résultats d'expériences ou de simulations *ab-initio*. Cette paramétrisation limite de fait la plage sur laquelle le potentiel peut être considéré comme fiable. De même, l'utilisation d'une approche classique ne permet pas de rendre compte d'effets purement quantiques (conduction électronique dans les solides, inversions de molécules par effet tunnel...). À ces limites intrinsèques liées à la méthode elle-même s'ajoutent des limites dues à la puissance de calcul des ordinateurs actuels. Avec un pas de temps de $\Delta t = 1\text{fs}$ (10^{-15}s), les simulations vont être limitées à une durée de temps simulé de quelques dizaines à une centaine de nanosecondes (10^{-9}s) pour 10^7 à 10^8 itérations. Cela suffit amplement pour la détermination des propriétés thermodynamiques de la structure et de certains coefficients de transport (diffusion, viscosité...) d'un liquide peu visqueux, mais représente un frein majeur pour l'étude de phénomènes dont la cinétique est plus lente (transition de phase liquide-solide ou solide-solide, transition vitreuse, états métastables, solides visco-élastiques, réactivité chimique, liquides très visqueux...). Cette limite en terme de durée simulée pose également des limitations au niveau des conditions thermodynamiques qui peuvent être étudiées. De même, avec un système composé de quelques milliers de particules, la boîte de simulation atteindra des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres. De telles échelles, en conjonction avec les conditions aux limites périodiques, n'empêchent pas d'obtenir des résultats valables à la limite thermodynamique. Mais de la même manière, cela représente un frein pour l'étude de phénomènes dont l'échelle est supérieure (mouvements collectifs, ségrégation, polycristaux...). De plus, la physique statistique nous apprend que les fluctuations relatives des diverses grandeurs thermodynamiques décroissent en $1/\sqrt{N}$. Ce faible nombre d'atomes simulés peut donc engendrer des fluctuations non négligeables, qui vont se répercuter sur les incertitudes des grandeurs calculées. Ces limitations font que les dynamiques moléculaire classique et *ab-initio*, ne peuvent en aucun cas remplacer les expériences. Elles forment au contraire trois approches complémentaires.

2.3 Calcul des propriétés physiques

Nous allons montrer dans cette section comment à partir des grandeurs microscopiques obtenues par la dynamique moléculaire nous pouvons calculer les propriétés macroscopiques du système simulé.

2.3.1 Propriétés thermodynamiques

Conditions thermodynamiques

Au cours d'une simulation de dynamique moléculaire, la température se calcule simplement à partir du théorème de l'équipartition de l'énergie

$$\frac{3}{2}k_B T = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle, \quad (2.5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, N le nombre total de particules, m_i la masse de l'atome i et v_i sa vitesse. Les crochets correspondent à une moyenne sur l'ensemble des configurations. La pression quant à elle est calculée à partir du tenseur des contraintes

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N (m_i v_{i,\beta} v_{\alpha,j} + r_{i,\alpha} f_{i,\beta}) \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (2.6)$$

où V est le volume du système, m_α la masse de l'atome α , $v_{i,\alpha}$ (resp. $v_{i,\beta}$) sa vitesse selon l'axe α (resp. β), $r_{i,\alpha}$ sa position selon l'axe α et $f_{i,\alpha}$ la composante de la force totale qui lui est appliquée selon l'axe α . La pression est alors égale à la moyenne du tiers de la trace de ce tenseur.

Équation d'état

Dans des conditions thermodynamiques données il est aisé à partir du volume de la boîte de simulation de calculer sa densité $n=M/V$ (où M est la masse du système). Nous avons ajusté les isothermes que nous avons obtenues par simulations par une équation d'état bien adaptée à l'étude des silicates cristallins et fondus, celle de Birch-Murnaghan du troisième ordre :

$$P = \frac{3}{2} K_T \left\{ \left(\frac{n}{n_{ref}} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{n}{n_{ref}} \right)^{\frac{5}{3}} \right\} \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K') \left[\left(\frac{n}{n_{ref}} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (2.7)$$

où K_T est le module de compression isobare à la température T , K' sa dérivée par rapport à la pression, n la densité du liquide à T et P , et n_{ref} la densité du liquide à la température T et à une pression de 1 bar. À partir d'une isotherme à une température de référence T_0 il est possible d'évaluer le coefficient d'expansion thermique $\alpha(T)$ à partir de la relation

$$n_{ref}(T) = n_{ref}^0 \exp^{-\int_{T_0}^T \alpha(u) du}, \quad (2.8)$$

où n_{ref}^0 est la densité à la température T_0 et à la pression de 1 bar. Ce coefficient d'expansion thermique est approximé par une fonction linéaire de la température

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T. \quad (2.9)$$

À partir de plusieurs isothermes il est également possible d'obtenir l'évolution avec la température du module de compressibilité isotherme qui est approximée par une loi polynomiale simple

$$K_T = K_{T_0} (1 - b_1(T - T_0) - b_2(T - T_0)^2). \quad (2.10)$$

La dérivée K' peut elle aussi évoluer avec la température. Cette évolution est approximée par une évolution affine

$$K' = K'_0 + K'_1(T - T_0). \quad (2.11)$$

Notez que l'incertitude numérique sur la densité calculée par dynamique moléculaire (due à la fluctuation du volume dans l'ensemble NPT) est de l'ordre de 1%.

2.3.2 Structure

Un grand avantage des simulations moléculaires réside dans leur capacité à donner une description très détaillée de la structure du système à l'échelle atomique.

Fonctions de distribution de paire

La principale information structurale qu'il est possible d'obtenir est l'ensemble des fonctions de distribution de paire $g(r)$. Pour une paire d'atomes i - j , celle-ci correspond à la densité de probabilité pour un atome j d'être à la distance r de l'atome i , rapportée à la

densité de probabilité correspondant à un milieu continu homogène et isotrope. En dynamique moléculaire, cette fonction est discrétisée sur des intervalles de largeur dr , et est calculée comme suit

$$g_{ij}(r) = \frac{\text{nombre d'atomes } j \text{ à une distance comprise entre } r \text{ et } r+dr \text{ de l'atome } i \text{ dans le milieu}}{\text{nombre d'atomes } j \text{ à une distance comprise entre } r \text{ et } r+dr \text{ de l'atome } i \text{ dans un milieu homogène}}. \quad (2.12)$$

À noter que ce calcul n'est pertinent que pour des distances inférieures à la moitié de la taille de la boîte. En effet, pour des distances supérieures la périodicité induite par les conditions aux limites conduit à une $g(r)$ différente de celle calculée pour un milieu de taille réellement infinie. Pour les silicates anhydres, les 10 éléments majeurs retenus pour la composition des liquides simulés mènent à 55 $g(r)$ différentes comme nous le verrons plus loin. Cependant, en raison de l'abondance relative des différents éléments, ces 55 $g(r)$ ne seront pas toutes pertinentes. Avec la présence d'eau, il est possible de calculer les $g(r)$ entre H et l'ensemble des autres atomes constituant le système. Mais il est de plus possible, comme nous le verrons plus loin, de définir un certain nombre d'espèces protonées H^+ , OH^- , H_2O et H_3O^+ . Aux $g(r)$ présentées précédemment s'ajouteront donc celles entre ces différentes espèces protonées (en prenant l'oxygène comme centre de masse) avec les cations du silicate. Les fonctions de distribution de paires sont obtenues expérimentalement par diffraction de rayons X et déduites du facteur de structure $S(k)$ selon la relation

$$G_X(R) = \frac{1}{2\pi^2 R \rho} \int_0^\infty k S(k) \sin(kR) dk, \quad (2.13)$$

où $\rho=N/V$ est la densité atomique du milieu. Au contraire ce facteur de structure peut être obtenu à partir des $g(r)$ obtenues par dynamique moléculaire grâce à l'expression suivante

$$S(k) = \rho \sum_{i,j}^N C_i C_j f_{ij}(k) \int_0^\infty r (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin(kr)}{k} dr, \quad (2.14)$$

où C_i est la fraction molaire de l'espèce i et où les facteurs $f_{ij}(k)$ sont déterminés à partir des facteurs de structures atomiques tabulés $f_i(k)$ (Waasmeier and Kirfel (1995)) selon la relation

$$f_{ij}(k) = \frac{f_i(k) f_j(k)}{\left[\sum_{i=1}^N C_i f_i(k) \right]^2}. \quad (2.15)$$

Coordinance

À partir des fonctions de distribution de paire il est possible de calculer la coordinance, en particulier entre l'oxygène et les cations qui constituent le milieu. Celle-ci correspond au nombre de plus proches voisins, i.e. de voisins présents dans une sphère de rayon r_c , le premier minimum de la $g_{ij}(r)$ concernée d'une espèce atomique i pour une espèce j . La coordinance d'un atome j pour un atome i s'obtient en intégrant $g_{ij}(r)$ selon

$$N_C = \int_0^{r_c} 4\pi r^2 \rho_j g_{ij}(r) dr, \quad (2.16)$$

où $\rho_j=N_j/V$ est la densité atomique de l'espèce j .

2.3.3 Propriétés de transport

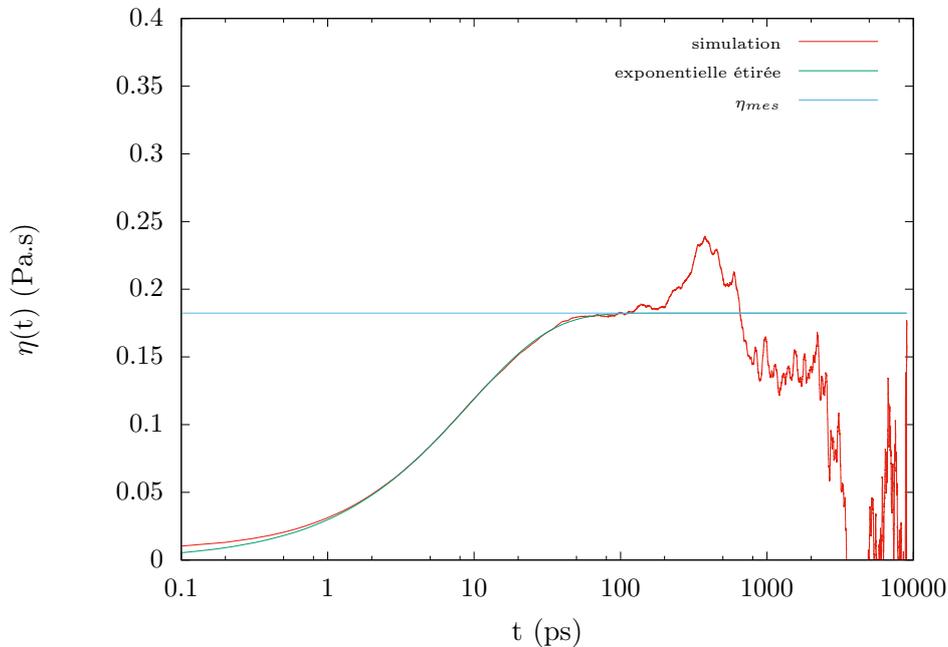
Les propriétés de transport que nous allons étudier sont obtenues à partir de la limite aux temps infinis d'une variable microscopique dépendante du temps. Les moyennes utilisées dans cette partie sont faites sur toutes les origines de temps possibles. La statistique sera donc plus riche, et la moyenne plus fiable, aux temps courts qu'aux temps longs.

Viscosité

La viscosité est calculée à partir de l'autocorrélation d'un élément non-diagonal du tenseur des contraintes selon la formule de Green-Kubo (Kubo (1966))

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty dt \langle P_{ij}(0)P_{ij}(t) \rangle, \quad (2.17)$$

où V est le volume du système, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Le résultat ne dépendant pas de l'élément non diagonal choisi, nous allons moyenner sur les trois éléments non diagonaux indépendants. Le calcul de l'intégrale en fonction du temps t simulé, notée $\eta(t)$ sera effectué numériquement par la méthode des rectangles et la viscosité sera repérée par un plateau de l'intégrale en fonction du temps (figure 2.1). La détermination de la viscosité par cette méthode conduit à une erreur sur la viscosité qui correspond aux fluctuations autour du plateau. Une estimation de celles-ci permet de donner une borne supérieure à l'incertitude relative sur la viscosité de l'ordre de 10% (elle peut être supérieure pour les liquides très visqueux).



La viscosité mesurée correspond au plateau de $\eta(t)$ aux temps long. Elle peut être aussi obtenue par ajustement par une exponentielle étirée. Les fluctuations observées aux temps longs sont dues à une statistique pauvre pour les temps qui se rapprochent de la durée totale de la simulation ($t > 200$ ps).

FIGURE 2.1 – Calcul de la viscosité

L'intervalle de temps entre les configurations utilisées pour le calcul de l'intégrale dépend du comportement de la fonction d'autocorrélation, qui est lui-même directement lié à la viscosité du système (Fig 2.2) :

- Pour un fluide peu visqueux (a), la fonction d'autocorrélation va présenter de fortes oscillations dont il faudra tenir compte et qu'il faudra résoudre pour avoir une bonne estimation de l'intégrale. Dans cette situation la fonction d'autocorrélation sera calculée toutes les 1 fs.
- Pour les fluides plus visqueux (b), la décroissance de la fonction d'autocorrélation est beaucoup plus lente. C'est le comportement aux temps longs qui devient prépon-

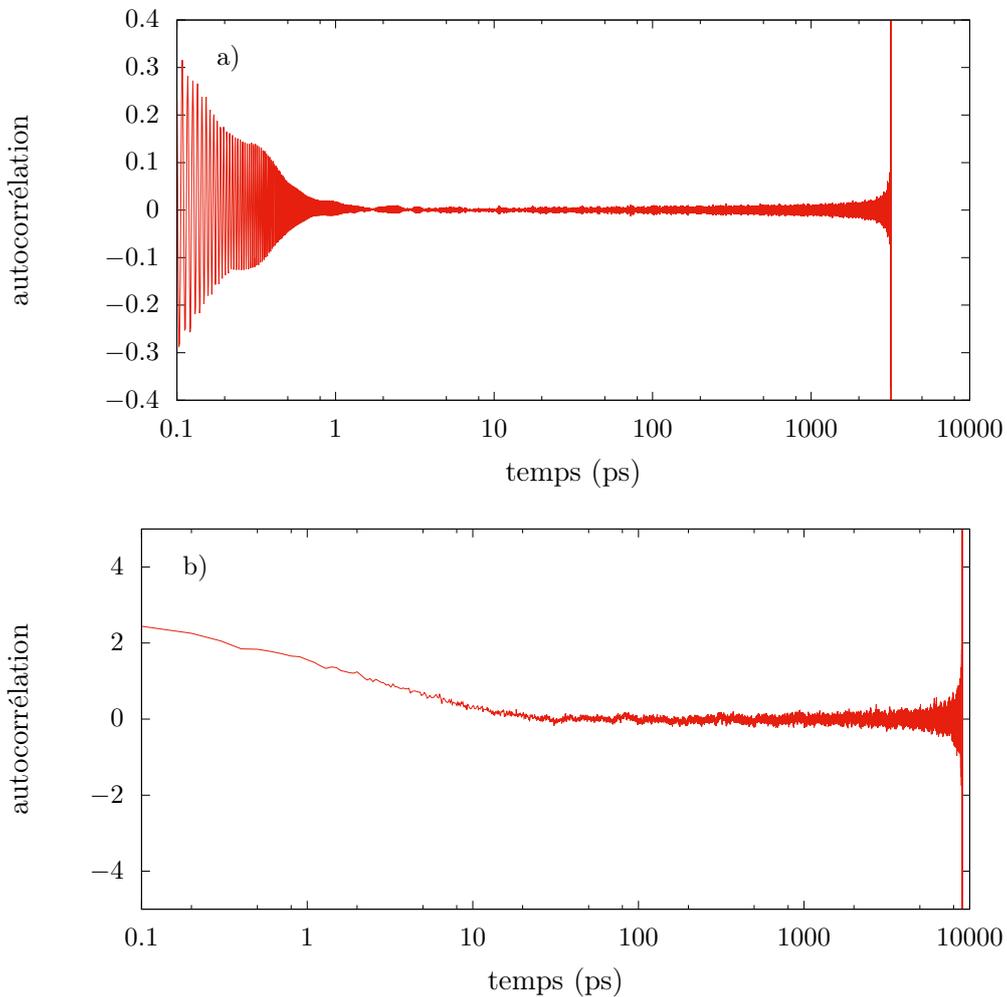
dérant dans le calcul de l'intégrale. Dans cette situation la fonction d'autocorrélation sera calculée toutes les 0.1ps.

De plus, dans tous les cas, l'intégrale peut être ajustée par une exponentielle étirée avec une très bonne précision (voir figure 2.1)

$$\eta(t) = \eta_{mes} \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{relax}}\right)^\alpha} \right), \quad (2.18)$$

où η_{mes} est la viscosité du liquide relaxé, α un exposant inférieur ou égal à 1 et τ_{relax} le temps de relaxation visqueuse. Ce dernier est relié au module élastique G_∞ par la relation de Maxwell

$$\tau_{relax} = \frac{\eta_\infty}{G_\infty}. \quad (2.19)$$



Autocorrélation du tenseur des contraintes dans le cas d'un fluide peu visqueux (a), ici de l'eau à l'ambiante, et d'un fluide visqueux (b) ici un basalte à 1673 K. Les grandes oscillations observées aux temps longs sont dues à un manque de statistique lorsque le temps considéré tend vers la durée totale de la simulation.

FIGURE 2.2 – Autocorrélation du tenseur des contraintes

Ce temps caractéristique va limiter les plages de conditions thermodynamiques accessibles, puisque le liquide doit avoir le temps de s'écouler/relaxer pour que sa viscosité puisse être

calculée. Cela se traduit par une durée de simulation qui doit être supérieure au temps de relaxation visqueuse. En pratique, cela limite la viscosité calculable par dynamique moléculaire à 100 Pa.s au maximum.

Une autre méthode de détermination de la viscosité a également été testée, basée sur la dynamique des fluides. Il s'agit d'appliquer un taux de cisaillement constant à la boîte de simulation. Il va en résulter l'existence d'une contrainte normale proportionnelle au taux de cisaillement appliqué par l'intermédiaire de la viscosité. L'utilisation de cette méthode pour la détermination de la viscosité demeure cependant limitée. La contrainte normale doit être mesurable et non noyée dans le bruit qui peut être de plusieurs kbar. Cette limitation impose donc une borne inférieure aux taux de cisaillement accessibles (de l'ordre de 10^8 s^{-1}). Or pour ces taux de cisaillement, les fluides présentent un caractère purement non-newtonien, qui ne permet donc pas d'extrapolation pour obtenir la viscosité à taux de cisaillement nul.

Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est calculé à partir du déplacement carré moyen (MSD). En effet, dans la limite des temps longs, ce dernier devient proportionnel au temps, définissant ainsi le coefficient de diffusion (Kubo (1966)) :

$$D_\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \sum_i (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \rangle}{6N_\alpha t}, \quad (2.20)$$

où N_α est le nombre total de particules de l'espèce α dans la boîte de simulation. Ce régime, dit régime diffusif, peut être repéré graphiquement lorsque le MSD en fonction du temps suit une droite de pente 1 dans une représentation log-log (Fig 2.3). Il est cependant nécessaire de bien prêter attention au fait que le système est soumis à des conditions aux limites périodiques. Le calcul doit donc se faire avec les coordonnées dites déployées (la particule diffusante est suivie dans le système infini).

Si le MSD est exprimé en Å^2 et le temps en ps, alors le coefficient de diffusion est exprimé en $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. La détermination du coefficient de diffusion par cette méthode est très précise puisque l'incertitude associée est de l'ordre de 1%. Le coefficient de diffusion est parfois relié à la viscosité η par la relation phénoménologique d'Einstein,

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (2.21)$$

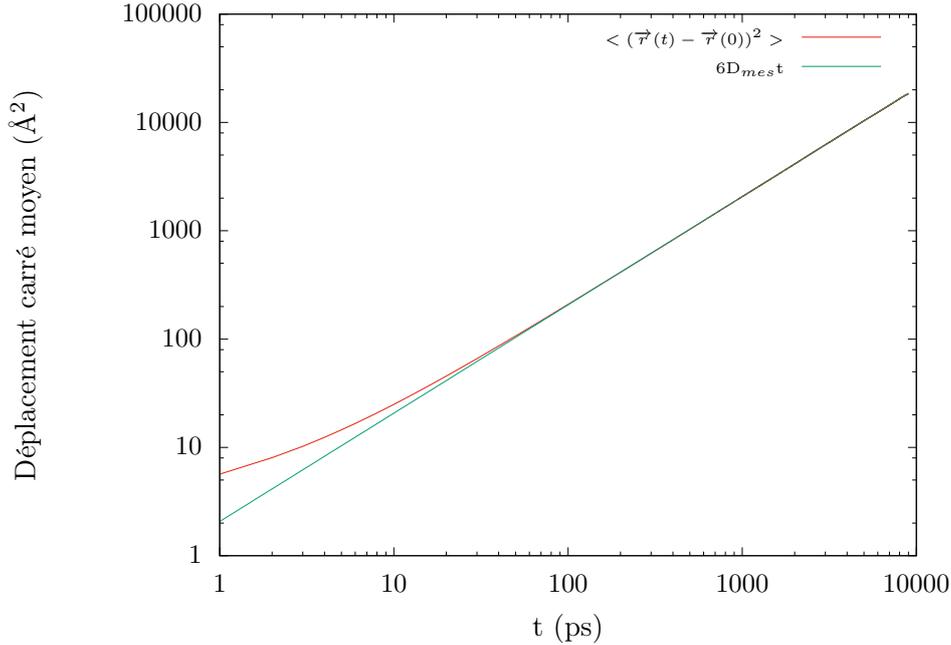
où k_B la constante de Boltzmann, T la température et r le rayon effectif de la particule considérée.

Conductivité électrique

Le calcul de la conductivité électrique est analogue à celui du coefficient de diffusion. En effet, lorsque le régime diffusif est atteint, le moment dipolaire carré moyen est proportionnel au temps (Kubo (1966)), qui lui-même est directement relié à la conductivité électrique par :

$$\sigma = \frac{e^2}{6V k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\sum_i z_i (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))]^2 \rangle}{t}, \quad (2.22)$$

où e est la charge élémentaire, V le volume du système, k_B la constante de Boltzmann, T la température et z_i la charge fractionnaire de l'atome i (en unité de charge élémentaire). Cependant dans le cadre de ce calcul la charge électrique doit être bien définie. Nous avons utilisé ici comme charge électrique la charge effective présente dans le champ de force (voir chapitre 3). Mais il convient de garder à l'esprit que la charge électrique réellement impliquée dans la conduction du courant peut être différente de celle utilisée pour les calculs de la force puisque le potentiel est empirique. Cette question importante reste par ailleurs



Le coefficient de diffusion étant une grandeur moyennée sur l'ensemble des atomes de l'espèce considérée et que le système atteint le régime diffusif à des temps courts, quelques centaines de picosecondes de simulation suffisent pour obtenir sa convergence

FIGURE 2.3 – Calcul du coefficient de diffusion

ouverte et n'a pas pu être tranchée à partir de simulations *ab-initio* à l'heure actuelle. Elle rend toujours délicates les comparaisons entre résultats de simulations et données expérimentales.

De plus, comme pour le coefficient de diffusion, les calculs doivent être faits avec les coordonnées déployées. Il faudra enfin prêter attention au fait que la conductivité électrique calculée à partir de cette formule ne correspond en réalité qu'à la contribution de la conductivité ionique à la conductivité électrique totale. Elle ne prend pas en compte la conductivité électronique et les autres effets quantiques (comme le saut de proton par effet tunnel). Cependant nous allons nous intéresser à des liquides non métalliques, pour lesquels la conductivité électronique est négligeable. La détermination de la conductivité électrique par cette méthode conduit à une incertitude relative de l'ordre de 10%.

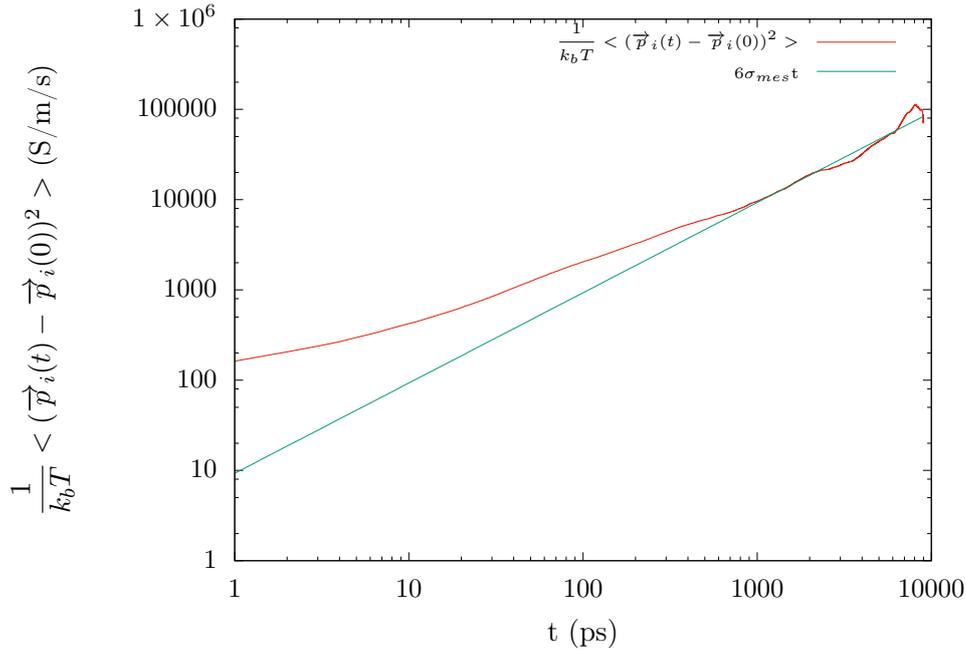
La conductivité électrique est fréquemment reliée à la diffusion des porteurs de charges à partir de la formule phénoménologique de Nernst-Einstein,

$$\sigma_{NE} = \frac{e^2}{k_b T V} \sum_{i=1}^{n_s} N_i z_i^2 D_i, \quad (2.23)$$

où N_i est le nombre d'atomes de l'espèce i , z_i sa charge associée en unité de charge élémentaire et D_i son coefficient de diffusion. En plus de l'hypothèse sur la valeur de la charge (qui est prise ici égale à la charge formelle de la chimie), cette formule revient à négliger les corrélations entre ions. Cette dernière hypothèse étant des plus discutables, cette formule est généralement utilisée en conjonction avec un facteur correctif appelé quotient de Haven qui relie σ et σ_{NE}

$$\sigma = H_R \sigma_{NE}. \quad (2.24)$$

Ce dernier permet de rendre compte de manière effective des comportements collectifs qui



La conductivité électrique étant une grandeur collective, sa convergence est plus lente que celle du coefficient de diffusion. La déviation par rapport à l'ajustement linéaire aux temps longs est due à un manque de statistique lorsque le temps considéré tend vers la durée totale de la simulation.

FIGURE 2.4 – Calcul de la conductivité électrique

interviennent dans la conduction électrique. Ainsi un quotient de Haven supérieur à 1 peut s'interpréter comme la signature de mouvements coopératifs des ions, alors qu'un quotient de Haven inférieur à 1 peut être dû à un ralentissement des charges par les corrélations anions-cations.

Constante diélectrique

La constante diélectrique est calculée à partir des fluctuations du moment dipolaire total de l'échantillon

$$\varepsilon_0 = 1 + \frac{4\pi e^2}{3V k_b T} \left[\left\langle \left(\sum_i z_i \vec{r}_i \right)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_i z_i \vec{r}_i \right\rangle^2 \right]. \quad (2.25)$$

La constante diélectrique est alors obtenue en représentant la moyenne roulante de ε_0 au cours du temps (Fig 2.5). Comme pour la diffusion et la conductivité électrique, les calculs doivent être faits avec les coordonnées déployées.

Les fluctuations autour du plateau obtenu permettent d'évaluer l'erreur faite sur la constante diélectrique à environ 10%. Elle sera dans cette thèse calculée pour l'eau pure.

2.3.4 Propriétés des mélanges

Les propriétés des mélanges, ici les mélanges eau-silicate, peuvent se classer en deux catégories. Celles relatives à des mélanges homogènes, telles le volume molaire partiel, qui seront calculées pour des systèmes sous-saturés, et celles relatives à des mélanges hétérogènes, comme la solubilité d'un gaz dans un liquide ou la tension de surface.

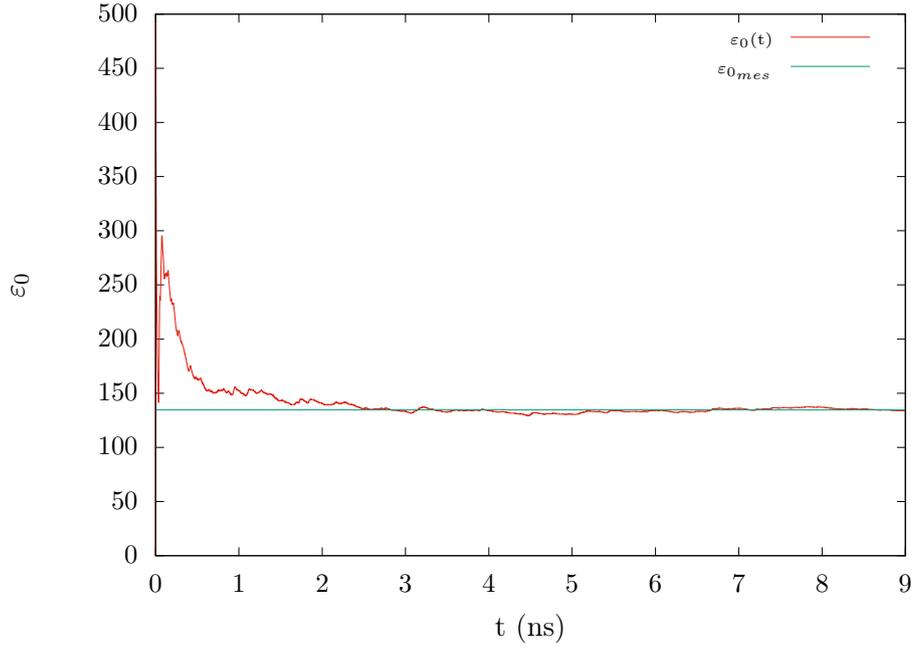


FIGURE 2.5 – Calcul de la constante diélectrique de l'eau à l'ambiante

Solubilité

La méthode de détermination de la solubilité par simulation s'inspire largement de la démarche expérimentale. Il s'agit de mettre en contact une tranche de liquide silicaté et une tranche d'eau. L'équilibration de ce système va conduire à la dissolution par le silicate d'une partie de l'eau et réciproquement. Un profil de concentration d'eau calculé le long de la boîte de simulation orthogonalement à l'interface eau-silicate, permet alors de distinguer deux plateaux. Un plateau correspondant à la phase riche en eau (la phase aqueuse), et un plateau correspondant à la phase pauvre en eau (phase silicatée). La valeur des concentrations au niveau de ces plateaux donne la composition des phases en coexistence (Fig 2.6).

Tension de surface

La tension de surface est calculée à partir des éléments diagonaux du tenseur des contraintes $P_{\alpha\beta}$. Si l'interface entre les deux phases est dans le plan yz et que la longueur de la boîte dans la direction x est L_x , alors la tension de surface est donnée par

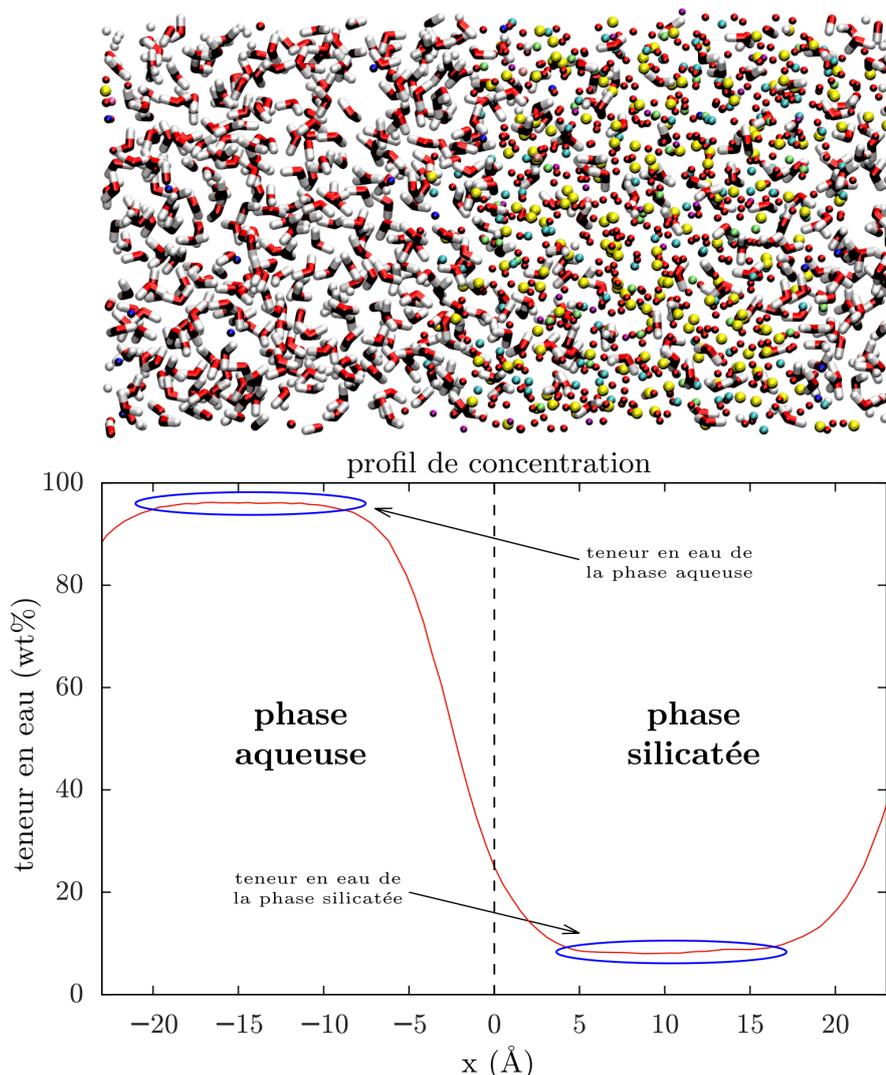
$$\gamma = \frac{L_x}{2} [P_{xx} - 0.5 * (P_{yy} + P_{zz})]. \quad (2.26)$$

La tension de surface est alors obtenue en représentant la moyenne roulante de γ au cours du temps (fig 2.7).

Volume molaire partiel

Le volume molaire partiel est défini par

$$\bar{V}_i = \left. \frac{\partial V}{\partial N_i} \right|_{P,T,N_{j \neq i}}. \quad (2.27)$$



Snapshot d'un mélange hétérogène (haut) eau(gauche)-silicate(droite). Le profil de concentration correspondant est représenté en-dessous, avec la méthode de détermination de la solubilité. À noter que non seulement l'eau se dissout dans le silicate, mais des éléments du silicate sont aussi dissous dans l'eau.

FIGURE 2.6 – Détermination de la solubilité

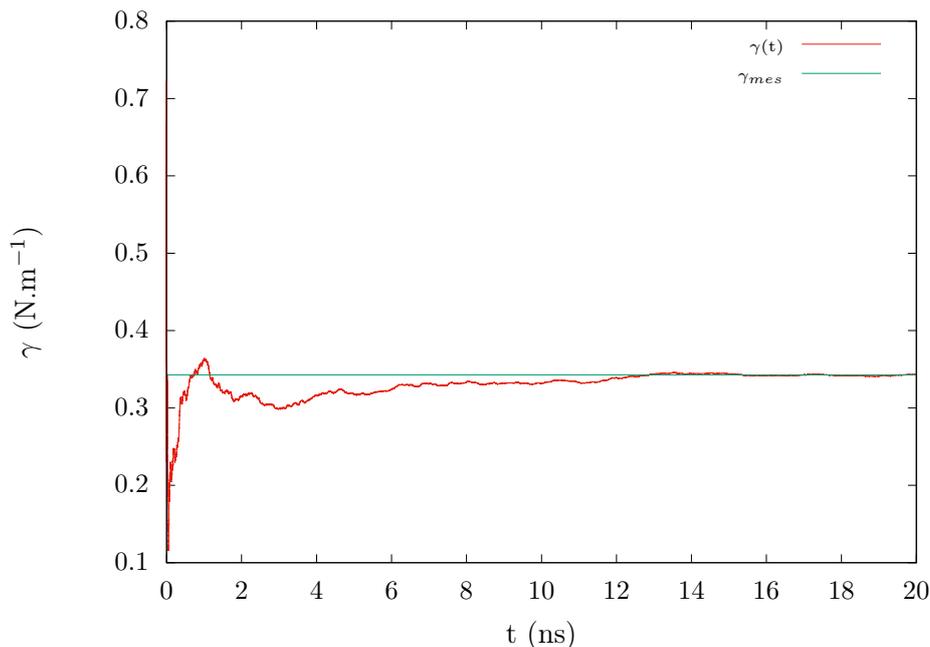
Il peut aussi bien être positif que négatif selon les interactions entre les composants du système et l'espèce chimique mise en jeu. En approximant la dérivée, il est possible d'obtenir le volume molaire partiel à partir des densités n_1 et n_2 de silicates dont la teneur en eau (exprimée sous forme de fraction massique) est respectivement w_1 et w_2 (avec $w_1 > w_2$)

$$\bar{V}_i = \frac{M_{eau}}{w_1 - w_2} \left(\frac{1 - w_2}{n_1} - \frac{1 - w_1}{n_2} \right), \quad (2.28)$$

où M_{eau} est la masse molaire de l'eau. L'incertitude sur le volume molaire partiel obtenu par MD est de l'ordre de $0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

2.4 Paramètres de simulation

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé le programme DLPOLY 2.0 (Smith and Forester (1996)) pour les simulations de dynamique moléculaire, en conjonction avec VMD



Étant une grandeur collective, la convergence de la tension de surface est lente. Le temps nécessaire pour la calculer est rallongé de la durée de simulation nécessaire pour la mise en place et la stabilisation de l'interface.

FIGURE 2.7 – Calcul de la tension de surface

(Humphrey et al. (1996)) pour la visualisation du système. Les silicates simulés sont composés d'environ 1000 atomes pour les calculs de propriétés thermodynamiques et de la structure, et de 3000 atomes pour le calcul des coefficients de transport. Pour les silicates hydratés, le silicate est composé de 1000 atomes pour le calcul de la solubilité et des propriétés thermodynamiques, et de 2000 atomes pour le calcul des coefficients de transport. Boîtes auxquelles doivent être ajoutées les molécules d'eau. La composition chimique peut légèrement varier entre les boîtes à 1000 atomes et celles à 2000-3000 atomes, mais les différences ne sont pas significatives pour induire une modification des propriétés physiques. Le pas de temps employé dans l'algorithme de Verlet est de 1 fs. Lorsque de l'eau dissociable est simulée, il peut être nécessaire de diminuer le pas de temps employé (il en va alors de même pour le temps caractéristique d'inertie du thermostat/barostat), ici à 0.5 fs. En effet, les atomes d'hydrogène sont beaucoup plus légers et ont donc une vitesse plus importante que les autres atomes à température donnée. Une résolution plus fine des équations du mouvement est alors nécessaire. Les propriétés thermodynamiques et la structure sont calculées à partir de simulations dans l'ensemble isotherme isobare, alors que les propriétés de transport sont calculées à partir de simulations dans l'ensemble microcanonique. Dans les cas pour lesquels des simulations dans l'ensemble microcanonique ne sont pas possibles (à cause de la réactivité de l'eau), les simulations seront faites dans l'ensemble canonique NVT. La procédure suivie est détaillée dans l'annexe C. Avec un pas de temps de 1 fs, une simulation 10 ns parallélisée sur 4 processeurs nécessite environ 24 heures de temps de calcul si le système est composé de 1000 atomes, et un peu plus de 200 heures s'il est composé de 3000 atomes. À cela s'ajoute le stockage des configurations nécessaires pour le calcul des coefficients de transport (de l'ordre de quelques gigas pour une simulation), et le temps nécessaire aux calculs de ces coefficients pour chaque point thermodynamique (cela représente dans cette thèse à titre d'exemple plus de 1000 coefficients de diffusion à déterminer).

Chapitre 3

Propriétés physico-chimiques des silicates fondus

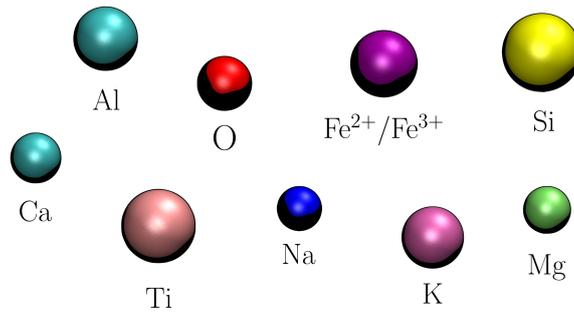
3.1 Champ de force des liquides silicatés

3.1.1 État de l’art

Les liquides silicatés ont déjà été l’objet de nombreuses études par dynamique moléculaire classique. Après les premiers travaux de Woodcock et al. (1976) sur la silice, les compositions des liquides se sont complexifiées. D’abord par l’étude de mélanges binaires ou ternaires d’oxydes (Kubicki and Lasaga (1988), Spera et al. (2011), Morgan and Spera (2001)), puis par des compositions mélangeant 4 à 5 oxydes (Huang and Cormack (1990), Angell et al. (1987), Matsui (1996), Delaye et al. (1997), Ganster et al. (2004), Martin et al. (2012), Mongalo et al. (2016)). Cependant, à notre connaissance aucune de ces approches ne permet d’étudier les compositions naturelles comme celles présentes à l’intérieur des planètes. Au contraire, le champ de force développé par Guillot et Sator (2007a et b) reproduit la structure et l’équation d’état de telles compositions constituées de 9 oxydes. Il ne permet pas en revanche de déterminer correctement sur une large gamme de température leurs coefficients de transport, notamment la viscosité qui est plus faible d’un ordre de grandeur que celle mesurée expérimentalement. Cet écueil se retrouve dans de nombreuses études utilisant des potentiels à deux corps empiriques (Lacks et al. (2007), Spera et al. (2011), Martin et al. (2012), Bauchy et al. (2013)). Concernant ces coefficients de transport, les simulations *ab-initio* ne peuvent être d’un grand secours (Vuilleumier et al. (2009)). Celles-ci ont été abondamment utilisées pour l’étude des propriétés des matériaux d’intérêt géologique, qu’il s’agisse de silicates représentant le manteau, ou d’alliages du fer représentant le noyau (Volcadlo et al. (2000), Benoit et al. (2000), Alfé et al. (2002), Karki and Stixrude (2010), Bajgain et al. (2015)). Cependant, le nombre limité d’atomes (au plus quelques centaines) pose une limite à la richesse des compositions qui peuvent être étudiées. De plus, les courtes durées simulées par les méthodes *ab-initio* (quelques dizaines de ps tout au plus) ne permettent pas une détermination fiable des propriétés de transport des systèmes étudiés.

3.1.2 Potentiel d’interaction du silicate

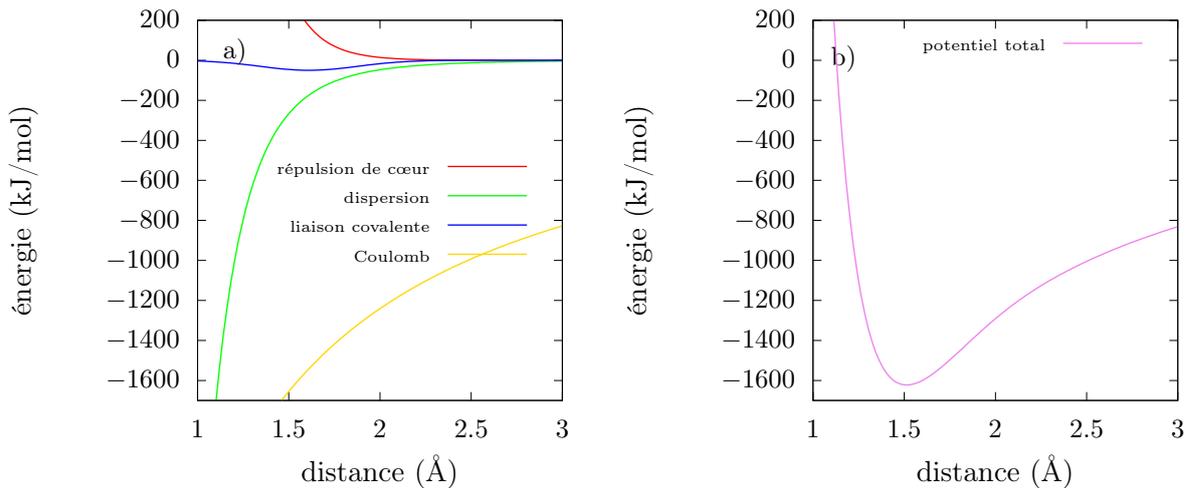
Le potentiel d’interaction de paires que nous allons utiliser ici vise à décrire des liquides silicatés dans le système à neuf composants $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (KNCMFATS, voir figure 3.1). Ces neuf oxydes étant les composants majeurs des matériaux géologiques, ce modèle permet d’étudier une gamme très large de liquides silicatés de compositions naturelles. Dans ce modèle, les atomes sont tous considérés comme des ions et modélisés par des points matériels. Ces ions sont soumis à un champ de force empirique dans le cadre duquel ils interagissent par des potentiels à deux corps uniquement. Deux atomes i et j à la distance r ont une énergie d’interaction V_{ij} donnée par :



Parmi ces atomes, Si, Ti, Al et Fe³⁺ sont dits formateurs de réseau. Les autres atomes Fe²⁺, Mg, Ca, Na et K sont dits modificateurs de réseau.

FIGURE 3.1 – Atomes considérés dans le champ de force

$$V_{ij}(r) = \underbrace{\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{coulomb}} + \underbrace{A_{ij} e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}}}_{\text{répulsion de cœur}} - \underbrace{\frac{C_{ij}}{r^6}}_{\text{dispersion}} + \underbrace{B_{ij} e^{-\frac{(r-l_{ij})^2}{2\sigma_{ij}^2}}}_{\text{liaison covalente}}. \quad (3.1)$$



Les différentes contributions à l'interaction Si-O (a) et le potentiel d'interaction qui en résulte (b).

FIGURE 3.2 – Énergie potentielle d'interaction Si-O

Ce potentiel d'interaction peut se décomposer en quatre contributions (figure 3.2) :

- l'interaction coulombienne : la composante coulombienne permet de rendre compte des interactions électrostatiques entre les ions i et j de charges respectives q_i et q_j . Les charges attribuées aux ions diffèrent de leur charge formelle entière. La composante coulombienne est la seule qui entre en compte dans les interactions cation-cation. Pour assurer la transférabilité du potentiel, la charge de l'oxygène a été fixée à $-0.945e$ (ou e est la charge élémentaire) quel que soit son environnement (voir Guillot et Sator 2007a). Les charges des cations sont obtenues par la neutralité électrique des oxydes (par exemple $q_{Si}=1.85e$ pour assurer la neutralité de SiO_2).
- la répulsion de cœur : la composante exponentielle décrit de manière effective les répulsions de cœur entre nuages électroniques. Les paramètres A_{ij} et ρ_{ij} associés ont été ajustés à partir de simulations de dynamique moléculaire sur diverses compositions de manière à reproduire de façon satisfaisante la densité et les distances

cation-oxygène expérimentales des liquides simulés.

- la dispersion : la composante dispersive permet de rendre compte des interactions de London dipôle instantané-dipôle induit entre les atomes. Les paramètres C_{ij} associés ont été déterminés par la formule de Slater-Kirkwood (Koutselos and Mason (1986)).
- la liaison covalente : la composante gaussienne reproduit le caractère partiellement covalent de la liaison cation-oxygène dans les silicates. Les paramètres B_{ij} ont été déterminés par la théorie de la covalence polaire de Sanderson (1883, 1886 et 1888). À noter que cette contribution est absente de l'interaction oxygène-oxygène. Elle représente une amélioration par rapport à la version précédente du potentiel proposé par Guillot et Sator (2007a et b).

Une description plus détaillée de ce potentiel est donnée dans Dufils et al. (2017). Les paramètres de ce potentiel entre les atomes d'oxygène et les ions du silicate, qui a été calibré par Nicolas Folliet, sont donnés dans la table 3.1.

j	z_j (e)	A_{Oj} (kJ/mol)	ρ_{Oj} (Å)	C_{Oj} (Å ⁶ kJ/mol)	B_{Oj} (kJ/mol)	l_{Oj} (Å)	σ_{Oj} (Å)
O	-0.945	153000.0	0.325	5259.83			
Si	1.85	4869260.0	0.157	3036.49	50.00	1.61	0.14142
Ti	1.85	5372350.0	0.182	9181.15	32.20	1.90	0.14142
Al	1.4175	2681580.0	0.170	2564.84	39.30	1.75	0.14142
Fe ³⁺	1.4175	1761660.0	0.196	7034.76	40.65	1.85	0.14142
Fe ²⁺	0.945	2193830.0	0.194	6428.64	30.20	2.05	0.14142
Mg	0.945	3275780.0	0.180	3912.70	28.40	2.00	0.14142
Ca	0.945	15640400.0	0.179	8271.30	18.60	2.40	0.14142
Na	0.4725	11937700.0	0.173	4673.81	7.80	2.47	0.14142
K	0.4725	941307.0	0.242	8653.71	5.65	2.90	0.14142

TABLE 3.1 – Paramètres du potentiel

3.1.3 Compositions étudiées

Dans le cadre de l'étude des liquides silicatés anhydres, nous nous sommes intéressés à 11 compositions de liquides issues de la fusion de roches aussi bien terrestres qu'extra-terrestres. Ces compositions permettent par ailleurs de couvrir une large gamme de compositions chimiques, notamment en terme de teneur en SiO₂ (voir table 3.2 et 3.3), mais pas seulement.

Liquides silicatés terrestres

- le MORB (pour *Mid Oceanic Ridge Basalt*) est un basalte produit au niveau des dorsales océaniques (figure 1.2). Il représente donc le constituant majeur de la croûte océanique, avec peu de variations de composition chimique le long des dorsales (avec ~50 wt% de SiO₂). Il s'agit de la composition naturelle la plus étudiée. Le MORB considéré est issu de la dorsale Nord Atlantique Kane (Reynolds and Langmuir (1997)). Il s'agit de la composition naturelle la plus étudiée expérimentalement, aussi nous mettrons en avant les résultats sur cette composition.
- l'andésite est produite au niveau des zones de subduction et est caractéristique du phénomène de volcanisme d'arc (comme au niveau de la cordillère des Andes qui lui a donné son nom, voir figure 1.3). L'andésite étudiée ici provient du volcan japonais Unzen (Chen et al. (1993)) et est représentative des roches magmatiques intermédiaires (contenant entre 52 et 66 wt% de SiO₂).
- la péridotite est une roche constituant majeur du manteau supérieur terrestre et

potentiellement du manteau de Vénus. Il s'agit d'une roche ultrabasique (moins de 45% de SiO_2). La péridotite étudiée ici (PHN-1611) est une péridotite du manteau primitif représentant la composition moyenne du manteau supérieur (Nixon and Boyd (1973)).

- la komatite est une roche ultramafique (relativement pauvre en silice avec 48 wt% SiO_2 et riche en oxydes de fer et de magnésium) produite essentiellement à l'archéen (période géologique qui s'étend de -4 à -2.5 milliards d'années), et potentiellement émise dans les épisodes volcaniques observés sur le satellite de Jupiter Io. Les magmas dont elle est issue sont caractérisés par des températures de fusion et des taux de fusion partielle supérieurs à ceux des basaltes émis actuellement. Nous avons simulé une komatite de la ceinture de Barberton, en Afrique du Sud (de Wit et al. (1992)).

Liquides silicatés extra-terrestres

- Mars, contrairement à la Terre, n'a plus d'activité volcanique et est donc moins différenciée¹. Cela se traduit par une teneur en fer plus importante que celle du manteau terrestre (figure 3.3). Les trois basaltes étudiés ici (Adirondack, Backstay et Irvine) sont issus de roches trouvées près du cratère de Gusev. Elles ont été analysées *in-situ* par le spectromètre Alpha Particle Rayons X du rover Spirit (et al. (2004)).

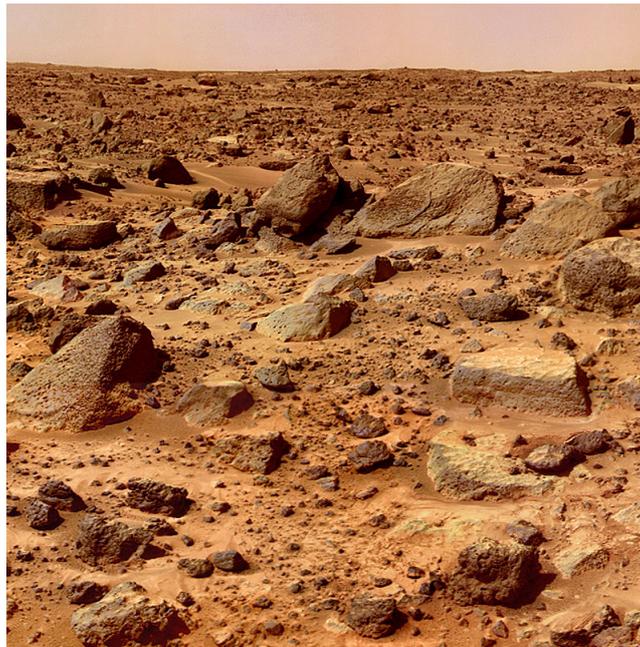


FIGURE 3.3 – Vue du sol martien (NASA)

- Mercure n'a été étudiée qu'à partir de sondes en orbite, notamment par les spectromètres de la sonde Messenger. Le basalte étudié ici (NVP) correspond à la composition des plaines volcaniques du nord (figure 3.4) de la planète (Stockstill-Cahill et al. (2012)).

- la Lune possède de vastes plaines basaltiques appelées mers lunaires (figure 3.5). Les échantillons provenant des mers lunaires mettent en évidence une large variation de teneur en TiO_2 et une forte teneur en FeO . Nous avons étudié ici trois compositions de verres lunaires (*black*, *green* et *orange*) issus de ces mers lunaires récoltés

1. La différenciation est le processus au cours duquel l'intérieur d'un corps se structure en couches, les éléments les plus lourds migrant vers le centre et les plus légers vers la périphérie sous l'effet de la gravité.

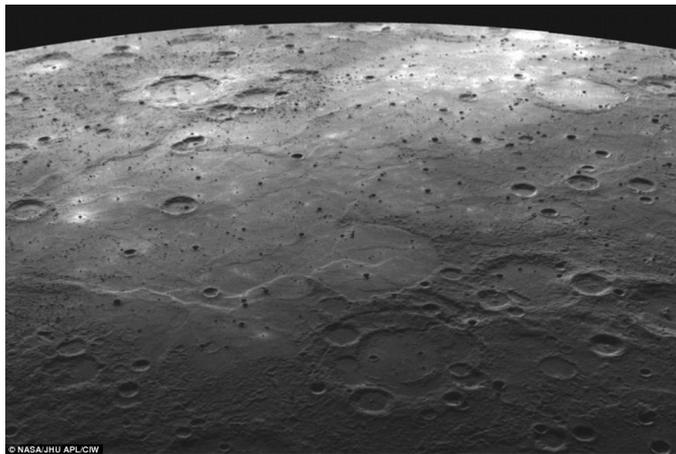


FIGURE 3.4 – Vue des plaines volcaniques du nord de Mercure (NASA)

par les astronautes des missions Apollo 14 pour le *black*, Apollo 15 pour le *green* et Apollo 17 pour le *orange*.

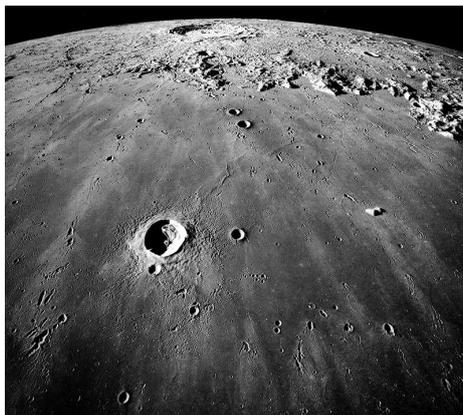


FIGURE 3.5 – Vue de la mer des pluies sur la Lune (NASA)

La table 3.2 donne les compositions des boîtes de simulation contenant 1000 atomes utilisés pour les calculs des propriétés thermodynamiques, tandis que la table 3.3 donne celles des boîtes contenant 3000 atomes pour le calcul des coefficients de transport. Les différences minimales entre les compositions à 1000 et 3000 atomes sont dues à des arrondis lors de la détermination de la proportion des différents types d'atomes.

3.2 Propriétés thermodynamiques

Nous avons ajusté les données de densité obtenues par simulations par l'équation d'état de Birch-Murnhagan d'ordre 3 (voir équation (2.7)). Les paramètres associés sont résumés dans la table 3.4.

Le MORB

Pour le MORB (figure 3.6), les résultats de nos simulations sont en très bon accord avec les mesures de densité issues des expériences de type *sink-float*, qu'il s'agisse des mesures de Agee (1998) ou de Ohtani and Maeda (2001). Un écart plus important est observé avec les résultats d'expérience de diffraction de rayons X, de +1.8 à +6.5% par rapport aux

Chapitre3. Propriétés physico-chimiques des silicates fondus

Oxyde	SiO ₂ (wt%)	TiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	FeO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na ₂ O (wt%)	K ₂ O (wt%)
<i>Magmas terrestres</i>									
Andésite	56.90(203)	1.12(3)	17.60(74)	4.47(12)	3.69(11)	4.32(23)	7.33(28)	3.04(21)	1.54(7)
Basalte (MORB)	50.80(185)	1.46(4)	15.14(65)	1.09(3)	8.54(26)	7.74(42)	12.04(47)	2.97(21)	0.22(1)
Komatite	48.78(176)	0.37(1)	4.23(18)		11.27(34)	27.33(147)	8.02(31)		
Peridotite	45.09(160)		2.87(12)		10.44(31)	38.18(202)	3.42(13)		
<i>Basaltes martiens</i>									
Backstay	51.26(188)	1.09(3)	13.65(59)		14.02(43)	8.60(47)	6.11(24)	4.22(30)	1.07(5)
Irvine	49.82(188)	1.06(3)	8.77(39)		20.59(65)	9.95(56)	6.18(25)	3.01(22)	0.62(3)
Adirondack	47.33(179)	0.70(2)	10.99(49)		19.60(62)	10.29(58)	8.14(33)	2.73(20)	0.21(1)
<i>Verres lunaires</i>									
Green	48.27(179)	0.36(1)	7.78(34)		16.77(52)	18.27(101)	8.56(34)		
Orange	38.86(152)	9.17(27)	5.86(27)		23.23(76)	15.09(88)	7.40(31)	0.40(3)	
Black	34.01(137)	16.50(50)	4.42(21)		24.34(82)	13.32(80)	6.95(30)	0.26(2)	0.19(1)
<i>Basalte mercurien</i>									
NVP	58.83(203)	0.77(2)	15.25(62)		3.46(10)	16.52(85)	4.87(18)	0.30(2)	

Le nombre indiqué entre parenthèses correspond aux nombre de cations de l'oxyde correspondant, la neutralité globale du système étant assurée par le nombre d'atomes d'oxygène adéquat. Les références pour les différentes compositions sont données dans le texte.

TABLE 3.2 – Composition des silicates anhydres à 1000 atomes

Oxyde	SiO ₂ (wt%)	TiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	FeO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na ₂ O (wt%)	K ₂ O (wt%)
<i>Magmas terrestres</i>									
Andésite	56.85(609)	0.99(8)	17.50(221)	4.59(37)	3.57(32)	4.32(69)	7.41(85)	3.23(67)	1.54(21)
Basalte (MORB)	50.82(555)	1.58(13)	15.15(195)	1.10(9)	8.43(77)	7.80(127)	11.96(140)	3.02(64)	0.14(2)
Komatite	48.89(529)	0.37(3)	4.08(52)		11.16(101)	27.40(442)	8.11(94)		
Peridotite	45.13(479)		2.72(34)		10.36(92)	38.36(607)	3.43(39)		
<i>Basaltes martiens</i>									
Backstay	51.32(564)	0.97(8)	13.59(176)		14.04(129)	8.55(140)	6.20(73)	4.27(91)	1.07(15)
Irvine	49.83(564)	1.06(9)	8.70(116)		20.60(195)	9.96(168)	6.10(74)	3.14(69)	0.62(9)
Adirondack	47.53(538)	0.59(5)	10.94(146)		19.65(186)	10.25(173)	8.16(99)	2.73(60)	0.14(2)
<i>Verres lunaires</i>									
Green	48.36(538)	0.24(2)	7.78(102)		16.66(155)	18.33(304)	8.64(103)		
Orange	38.92(457)	9.17(81)	5.85(81)		23.11(227)	15.08(264)	7.47(94)	0.40(9)	
Black	33.99(410)	16.42(149)	4.57(65)		24.49(247)	13.29(239)	6.89(89)	0.21(5)	0.13(2)
<i>Basalte mercurien</i>									
NVP	58.63(608)	0.90(7)	15.30(187)		3.57(31)	16.49(255)	4.86(54)	0.25(5)	

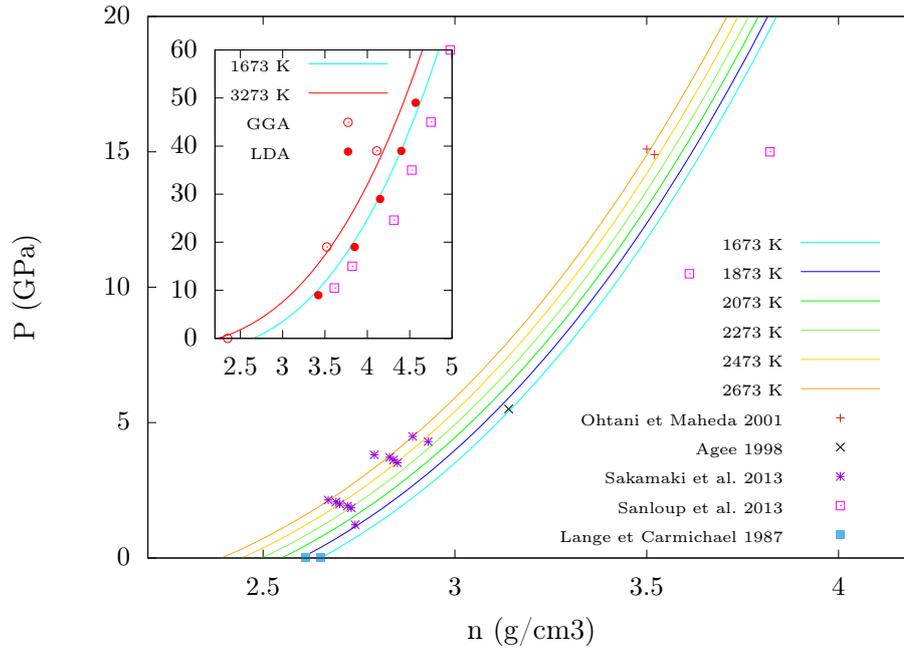
Le nombre indiqué entre parenthèses correspond aux nombre de cations de l'oxyde correspondant, la neutralité globale du système étant assurée par le nombre d'atomes d'oxygène adéquats. Les références pour les différentes compositions sont données dans le texte.

TABLE 3.3 – Composition des silicates anhydres à 3000 atomes

Composition	T ₀ (K)	n ⁰ _{ref} (g.cm ⁻³)	α ₀ (K ⁻¹)	α ₁ (K ⁻²)	K _{T₀} (GPa)	b ₁ (K ⁻¹)	b ₂ (K ⁻²)	K ₀ '	K ₁ '
<i>Magmas terrestres</i>									
Andésite	1673	2.48	0.0	3.5.10 ⁻⁸	166.	1.6.10 ⁻⁴	0.0	5.8	0.0
MORB	1673	2.65	0.70.10 ⁻⁴	1.5.10 ⁻⁸	205.	3.5.10 ⁻⁴	-0.55.10 ⁻⁷	5.2	0.0
Komatite	2273	2.615	0.40.10 ⁻⁴	3.0.10 ⁻⁸	180.	5.5.10 ⁻⁴	0.0	5.45	1.625.10 ⁻³
Péridotite	2273	2.633	0.47.10 ⁻⁴	3.0.10 ⁻⁸	180.	5.5.10 ⁻⁴	0.0	5.5	1.75.10 ⁻³
<i>Basaltes martiens</i>									
Adirondack	1673	2.84	0.20.10 ⁻⁴	3.4.10 ⁻⁸	204.	2.8.10 ⁻⁴	0.3.10 ⁻⁷	5.7	0.5.10 ⁻³
Backstay	1673	2.660	0.0	4.0.10 ⁻⁸	183.	2.2.10 ⁻⁴	-0.3.10 ⁻⁷	5.7	0.3.10 ⁻³
Irvine	1673	2.83	0.20.10 ⁻⁴	3.4.10 ⁻⁸	204.	2.8.10 ⁻⁴	0.3.10 ⁻⁷	5.6	0.5.10 ⁻³
<i>Verres lunaires</i>									
Black	1673	3.33	0.80.10 ⁻⁴	1.5.10 ⁻⁸	255.	4.8.10 ⁻⁴	0.0	8.7	0.0
Green	1673	2.82	0.30.10 ⁻⁴	3.0.10 ⁻⁸	180.	3.3.10 ⁻⁴	0.0	7.3	0.5.10 ⁻³
Orange	1673	3.16	0.80.10 ⁻⁴	1.5.10 ⁻⁸	250.	5.0.10 ⁻⁴	0.0	6.9	0.5.10 ⁻³
<i>Basalte mercurien</i>									
NVP	1673	2.44	0.0	3.5.10 ⁻⁸	158.	1.6.10 ⁻⁴	0.0	6.4	0.0

TABLE 3.4 – Paramètres de l'équation d'état de Birch-Murnhagam des silicates anhydres

mesures de Sakamaki et al. (1998) et de -6.8 à -9.8% par rapport aux mesures de Sanloup et al. (2013). Cependant ces dernières valeurs sont plus élevées de 7% par rapport à celles de Ohtani and Maeda (2001) et ne sont pas compatibles avec les données à basses pressions de Sakamaki et al. (1998) et d'Agee (1998). Les différences de compositions ne suffisent pas à expliquer ce désaccord. De plus, nos résultats s'accordent très bien avec les résultats de simulations *ab-initio* réalisées par Bajgain et al. (2015) dans l'approximation GGA, qui est plus poussée que l'approximation LDA.



Les données expérimentales de Ohtani and Maeda (2001) sont à $T=2473-2773$ K, $T=1950$ K pour celle de Agee (1998), $T=1673-2000$ K pour les données de Sakamaki et al. (1998), et $T=2200-3273$ K pour les données de Sanloup et al. (2013). L'encadré correspond aux plus fortes pressions, avec les données ab-initio de Bajgain et al. (2015) pour les approximations LDA et GGA à $T=3000$ K.

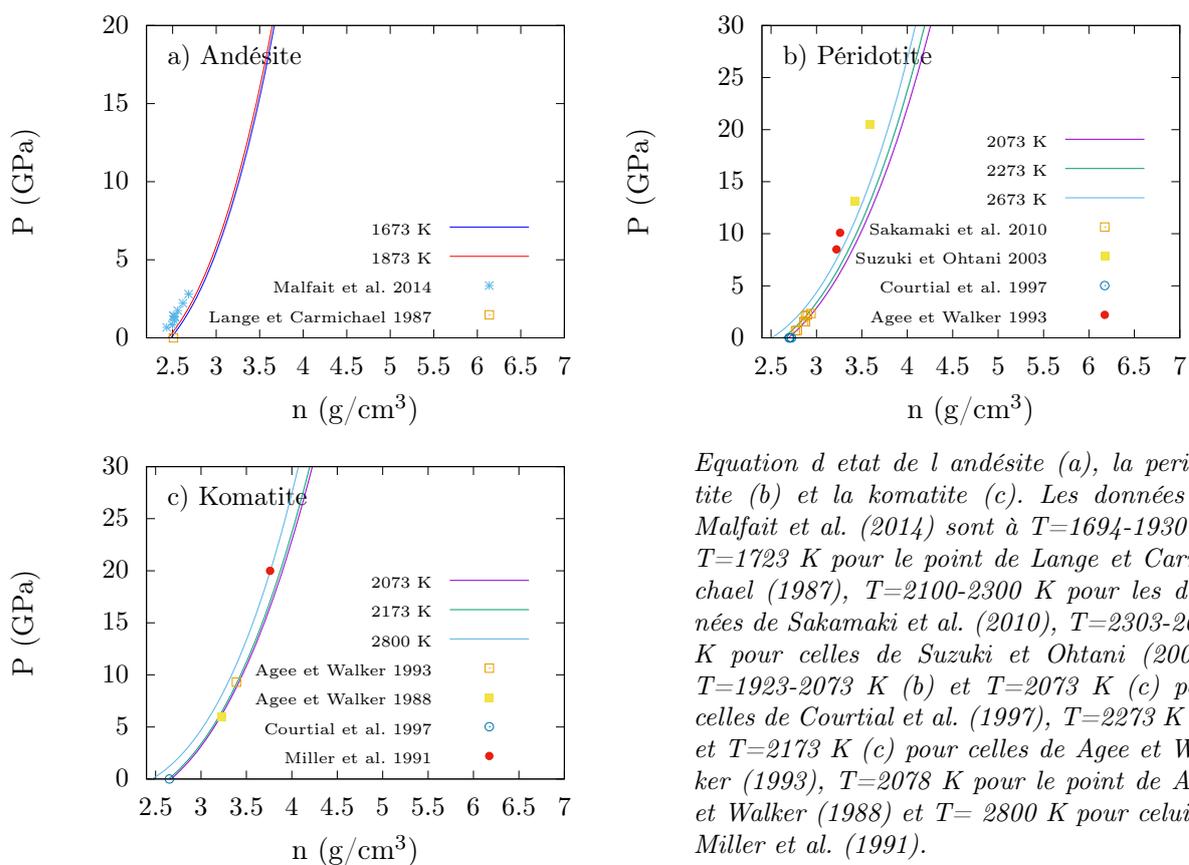
FIGURE 3.6 – Équation d'état du MORB simulé

Les autres magmas terrestres

Pour les silicates fondus de compositions terrestres (figure 3.7), nous pouvons comparer la densité de l'andésite (a) obtenue par simulation avec une haplo-andésite étudiée par diffraction de rayons X par Malfait et al. (2014). Cette dernière est cependant sans fer, et plus riche en SiO_2 , ce qui implique que sa densité est plus faible que celle de l'andésite simulée. Cette haplo-andésite contient également des traces d'eau (environ 0.5 wt%), qui a également pour effet d'abaisser la densité. Nos simulations reproduisent bien une densité légèrement supérieure aux expériences. De plus, le module de compressibilité de l'andésite est de 15.8 GPa à 1673 K, en très bon accord avec la valeur de 16 GPa mesurée par ultrasons pour une andésite par Rivers and Carmichael (1987). En ce qui concerne la péridotite (b), nous trouvons un très bon accord avec la densité à 1 bar et 2073 K mesurée par Courtial et al. (1997) ainsi qu'avec les données de Sakamaki et al. (2010a). Les mesures faites par *sink-float* par Agee and Walker (1993) donnent des densités légèrement plus faibles que celles obtenues par simulation. La même conclusion peut être faite concernant les mesures de Suzuki and Ohtani (2003), ce qui indique que la compressibilité à hautes pressions de la péridotite est peut-être sous-estimée par les simulations. À plus basses pressions, les mesures par rayons X faites par Sakamaki et al. (2010a) sur une pyrolite² (de composition proche de la péridotite) sont identiques à celles prédites par simulation. Pour la komatite (c), la densité à 1 bar et 2073 K mesurée par Courtial et al. (1997) montre un très bon accord avec nos simulations. Nous pouvons également observer que les résultats de simulations sont en adéquation avec les valeurs de Agee and Walker (1993) obtenue par *sink-float*, comme pour une étude plus ancienne de Agee and Walker (1988) sur un mélange 95% komatite + 5% fayalite³. L'accord reste toujours très bon lorsque nous nous intéressons aux valeurs de Miller et al. (1991) obtenues par des expériences d'ondes de choc.

2. Roche artificielle dont la composition correspond à la composition globale du manteau.

3. Roche de composition Fe_2SiO_4 .

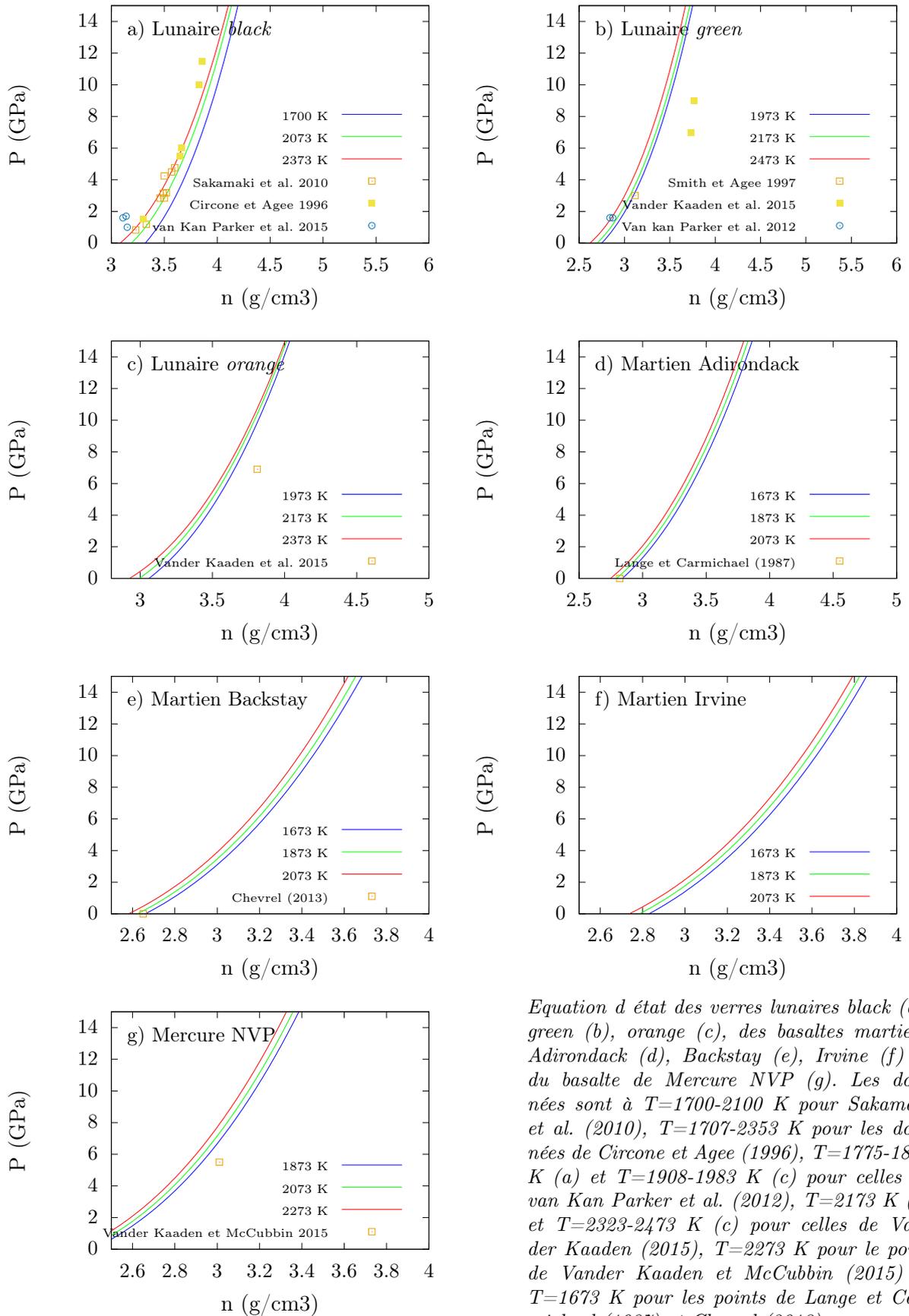


Equation d etat de l andésite (a), la peridotite (b) et la komatite (c). Les données de Malfait et al. (2014) sont à $T=1694-1930$ K, $T=1723$ K pour le point de Lange et Carmichael (1987), $T=2100-2300$ K pour les données de Sakamaki et al. (2010), $T=2303-2633$ K pour celles de Suzuki et Ohtani (2003), $T=1923-2073$ K (b) et $T=2073$ K (c) pour celles de Courtial et al. (1997), $T=2273$ K (b) et $T=2173$ K (c) pour celles de Agee et Walker (1993), $T=2078$ K pour le point de Agee et Walker (1988) et $T=2800$ K pour celui de Miller et al. (1991).

FIGURE 3.7 – Équation d'état des magmas terrestres simulés

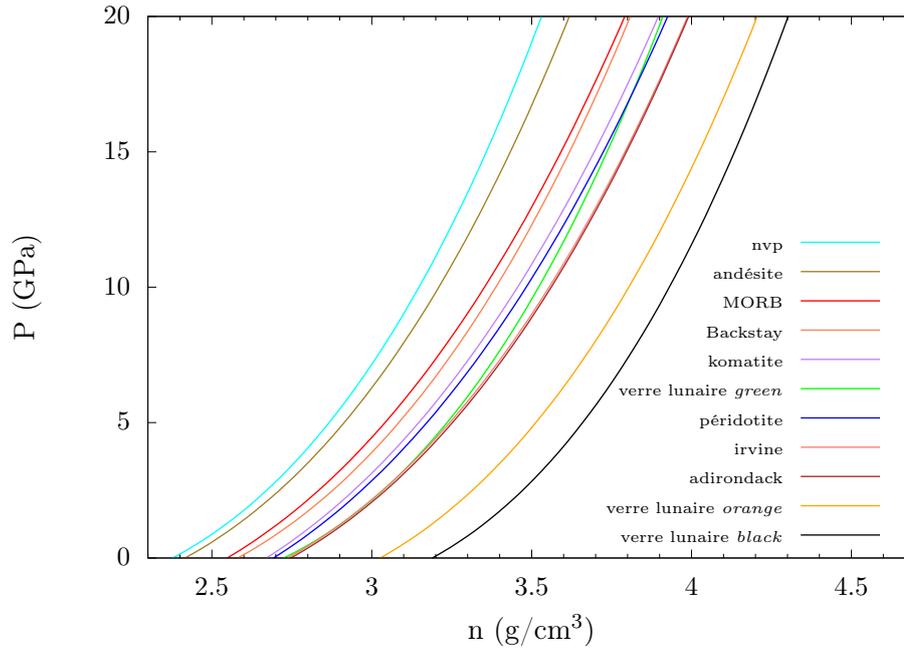
Les magmas extra-terrestres

Pour les laves extra-terrestres (figure 3.8), la densité et la compressibilité du verre lunaire *black* (a) ont été étudiées par Circone and Agee (1996) par la méthode *sink-float*. On observe un très bon accord avec nos simulations, hormis à 1.5 GPa où la densité est nettement inférieure par rapport aux simulations. Cependant dans ces expériences, le liquide peut être contaminé, notamment par de l'eau, via le dispositif expérimental (Vander Kaaden et al. (2015)), ce qui a pour conséquence une baisse de la densité. Les mesures réalisées par Sakamaki et al. (2010b) donnent pour cette composition un liquide à la fois moins dense et moins compressible par comparaison avec les résultats de simulations. Cependant, la composition du liquide à l'issue de l'expérience n'est pas indiquée, ce qui n'exclut pas la possibilité d'une dérive en composition de l'échantillon (présence de traces d'eau par exemple). En ce qui concerne le verre lunaire *green* (b), les résultats de nos simulations reproduisent très bien la valeur obtenue par *sink-float* par Smith and Agee (1997) et la densité à 1 bar prédite par les modèles empiriques de Lange and Carmichael (1987) et Ghiorso (2004). Ils sont aussi en bon accord, à 3% près, avec les mesures par rayons X de van Kan Parker et al. (2012). En revanche nous observons un fort désaccord avec la valeur obtenue par *sink-float* à haute pression par Vander Kaaden et al. (2015). Or si nous combinons cette valeur avec les densités à 1 bar prédites par Lange and Carmichael (1987), nous obtenons une compressibilité de 10.9 GPa, une valeur très faible en comparaison avec celle du MORB (20.5 GPa) dont la composition est proche de celle du verre lunaire *green*. Pour l'*orange* (c), nous pouvons comparer les résultats de nos simulations avec les mesures obtenues par *sink-float* obtenues par van Kan Parker et al. (2011). Ces dernières sont plus faibles de 4.6 à 5.5% par rapport nos simulations. Cependant, une étude ultérieure de Vander Kaaden et al. (2015) a montré que les produits de l'expérience de van Kan Parker et al. (2011) ont été pollués par de l'eau dans des teneurs jusqu'à 3.0 wt%. Cela signifie que les valeurs données par van Kan Parker doivent être corrigées de l'effet de l'eau, ce qui conduit à les augmenter de 0.1 g/cm^3 , donnant un très bon accord avec les simulations. D'autres expériences par *sink-float* ont été faites à plus hautes pressions par Vander Kaaden et al. (2015) et présentent une valeur expérimentale 10% supérieure à celle de nos simulations. À défaut de données expérimentales sur le module de compressibilité pour cette composition, nous pouvons nous référer à des compositions similaires, comme CaTiSiO_5 (Webb and Dingwell (1993)). Ces études donnent un module de compressibilité de l'ordre de 20 GPa, qui est en meilleur accord avec nos simulations (23.5 GPa) comparée à l'étude de Vander Kaaden et al. (2015) (15 GPa). De plus, la densité à 1 bar obtenue par simulation est proche des prédictions de Lange and Carmichael (1987) pour des compositions similaires. Quant aux basaltes martiens, nous pouvons comparer la densité à 1 bar de l'Adirondack (d) et de l'Irvine (f) avec celle obtenue par Chevrel et al. (2013) sur un mélange anorthite-diopside enrichi en fer, qui montrent une très bonne adéquation avec les résultats de simulations. Elles ne diffèrent en outre que de 3% des valeurs obtenues par le modèle de Lange and Carmichael (1987). En ce qui concerne la compressibilité, celle-ci est de 20.4 GPa à 1673 K, du même ordre que celle obtenue dans les systèmes CFS (calcium fer silicium) et CFMAS (calcium fer magnésium aluminium silicium) riches en fer (20-20.7 GPa d'après Guo (2013)). Le Backstay (e) a une composition proche d'un basalte terrestre riche en fer comme les laves du Kilauea (14 wt% de FeO). La densité à 1 bar de ces dernières varie de 2.71 à 2.60 g/cm³ dans la plage de température 1673-2073 K (Nelson and Carmichael (1979)), qui est proche de celle évaluée par simulation pour le Backstay (2.66 à 2.58 g/cm³). De plus, le modèle empirique de Lange and Carmichael (1987) appliqué à la composition du Backstay donne les mêmes valeurs de densité que celles obtenues par simulation dans cette même plage de température. Quant au module de compressibilité, il est égal à 18.3 GPa à T=1673 K, une valeur en très bon accord avec celles mesurées pour un basalte du Kilauea (environ 18.0 GPa pour Rivers and Carmichael (1987)). Pour le basalte de Mercure NVP (f), nous pouvons comparer les résultats de nos simulations avec une composition synthétique proche étudiée par Vander Kaaden and McCubbin (2016).



Equation d'état des verres lunaires *black* (a), *green* (b), *orange* (c), des basaltes martiens Adirondack (d), Backstay (e), Irvine (f) et du basalte de Mercure NVP (g). Les données sont à $T=1700-2100$ K pour Sakamaki et al. (2010), $T=1707-2353$ K pour les données de Circone et Agee (1996), $T=1775-1834$ K (a) et $T=1908-1983$ K (c) pour celles de van Kan Parker et al. (2012), $T=2173$ K (b) et $T=2323-2473$ K (c) pour celles de Vander Kaaden (2015), $T=2273$ K pour le point de Vander Kaaden et McCubbin (2015) et $T=1673$ K pour les points de Lange et Carmichael (1987) et Chevrel (2013).

FIGURE 3.8 – Équation d'état des magmas extra-terrestres simulés



Sont représentées ici les isothermes $T=2073\text{ K}$ de toutes les compositions étudiées.

FIGURE 3.9 – Comparatif des équations d'état des liquides silicatés simulés

La seule différence est la teneur en fer qui est plus élevée dans la composition synthétique. Cette différence implique que la valeur obtenue est une limite supérieure pour la densité du NVP, la densité trouvée par simulation étant effectivement plus faible que celle obtenue expérimentalement.

Comparaison des liquides silicatés

Maintenant que nous avons mis en évidence le bon accord global entre les résultats de nos simulations et les mesures expérimentales et les rares résultats *ab-initio* en ce qui concerne la densité, nous pouvons comparer le comportement de la densité en pression et température des différentes compositions étudiées (figure 3.9). Si nous nous intéressons aux silicates fondus de compositions terrestres comme attendu, l'andésite est le moins dense, suivi du MORB, de la komatite et de la péridotite. Les densités de ces deux dernières compositions sont par ailleurs très proches. Les basaltes martiens, l'Adirondack et l'Irvine ont des équations d'état quasi-identiques, et sont plus denses que les basaltes terrestres car ils sont plus riches en fer. En ce qui concerne le Backstay en revanche, nous pouvons remarquer une densité très proche de celle du MORB. Au sein des verres lunaires, le verre *black* est le plus dense et le moins compressible, suivi de l'*orange* et du *green* le moins dense et le plus compressible. Ceux-ci sont plus denses que les liquides terrestres étudiés. Enfin, le basalte NVP de Mercure riche en Mg et pauvre en Fe présente une équation d'état proche de celle de l'andésite, cette dernière étant légèrement plus dense car sa teneur en fer est plus élevée. La tendance globale qui se dégage est l'augmentation de la densité lorsque la teneur en éléments formateurs de réseau (Si, Ti, Al, Fe^{III}) diminue, à cause d'une dépolymérisation du liquide, et lorsque la teneur en fer augmente car ce dernier est plus lourd.

3.3 Structure

La connaissance de la structure à l'échelle atomique des silicate est essentielle pour comprendre le comportement de leurs propriétés macroscopiques. Nous allons voir dans cette

section ce qu'une approche par la dynamique moléculaire peut apporter dans ce domaine.

3.3.1 Fonctions de corrélation de paires

Interprétation des $g(r)$

Nous allons dans un premier temps mettre en évidence l'intérêt de la dynamique moléculaire pour interpréter les fonctions de corrélation de paires globales obtenues par diffraction de rayons X (éq 2.13), sur le cas du MORB à 1673 K et à pression atmosphérique (figure 3.10). Celle-ci est composée de neuf pics (étiquetés de a à i). Ces structures sont issues de dix $G_X(r)$ chacun associé à une paire d'éléments, les contributions des 45 autres étant négligeables. Ainsi, le premier pic a à 1,65 Å correspond aux liaisons O-Si, les liaisons O-Al (1,75 Å) étant peu visibles, si ce n'est à travers le léger élargissement à la base du pic. Le deuxième pic b à environ 2,0 Å correspond aux liaisons Fe^{2+} -O et Mg-O, avec une prédominance de la contribution Fe^{2+} -O. Le minimum entre les pics a et b étant partiellement comblé par la contribution des liaisons Ti-O et Fe^{3+} -O à environ 1,90 Å. L'épaule c à environ 2,4 Å est issu des liaisons Ca-O et Na-O, tandis que les pics d et e sont dus aux corrélations O-O et Si-Si dans la sphère des premiers voisins. Les pics suivants correspondent quant à eux à des corrélations dans la sphère des deuxièmes et troisièmes voisins. Ainsi le pic f représente les corrélations Si-O dans la deuxième sphère de voisins. Et finalement les pics h et i correspondent respectivement aux corrélations Si-O, Si-Si et O-O dans la sphère des troisièmes voisins. La $G_X(r)$ totale obtenue par simulation est en accord raisonnable avec les expériences de diffraction de rayons X de Drewitt et al. (2013)

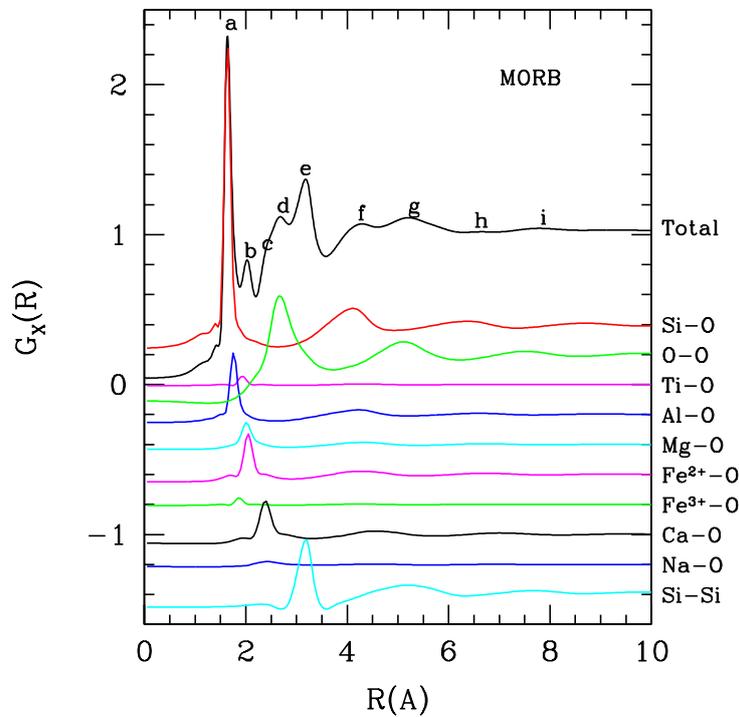


FIGURE 3.10 – Décomposition de la $G_X(r)$ du MORB (d'après Dufils et al. (2017))

3.3.2 Évolution avec la température et la pression

Nous avons représenté l'évolution des $G_X(r)$ pour le MORB avec la pression et la température sur la figure (3.11). Lorsque la température augmente conjointement avec la pression, le profil de la $G_X(r)$ est lissé. Ainsi, l'amplitude du pic a diminue tout comme celle du pic b qui ne devient plus visible au-delà de 2673 K et 30 GPa. L'épaule c et le pic d fusionnent pour ne former qu'un seul pic à partir de 30 GPa. La $G_X(r)$ à 3273 K et 45 GPa correspond à un MORB qui a cristallisé sous une forme perovskite (Pv), qui sera étudié plus loin.

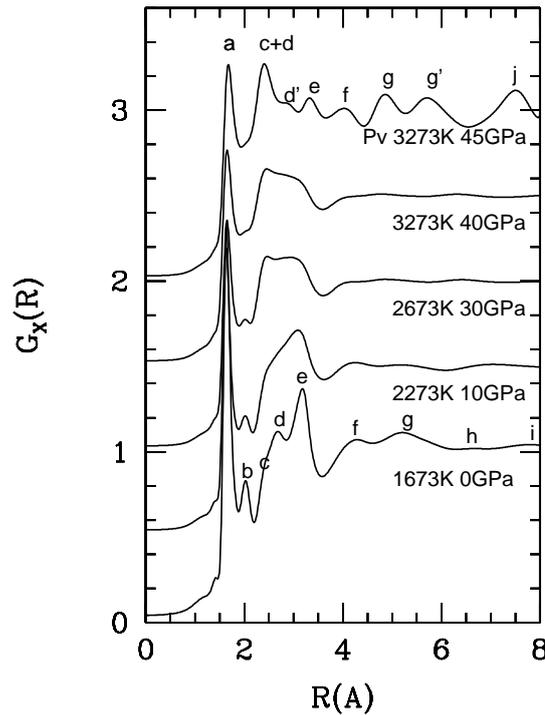
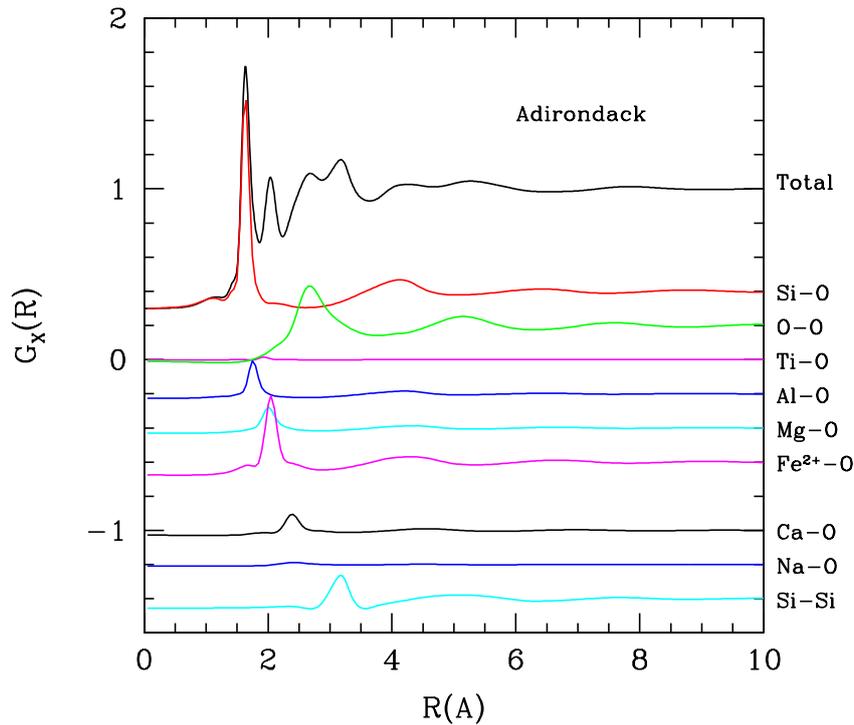


FIGURE 3.11 – Évolution de la $G_X(r)$ du MORB (d'après Dufils et al. (2017))

3.3.3 Évolution avec la composition

Pour voir l'effet de la composition sur les $G_X(r)$ nous allons nous intéresser à deux compositions, l'Adirondack martien et le verre lunaire *black*. L'Adirondack a la particularité d'être riche en fer (sous forme FeO) et pauvre en aluminium par rapport au MORB. Cela se traduit sur la $G_X(r)$ (figure 3.12) par une contribution plus importante du fer et moins importante de l'aluminium. Ainsi le pic a du MORB est moins prononcé pour l'Adirondack, et le pic b a en revanche une amplitude beaucoup plus grande. Les autres pics restent assez similaires entre les deux compositions.

Le verre lunaire *black* a la particularité d'être plus riche en fer et en titane que le MORB. Cela se traduit sur la $G_X(r)$ (figure 3.13) par une contribution plus importante du fer et du titane. Leurs premiers pics étant assez proches, ces deux effets vont se cumuler, menant à un pic b nettement plus prononcé et d'amplitude plus grande que celui dû au silicium.


 FIGURE 3.12 – Décomposition de la $G_X(r)$ du basalte martien Adirondack

Il est ainsi possible grâce à la dynamique moléculaire de dénombrer précisément les contributions de paire pour toute donnée de diffraction X portant sur les silicates fondus.

3.3.4 Coordinence

Coordinence dans le MORB

Pour l'étude de la coordinence avec la pression, nous allons devoir faire évoluer de concert la température et la pression, cela afin d'éviter la cristallisation. L'évolution de la coordinence (nombre d'oxygènes premiers voisins) oxygène-cation (voir figure 3.14) montre que la coordinence de Si et Al augmente progressivement, passant de 4 à basse pression pour atteindre 5.1 pour Si et 5.6 pour Al à 40 GPa. Celle de Ti, elle, évolue entre 5.9 et 6.7 dans la plage 0-40 GPa. De la même manière, la coordinence de Fe^{3+} s'élève de 5 à basse pression à 6 à très haute pression. En ce qui concerne Fe^{2+} , on observe une coordinence très proche de celle de Fe^{3+} à basse pression, mais elle augmente plus rapidement. La coordinence de Mg se comporte sensiblement comme celle de Fe^{2+} , et est proche de celle observée dans les liquides silicatés magnésiens (Wilding et al. (2010)). En revanche, Ca et Na présentent une coordinence plus élevée. De même pour K, malgré une statistique faible, dont la coordinence est pratiquement indépendante de la pression. Globalement, la coordinence des formateurs de réseau (Si, Al, Ti, Fe^{III}) est plus faible que celle des modificateurs de réseau (Fe^{II} , Mg, Ca, Na, K) et ce quelle que soit la pression.

Un grand nombre d'études expérimentales s'intéresse de manière quantitative aux modifications structurales induites par la pression dans les verres silicatés (pour une revue, voir Mysen and Richet (2005)). L'évolution de la coordinence de Si dans nos simulations est très similaire à celle observée dans les verres jusqu'à 30 GPa (Zeidler and al. (2014)), tandis que

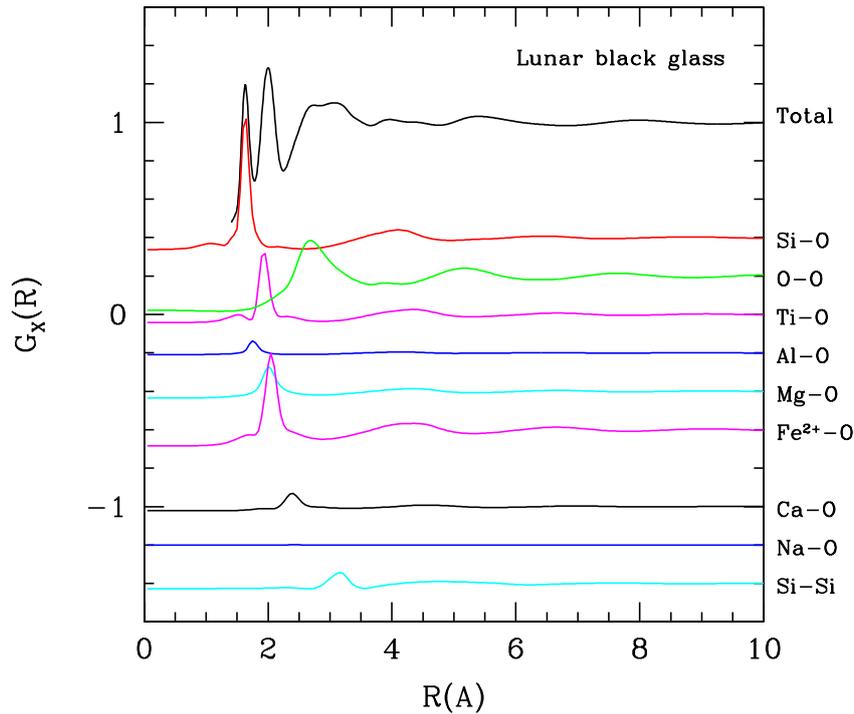
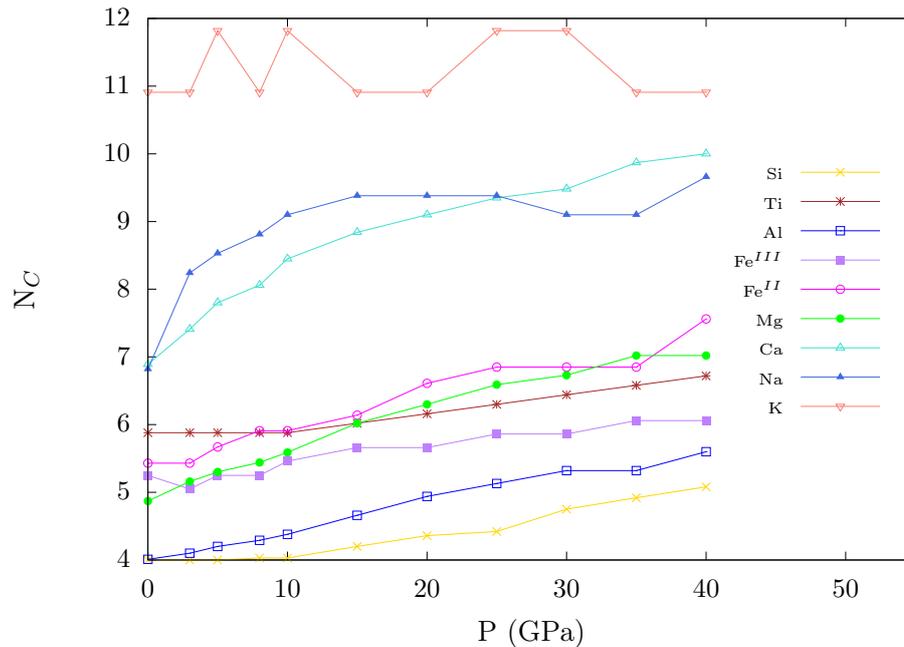


FIGURE 3.13 – Décomposition de la $G_X(r)$ du verre lunaire *black*

son évolution est moins rapide que dans les verres dans la plage 30-40 GPa. Cependant, la coordinence 5 obtenue dans cette plage (contrairement à la coordinence 5-6 observée dans les verres) est en accord avec les résultats de simulations *ab-initio* pour la diopside (Sun et al. (2011)) et le MORB (Bajgain et al. (2015)). En termes de tendances globales, les expériences sur les verres mettent en évidence une augmentation de la coordinence de Si et Al avec la pression, celle de Al augmentant plus rapidement que celle de Si (Crépisson et al. (2014)), tendance bien observée dans nos simulations. Cependant les comparaisons ne sont pas nécessairement pertinentes, car l'état vitreux peut induire une réorganisation autour de certains cations. Les quelques études *in-situ* par diffraction de rayon X ou de neutrons sont quant à elles limitées aux basses pressions (Drewitt et al. (2013)). À hautes pressions, la coordinence de Si a été étudiée par Sanloup et al. (2013) dans une cellule à enclume de diamant avec chauffage laser. Ces expériences montrent que la coordinence évolue entre 15 et 35 GPa de 4.5 à 6.0, à comparer à nos simulations qui prédisent une coordinence de 4.2 et 5.0 respectivement. Cependant, la détermination de la coordinence à partir de fonctions de paires obtenues par rayons X n'est pas exempte de paramètres ajustables. Ceci ajouté au fait que la densité du MORB déterminée dans cette étude est systématiquement supérieure à ce qui est observé dans les études de *sink-float*, peut laisser penser que ces différences conduisent à une surestimation de la coordinence.

Nous allons par la suite nous intéresser à la coordinence O-Mg, O-Ti et O-Fe en raison de la grande variété dans la teneur de ces éléments dans les compositions étudiées. Il faudra cependant prêter attention au fait qu'avec la teneur de l'espèce considérée, c'est la composition globale du silicate qui change également.



La coordinnence oxygène-cation est le nombre d'atomes d'oxygène premiers voisins autour du cation considéré. La température évolue avec la pression comme suit : 0 GPa (1673 K), 3 GPa (1873 K), 5 GPa (1873 K), 8 GPa (2073 K), 10 GPa (2273 K), 15 GPa (2273 K), 20 GPa (2673 K), 25 GPa (2673 K), 30 GPa (3273 K), 35 GPa (3273 K), 40 GPa (3273 K).

FIGURE 3.14 – Évolution de la coordinnence dans le MORB avec la pression

Coordinnence O-Mg

Au-delà de 10 GPa, l'évolution de la coordinnence de Mg avec la pression (figure 3.15) est quasi-identique pour les trois compositions choisies (MORB, komatite et péridotite). Cela implique que pour les hautes pressions la structure autour des atomes de magnésium ne dépend pas ou peu de la composition du liquide.

Coordinnence O-Ti

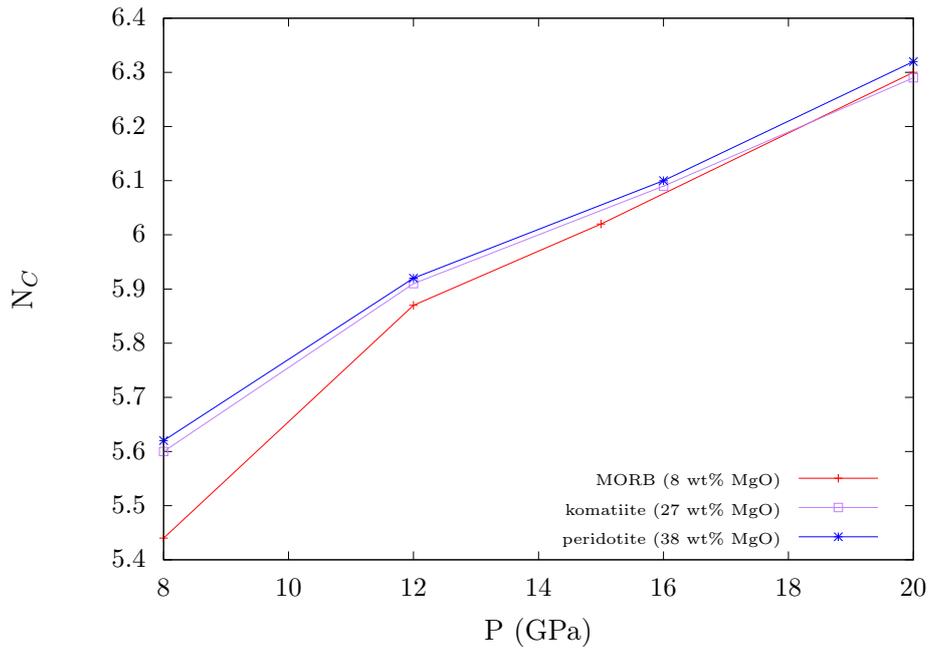
L'évolution de la coordinnence de Ti avec la pression (voir figure 3.16) est légèrement plus marquée pour les deux verres lunaires riches en Ti (*orange* et *black*) par rapport au MORB, en restant quantitativement comparables. Cela peut s'expliquer par la statistique pauvre pour le MORB, due à une très faible teneur en titane.

Coordinnence O-Fe

Nous pouvons voir sur la figure 3.17 que l'évolution de la coordinnence du fer^{II} avec la pression est similaire pour les trois compositions choisies (le MORB et les basaltes martiens Backstay et Irvine), notamment au-delà de 3 GPa et qu'elle diffère même très peu entre le Backstay et l'Irvine martiens qui sont plus riches en fer que le MORB.

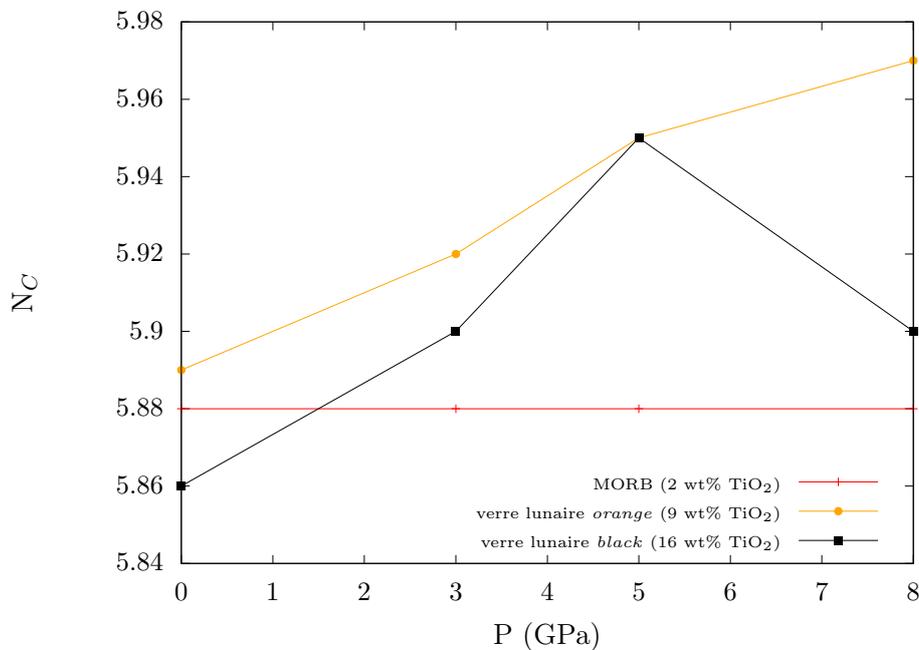
3.4 Cristallisation spontanée du MORB

Nous avons pu remarquer que sous l'effet de la pression, lorsque la température est suffisamment élevée, les MORB simulés présentent une transition de phase, au cours de laquelle le liquide cristallise. Une telle cristallisation spontanée est rarement observée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. En effet, les échelles de temps caractéristiques des transitions de phase liquide-solide, ainsi que les contraintes imposées par la géométrie de la



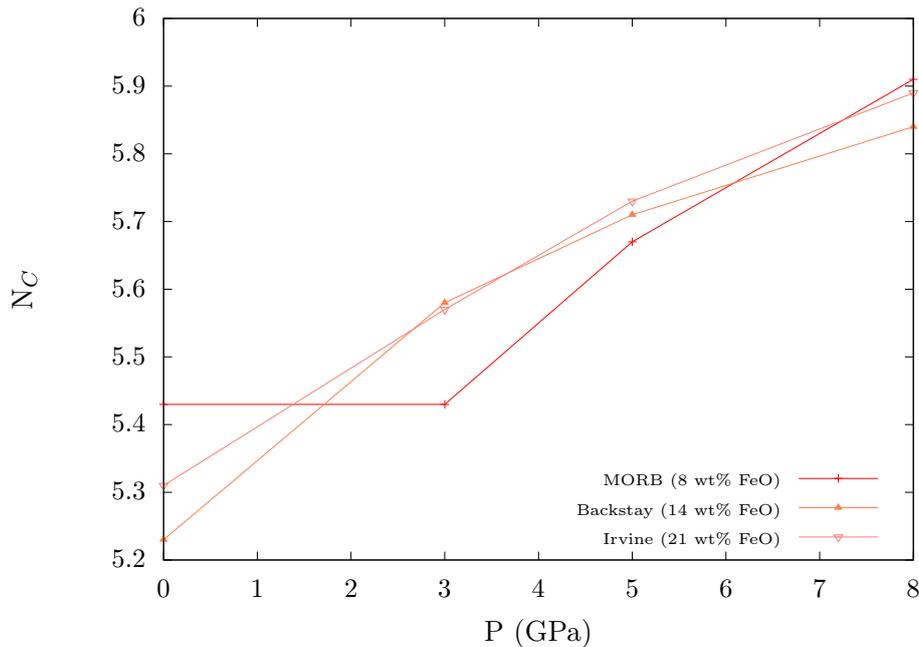
La température évolue avec la pression comme suit : 8 GPa (2073 K pour le MORB, 2273 K pour la komatiite et la péridotite), 12 GPa (2073 K pour le MORB, 2273 K pour la komatiite et la péridotite), 15 GPa (2273 K), 16 GPa (2273 K), 20 GPa (2673 K).

FIGURE 3.15 – Évolution de la coordinnence du magnésium avec la pression



La température évolue avec la pression comme suit : 0 GPa (1673 K), 3GPa (1873 K), 5GPa (1873 K), 8 GPa (2073 K).

FIGURE 3.16 – Évolution de la coordinnence du titane avec la pression



La température évolue avec la pression comme suit : 0 GPa (1673 K), 3 GPa (1873 K), 5 GPa (1873 K), 8 GPa (2073 K).

FIGURE 3.17 – Évolution de la coordinence du fer^{II} avec la pression

boîte de simulation sur la structure du solide, empêchent généralement l’observation de ce processus. Elle est ici possible grâce à la faible viscosité du liquide même à hautes pressions, ainsi qu’à la forte diffusion des atomes à haute température (ces grandeurs seront étudiées dans la section suivante).

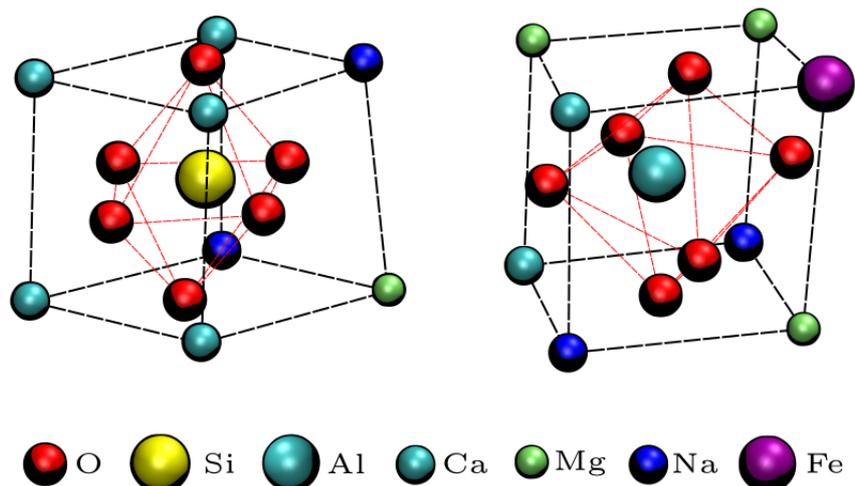
3.4.1 Structure du MORB en phase cristalline

La structure de ce cristal a pu être déterminée grâce aux $g(r)$, aux coordinences entre les différents types d’atomes ainsi que par visualisation des configurations microscopiques du système (figure 3.19). Il s’agit d’une structure de type pérovskite, dont des exemples de maille élémentaire sont visibles sur la figure 3.18.

Dans ce cristal, Si et Al ont une coordinence 6 avec l’oxygène, Mg, Fe^{II}, Ca, Na et K ont une coordinence 12, Ti a une coordinence 9 et Fe^{III} a une coordinence 10. Pour ces deux derniers atomes, leur valeur intermédiaire entre 6 et 12 s’explique par le fait qu’ils peuvent aussi bien occuper des sites à coordinence 6 que des sites à coordinence 12. Cette structure se retrouve dans les fonctions de distribution de paires (voir figure 3.10). Ainsi les $G_X(r)$ sont des observables très utiles pour déterminer expérimentalement ces transitions. Pour les boîtes de 3000 atomes, le cristal occupe la quasi-totalité de la boîte de simulation (figure 3.19 a), alors que pour les systèmes beaucoup plus grands avec 648 000 atomes (figure 3.19 b), on observe un polycristal issu d’un processus de nucléation homogène.

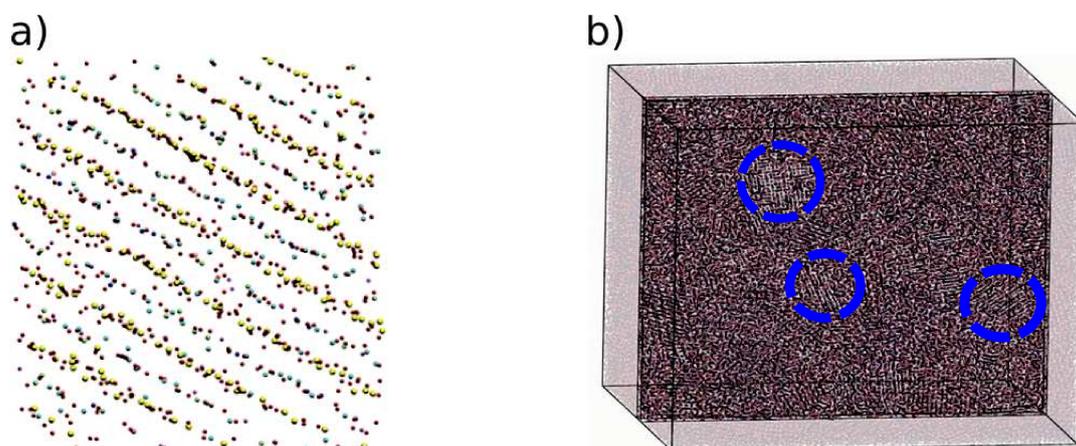
L’équation d’état du cristal de pérovskite déterminée par simulation (voir figure 3.20) est très proche de celle obtenue expérimentalement par Ono et al. (2005), et légèrement en-dessous de celles obtenues par Hirose et al. (2005) et Ricolleau et al. (2010). De plus, l’ajustement de notre équation d’état à 300 K donne $K_0=223$ GPa et $n_0=4,25$ g/cm³ avec K' fixé à 4, ce qui correspond, aux incertitudes près, aux valeurs déterminées par Hirose et al. (2005) ($K_0=222\pm 6$ GPa, $K'=4$ et $n_0=4,22\pm 0,02$ g/cm³).

Néanmoins le polycristal obtenu par simulation ne correspond pas à l’assemblage cristallin observé expérimentalement, ce dernier étant composé de 5 phases de structure et/ou de composition chimique différentes (Mg-pérovskite, Ca-pérovskite, stishovite). En effet aux



Ces exemples de mailles ont été extraits directement de simulations. Si et Al sont entourés de 6 atomes d'oxygène au centre d'une bipyramide à base carrée.

FIGURE 3.18 – Exemples de maille élémentaire du cristal pérovskite



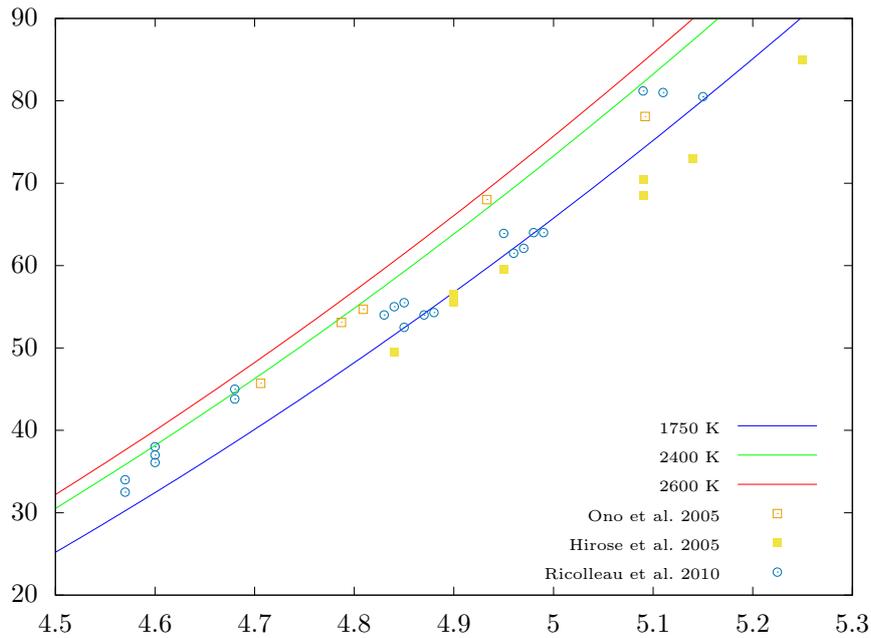
Ces images sont avec 3000 atomes (a) et 648 000 atomes (b) à 3273 K et 60 GPa, au bout d'une équilibration de 2 ns. Des germes cristallins sont entourés pour plus de visibilité.

FIGURE 3.19 – Visualisation d'un MORB sous phase cristalline

échelles de temps de la simulation (quelques dizaines de ns) la seule phase qui peut être observée est celle qui cristallise le plus rapidement. D'autre part à cause des effets de taille finie, si plusieurs phases de composition ou structure différentes cristallisent, chaque phase n'incorporera qu'un nombre réduit d'atomes. Le rapport surface/volume sera donc de fait important, ce qui entrainera une prépondérance des effets de tension de surface, rendant l'assemblage monocristallin métastable.

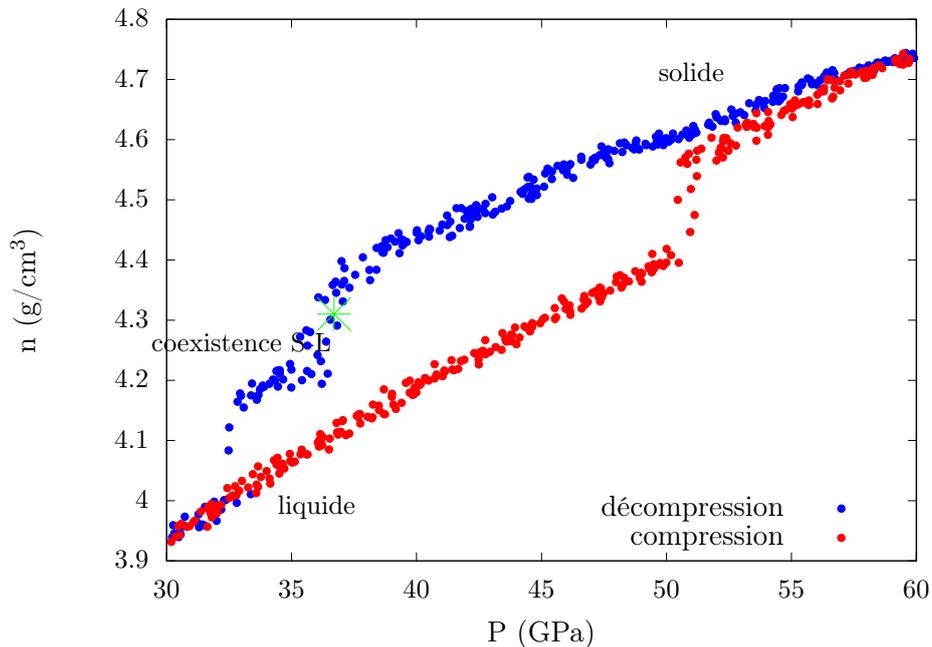
3.4.2 Courbe de fusion

D'un point de vue thermodynamique, le point de fusion pour une température donnée correspond à une discontinuité de l'isotherme dans une représentation densité en fonction de la pression. Ici en revanche la transition est continue entre le solide et le liquide. Nous avons donc choisi de prendre comme point de fusion le milieu de la branche connectant les courbes des phases solide et liquide (figure 3.21) lors d'un cycle de compression/décompression. Lors d'une telle simulation, la pression évolue au cours du temps de manière quasi-statique. En répétant l'opération sur plusieurs isothermes, nous obtenons une courbe de fusion qui



Les données de Ono et al. (2005) sont à $T=2070-2410$ K, $T=1750-2290$ K pour les données de Hirose et al. (2005) et $T=2200-2300$ K pour celles de Ricolleau et al. (2010).

FIGURE 3.20 – Densité de la phase pérovskite du MORB simulé



La pression évolue au cours de la simulation, mettant en évidence une cristallisation (rouge) au cours de la compression et une fusion (bleu) au cours de la décompression à 3273 K. Notez que la fusion a lieu sur une gamme de pression plus large que la cristallisation. Le point vert correspond à la valeur de pression retenue pour la ligne solide-liquide.

FIGURE 3.21 – Cycle de compression et décompression d'un MORB à 3273 K

peut être comparée aux courbes de fusion expérimentales (voir figure 3.22). Cependant, la configuration de la boîte de simulation peut induire des contraintes sur le cristal, conduisant à un éventuel retard au changement d'état. En théorie, cette ligne doit donc se situer entre

le liquidus et le solidus. Et en effet, elle se situe entre le solidus et le liquidus déterminés par Andrault et al. (2014), et au-dessus du solidus déterminé par Pradhan et al. (2015). De plus, le point à 3273 K et 60 GPa qui est proche du solidus dans notre simulation est effectivement proche des solidus de Pradhan et al. (2015) et d’Andrault et al. (2014).

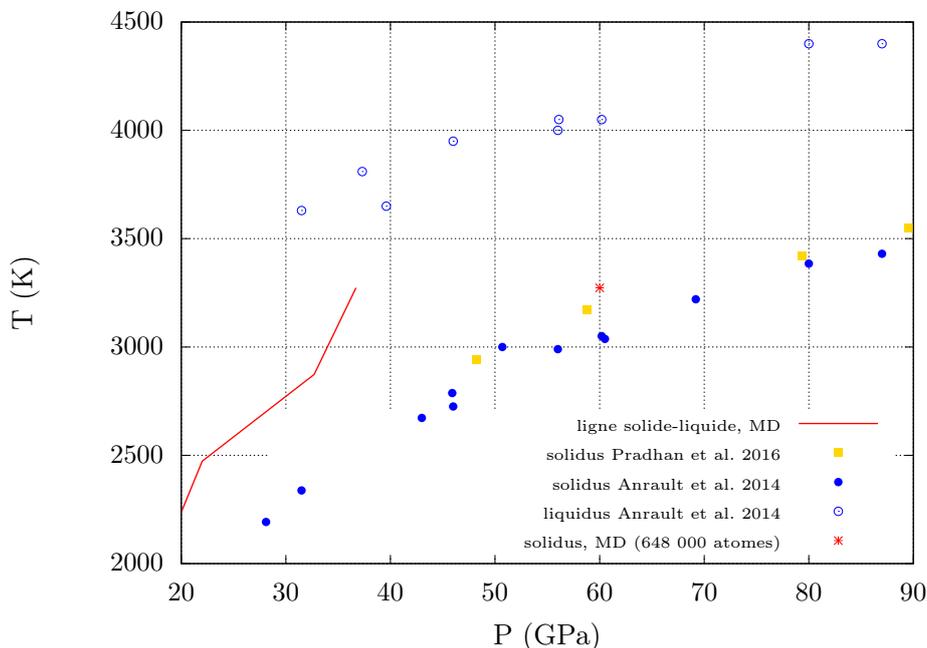


FIGURE 3.22 – Courbe de fusion du MORB simulé

Enfin, au cours de cette transition de phase il est possible d’étudier l’équilibre chimique entre le cristal et le liquide. La répartition des éléments entre liquide et cristal est renseignée dans la table 3.5.

	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Ca	Na	K
Total	0.1849	0.0043	0.0650	0.0030	0.0257	0.0423	0.0467	0.0213	0.0007
Phase liquide	0.1307	0.0039	0.0856	0.0032	0.0142	0.0284	0.0081	0.0104	0.0004
Phase solide	0.2365	0.0048	0.0454	0.0028	0.0365	0.0555	0.0833	0.0317	0.0009

Cette répartition a été calculée à $T=3273$ K et $P=60$ GPa. Le nombre indiqué correspond à la fraction du nombre d’atome de l’espèce considérée par rapport au nombre d’atome total (oxygène inclus).

TABLE 3.5 – Composition chimique des phases liquide et solide dans le MORB simulé

Cette étude révèle qu’au cours de la cristallisation, le solide est enrichi en CaO, SiO₂, TiO₂, FeO, Na₂O et K₂O, alors que le liquide est enrichi en Al₂O₃ et appauvri en SiO₂. Ces deux dernières observations sont en accord avec les travaux de Pradhan et al. (2015).

3.4.3 Limites de l’étude

Il convient cependant de se garder de donner un quelconque caractère prédictif à ces résultats. Nous avons en effet vu que l’assemblage cristallin simulé ne reproduit pas la complexité de l’assemblage naturel, ne faisant apparaître que la phase qui cristallise le plus rapidement. Cristallisation qui, de plus, peut être retardée par les contraintes induites par la géométrie de la configuration de la boîte de simulation. Ainsi, il n’est pas aisé, ni nécessairement pertinent, d’évaluer la courbe de fusion d’un système polycristallin par dynamique moléculaire. Il est donc préférable d’utiliser des approches alternatives, comme celles basées sur des modèles chimiques et thermodynamiques (Ottonello et al. (2013), Belmonte et al. (2014)). Néanmoins, l’observation même de cette cristallisation et le bon accord sur les propriétés

du cristal (équation d'état, courbe de fusion), dans des conditions thermodynamiques très éloignées de celles pour lesquelles le champ de force a été calibré, ces résultats tendent à démontrer la validité de notre démarche.

3.5 Coefficients de transport

Jusqu'à présents l'approche par dynamique moléculaire ne permettait pas de reproduire correctement les coefficients de transport des liquides silicatés de composition naturelle. Nous allons voir dans cette section si ce nouveau champ de force apporte une amélioration dans ce domaine.

3.5.1 Viscosité

À partir de l'équation (2.17) pour le calcul de la viscosité et d'un ajustement par exponentielle étirée (voir équation (2.18)), nous avons déterminé le module de cisaillement G_∞ des silicates fondus étudiés (équation 2.19). Les résultats de ces ajustements sont donnés en annexe A.1. Expérimentalement G_∞ varie de 3 à 30 GPa dans les verres et les liquides silicatés (Dingwell and Webb (1989)). Il y a donc un très bon accord avec les résultats de nos simulations pour lesquelles ce module varie de 10 à 30 GPa suivant la composition étudiée (voir annexe A.1).

Effet de la pression

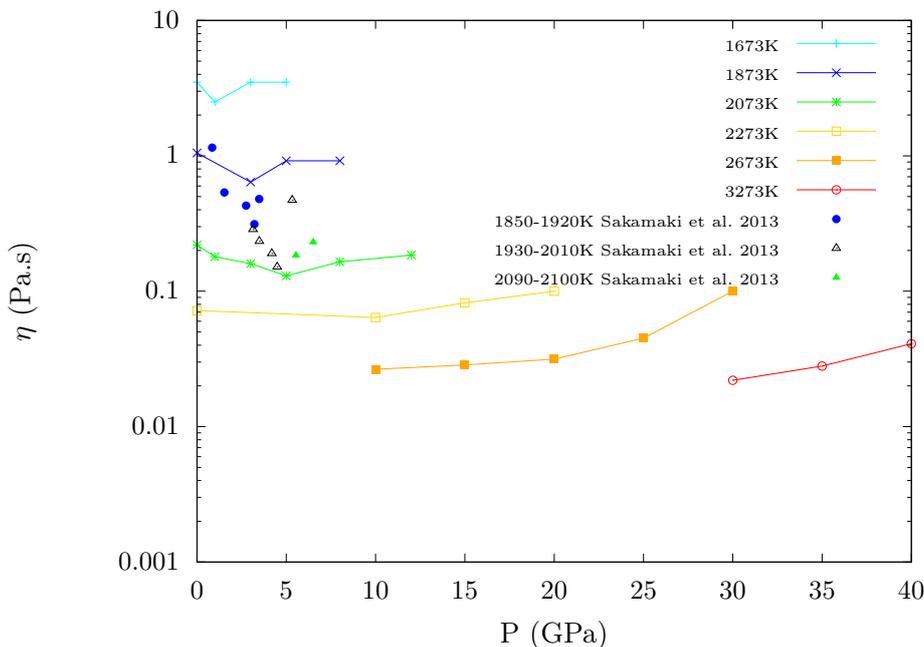
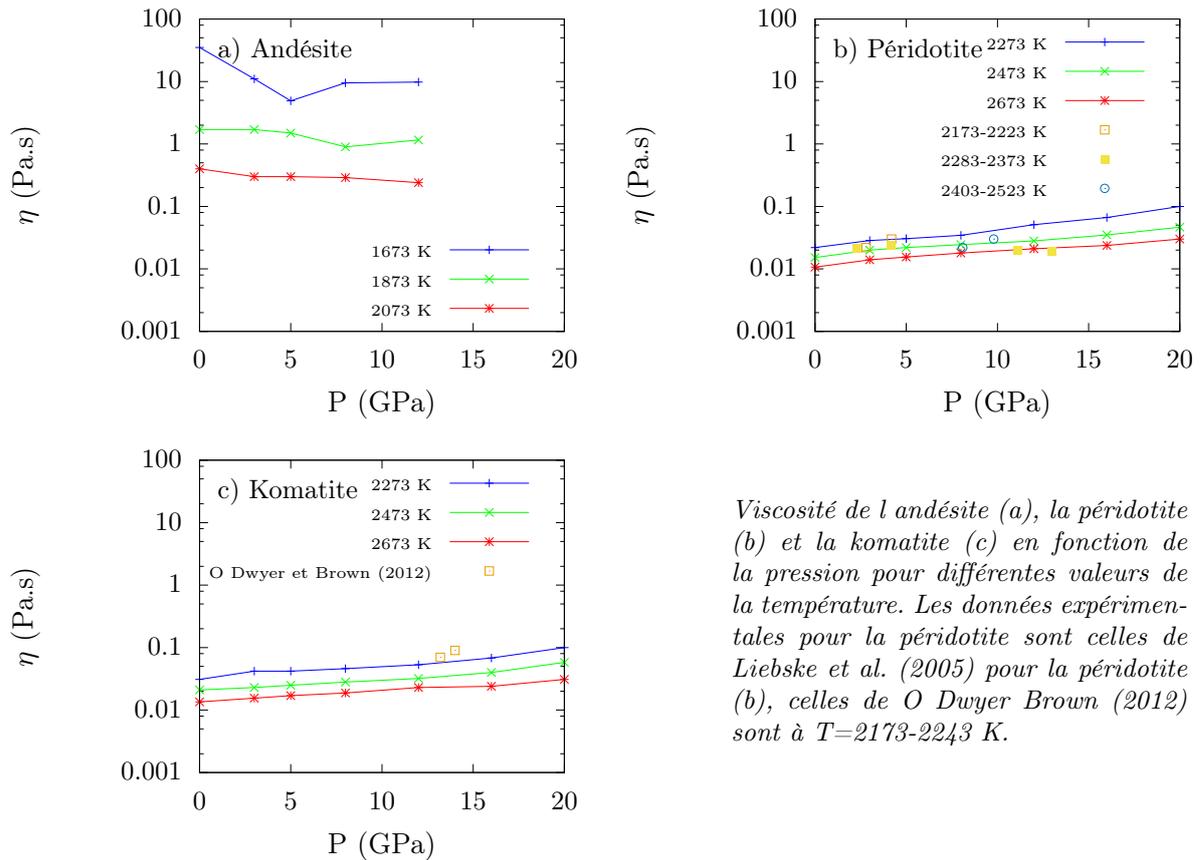


FIGURE 3.23 – Évolution de la viscosité du MORB avec la pression

Pour l'évolution de la viscosité du MORB avec la pression (figure 3.23), nous remarquons que nos résultats sont en très bon accord avec les données de Sakamaki et al. (1998). Notamment nous confirmons l'existence d'un léger minimum entre 3 et 4 GPa entre 1900 et 2000 K, minimum également évoqué par Ando et al. (2003). Ajoutons que les résultats de nos simulations montrent que ce minimum se décale vers les plus hautes pressions et s'élargit lorsque la température augmente, jusqu'à tendre à disparaître au-delà de 2273 K. Enfin, nous observons que la viscosité du MORB devient très faible à hautes températures (<100 mPa.s), et ce même à des pressions élevées de 30 à 40 GPa.



Viscosité de l'andésite (a), la périidotite (b) et la komatite (c) en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température. Les données expérimentales pour la périidotite sont celles de Liebske et al. (2005) pour la périidotite (b), celles de O'Dwyer Brown (2012) sont à $T=2173-2243$ K.

FIGURE 3.24 – Évolution de la viscosité des magmas terrestres avec la pression

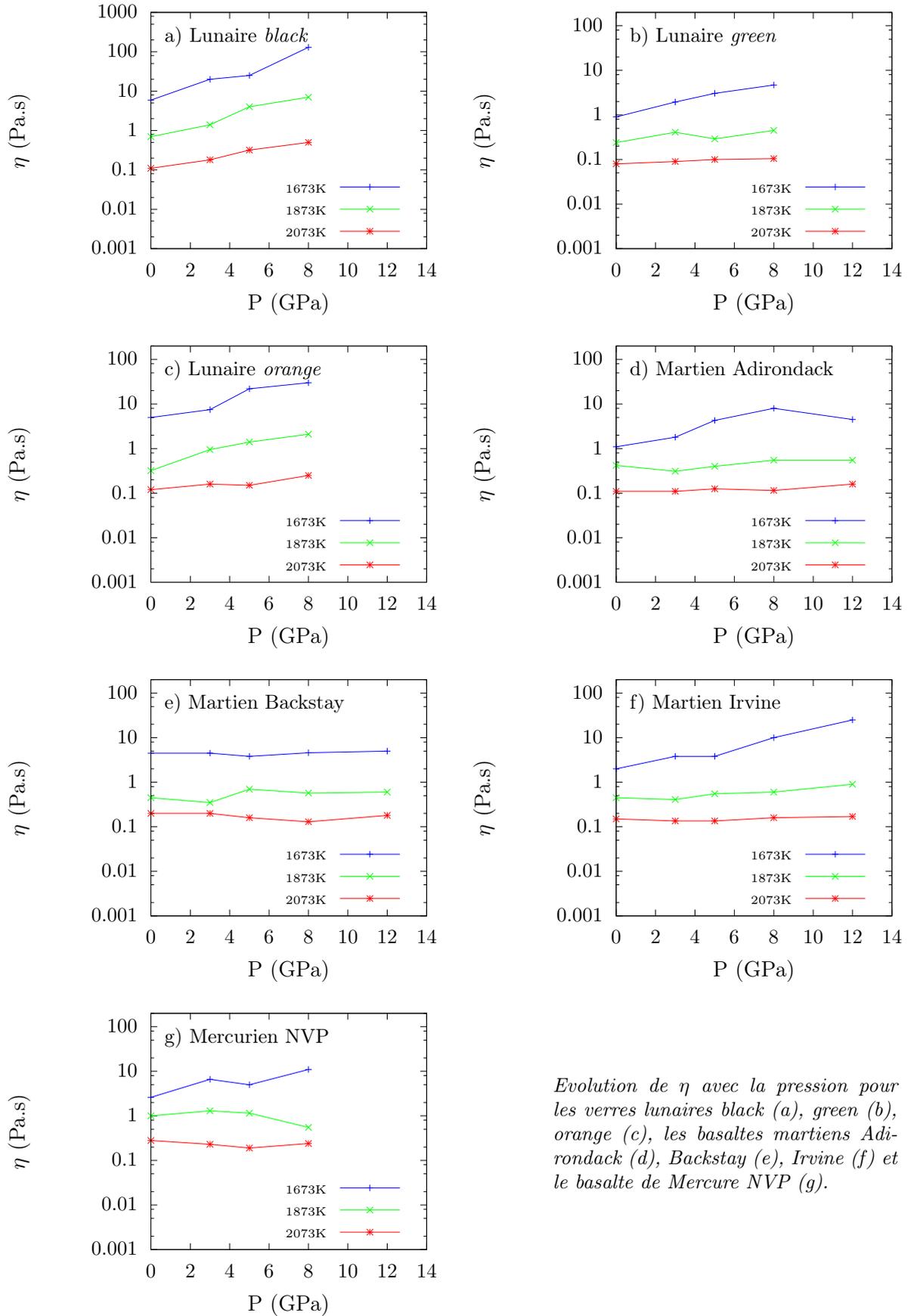
En ce qui concerne les autres compositions de magmas terrestres (voir figure 3.24), la viscosité de l'andésite (a) présente le même comportement en pression que celui du MORB. Pour les deux autres compositions, la dépendance en pression est très faible avec une légère augmentation de la viscosité. Un bon accord est également observé pour la périidotite (b) avec les données de Liebske et al. (2005), ainsi que pour la komatite (c) avec les données de O'Dwyer Brown (2012). Contrairement à la viscosité des magmas terrestres qui est bien documentée (Giordano and Dingwell (2003)), celle des laves associées aux autres corps planétaires comme la Lune, Mercure et Mars est mal connue.

Pour ces compositions (voir figure 3.25), la viscosité augmente avec la pression (notez l'existence d'un maximum pour l'Adirondack et le NVP). Lorsque la température augmente, la pression a de moins en moins d'influence sur la viscosité, ce qui est également observé pour les magmas terrestres.

Effet de la température

Bien que la plupart des études expérimentales sur le MORB soient conduites à des températures plus faibles que celles étudiées ici (figure 3.26), nous obtenons un très bon accord avec les données de Villeneuve et al. (2008) et avec celles de Shaw (1969), à la fois quantitatif sur l'ordre de grandeur de la viscosité et qualitatif sur le comportement avec la température que nos simulations permettent d'extrapoler. Comportement dont nous pouvons dire qu'il est non-Arrhénien, comme cela est attendu pour les basaltes.

Quant aux autres magmas terrestres (figure 3.27), nous observons pour l'andésite (a) que nos simulations reproduisent très bien les données expérimentales de Neuville et al. (1993), celles de Di Genova et al. (2014) et celles de Fontaine et al. (2008). Il est à noter que les variations de teneur en silice de ces compositions expliquent les écarts constatés (puisque



Evolution de η avec la pression pour les verres lunaires black (a), green (b), orange (c), les basaltes martiens Adirondack (d), Backstay (e), Irvine (f) et le basalte de Mercure NVP (g).

FIGURE 3.25 – Évolution de la viscosité des magmas extra-terrestres avec la pression

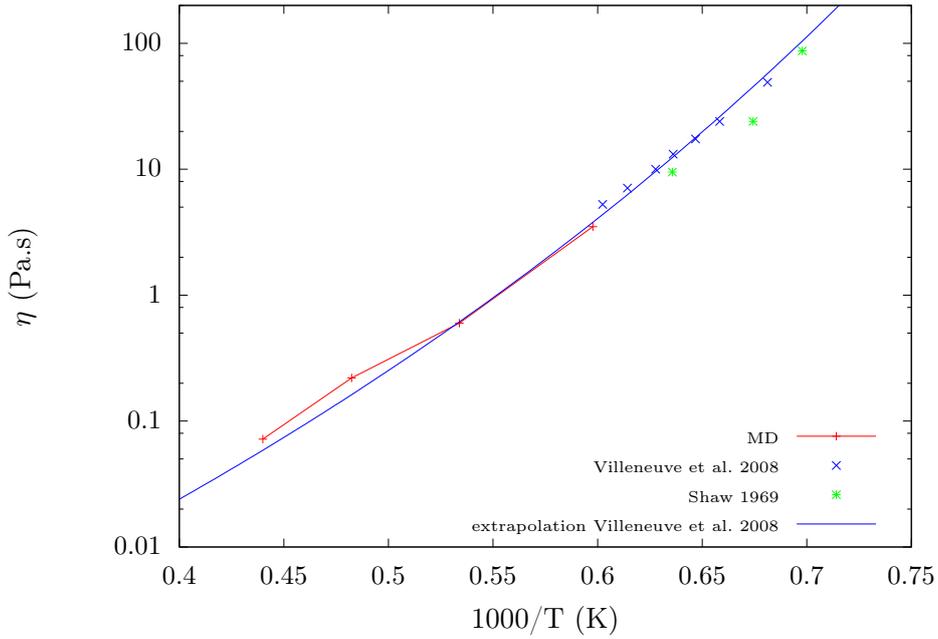
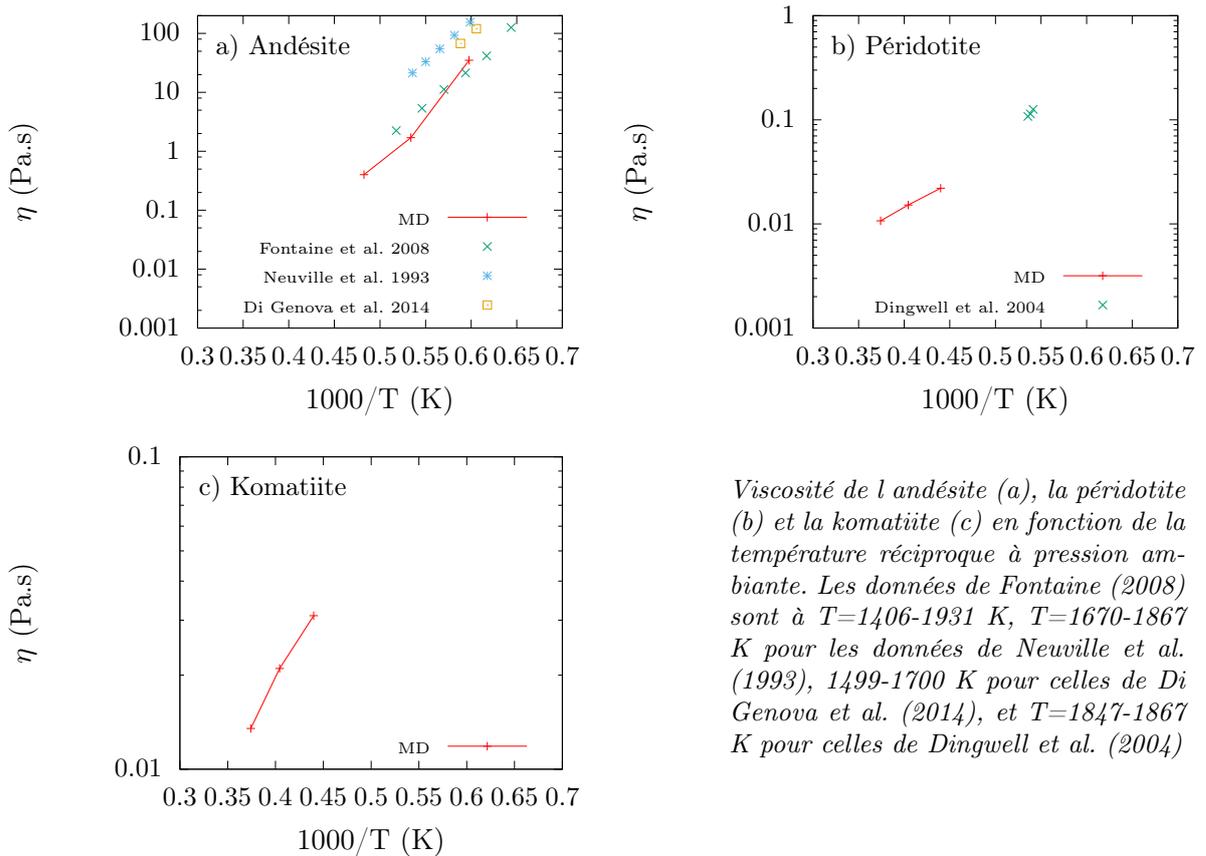


FIGURE 3.26 – Évolution de la viscosité du MORB avec la température à 1 bar



Viscosité de l andésite (a), la périidotite (b) et la komatiite (c) en fonction de la température réciproque à pression ambiante. Les données de Fontaine (2008) sont à $T=1406-1931$ K, $T=1670-1867$ K pour les données de Neuville et al. (1993), $1499-1700$ K pour celles de Di Genova et al. (2014), et $T=1847-1867$ K pour celles de Dingwell et al. (2004)

FIGURE 3.27 – Évolution de la viscosité des magmas terrestres avec la température à 1 bar

la viscosité augmente lorsque la teneur en SiO_2 augmente). Ces résultats impliquent une énergie d'activation pour l'andésite d'environ 320 kJ/mol dans la plage $1673-2073$ K. Pour la périidotite (b) le prolongement de nos résultats à plus basses températures est assez

proche des données de Dingwell et al. (2004). L'énergie d'activation est évaluée à 91 kJ/mol. Pour la komatite (c), l'énergie d'activation s'élève à 105 kJ/mol.

En ce qui concerne les magmas extra-terrestres, d'un point de vue qualitatif, les énergies d'activation des verres lunaires *green* et *orange* sont proches de celles mesurées par Uhlmann et al. (1974), avec 240 kJ/mol par simulation au lieu de 250 pour le verre *orange*, et 167 kJ/mol par simulation au lieu de 180 kJ/mol pour le verre *green*. Cependant d'un point de vue quantitatif les résultats de simulations sont un ordre de grandeur au-dessus des résultats expérimentaux. D'autres études comme celle de Murase and McBirney (1973) et celle plus récente de Sehlke and Whittington (2016) réévaluent la viscosité de ces liquides à la hausse mais en restant toujours inférieure aux résultats de nos simulations. Très récemment Rai et al. (2017) ont mesuré la viscosité de ces trois compositions (figure 3.28) dans le domaine 1.1-2.4 GPa et 1830-2090 K. Nos simulations s'accordent très bien avec ces données, bien qu'ils trouvent une hiérarchie, *black* (a) moins visqueux que *orange* (c) lui-même moins visqueux que le *green* (b), inverse à la notre. Pour les basaltes martiens nous remarquons un très bon accord pour les trois compositions avec les mesures de Chevrel et al. (2014). Cette adéquation s'étend aux énergies d'activation qui sont évaluées sur la plage 1673-2073 K à 182 kJ/mol pour l'Adirondack (d), 209 kJ/mol pour le Backstay (e) et 179 kJ/mol pour l'Irvine (f). Nous observons également un bon accord pour le NVP (g) avec les mesures de Sehlke and Whittington (2015), qui s'étend aux énergies d'activation (avec 216 kJ/mol pour les simulations et 220 kJ/mol pour l'expérience). La légère différence observée peut être imputée à la présence de Fe^{III} dans les expériences remplacé par du Fe^{II} dans les simulations.

Effet de la composition

Nous pouvons maintenant comparer la viscosité des différentes compositions étudiées dans les mêmes conditions thermodynamiques (figure 3.29).

Cette comparaison nous permet de remarquer que les basaltes de Mercure sont plus visqueux que les basaltes terrestres, se rapprochant plus des andésites. Les basaltes martiens sont en revanche moins visqueux, le Backstay ayant une viscosité très similaire à celle du MORB, l'Adirondack étant le plus visqueux des basaltes martiens et l'Irvine intermédiaire entre l'Adirondack et le Backstay. La viscosité de ces basaltes martiens est par ailleurs très similaire à celle des compositions lunaires. Parmi elle, le *black* est le plus visqueux, suivi du *orange* et du *green*. Nous observons également que la komatite et la périclote sont les silicates fondus les moins visqueux, l'andésite étant le plus visqueux comme attendu.

3.5.2 Conductivité électrique

À la différence de la viscosité, il existe peu de données expérimentales sur la conductivité électrique des silicates fondus (pour une revue, voir Guo et al. (2016)). Les comparaisons entre données expérimentales et résultats de simulations peuvent en outre être assez délicates, puisque le choix de la charge qui doit être utilisée dans la formule de Green-Kubo (équation (2.22)) est matière à débats et peut dévier de la charge partielle utilisée dans le champ de force. Les données de conductivité sont reportées en annexe A.2.

Effet de la pression

La dépendance de la conductivité avec la pression est assez peu connue et limitée à quelques GPa tout au plus, sur une gamme de température réduite.

Pour le MORB (figure 3.30), nos résultats reproduisent d'un point de vue qualitatif les mesures de Tyburczy and Waff (1983), qui ont observé une faible diminution de la conductivité d'une tholeïte hawaïenne de 0 à 1.8 GPa, même si d'un point de vue quantitatif un facteur trois est observé entre expériences et simulations (les expériences à 1673 K sont identiques aux simulations à 1873 K). Plus intéressant, les résultats de nos simulations montrent que la dépendance de la conductivité avec la pression dépend de la température.

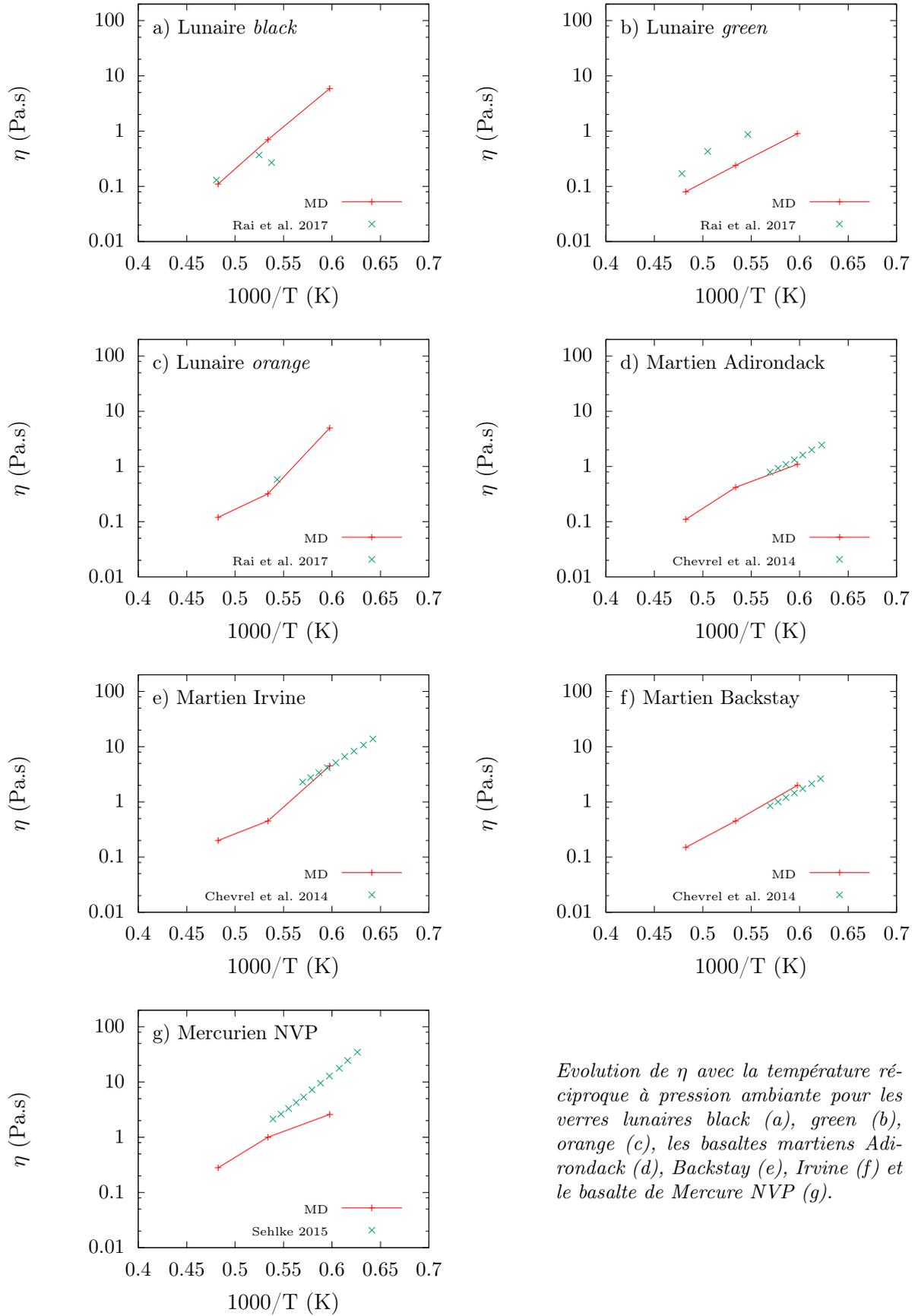


FIGURE 3.28 – Évolution de la viscosité des magmas extra-terrestres avec la température à 1 bar

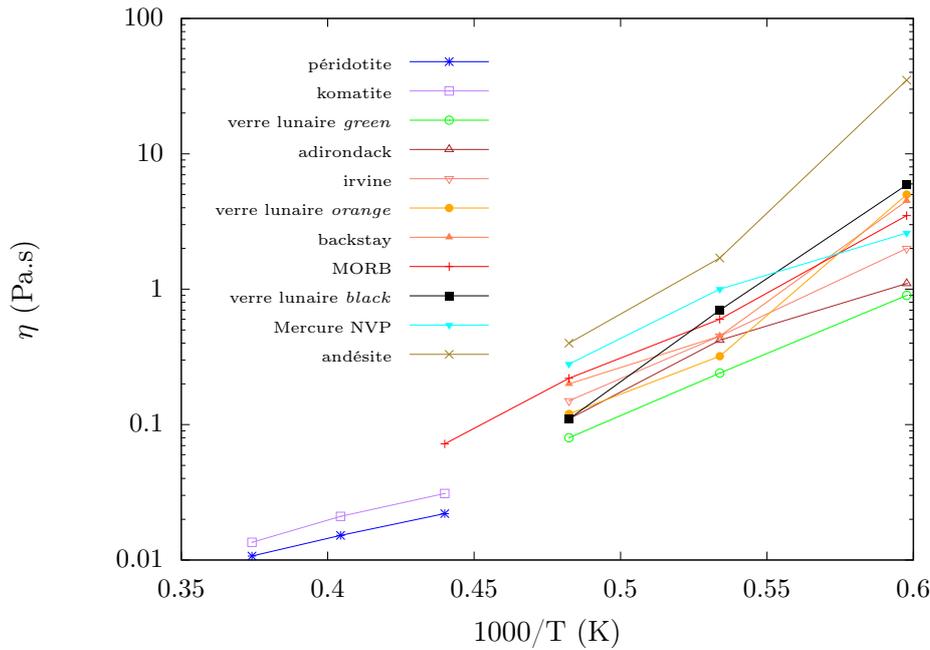


FIGURE 3.29 – Évolution de la viscosité des magmas étudiés avec la température à 1 bar

Ainsi, la conductivité du MORB simulé décroît lorsque la pression augmente pour des températures inférieures à 2073 K, et croît avec la pression pour les températures supérieures. Plus précisément, à 2073-2273 K, la conductivité est quasi-constante alors qu'à 2673 K, on observe un maximum aux alentours de 20 GPa.

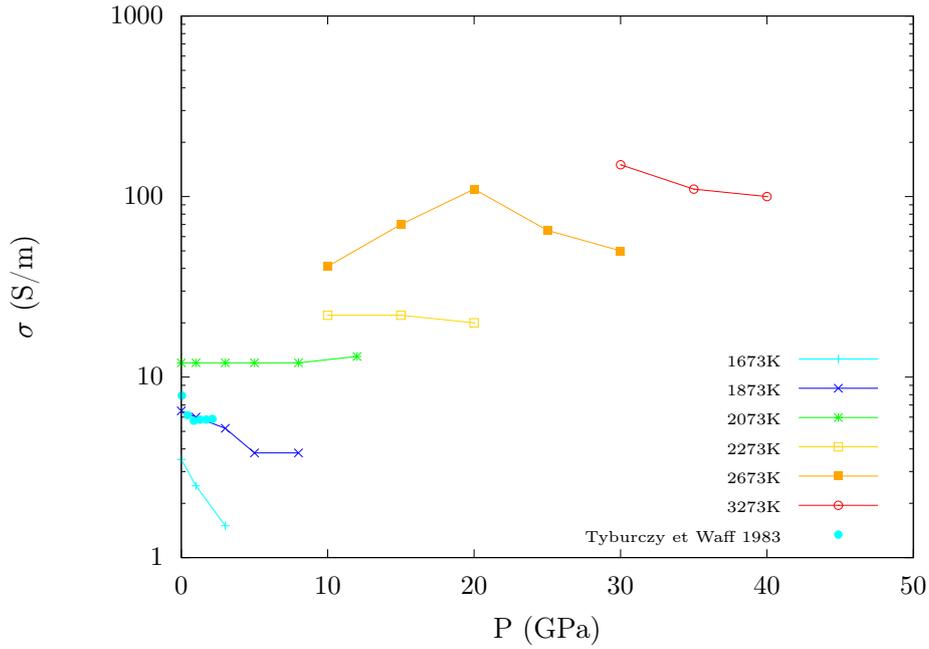
Pour les autres compositions terrestres (figure 3.31), nous pouvons remarquer que la conductivité électrique diminue lorsque la pression augmente. Cet effet s'estompe avec la température, ce qui se dessine très nettement pour la komatite (c) et la péridotite (b), pour lesquelles la pression n'a pratiquement aucune influence sur la conductivité. L'andésite (a) a la particularité d'avoir une conductivité qui diminue initialement avec la pression puis qui devient ensuite quasi-constante avec la pression.

Pour les compositions extra-terrestres étudiées (figure 3.32), sur la gamme de pression explorée la conductivité décroît lorsque la pression augmente mais cet effet s'estompe avec la température. Cependant de petites différences de comportement sont observées : par exemple, un léger maximum de la conductivité avec la pression pour le *black* (a) à 2073 K ou une augmentation régulière pour le NVP (g) à 2073 K, et une quasi-invariance avec la pression pour les basaltes martiens (d) (e) et (f) dès 1873 K.

Effet de la température

L'accord avec les données expérimentales est assez satisfaisant pour le MORB (figure 3.33), en tenant compte des diverses sources d'incertitudes expérimentales, comme les différences de composition chimique, le degré de cristallisation ou les conditions oxydoréductrices. Nous pouvons observer que les résultats de nos simulations ont tendance à légèrement surestimer la conductivité par rapport aux mesures de Presnall et al. (1972) et Tyburczy and Waff (1983), alors que les résultats de Pommier et al. (2010) et Dai et al. (2015) sont assez bien reproduits. L'énergie d'activation associée est évaluée à 88 kJ/mol.

Pour les magmas terrestres (figure 3.34), les résultats de nos simulations s'accordent très bien avec les données de Gaillard et Gaillard and Iacono-Marziano (2005) pour l'andésite (a). De même, le prolongement de nos données de conductivité pour la péridotite (b) et la komatite (c) donne un bon accord avec les résultats de Rai and Manghnani (1978) et avec ceux de Pommier et al. (2015) sur de l'olivine fondue. Nous pouvons de plus évaluer



Les données de Tyburczy et Waff (1983) sont à $T=1673$ K.

FIGURE 3.30 – Évolution de la conductivité électrique du MORB avec la pression

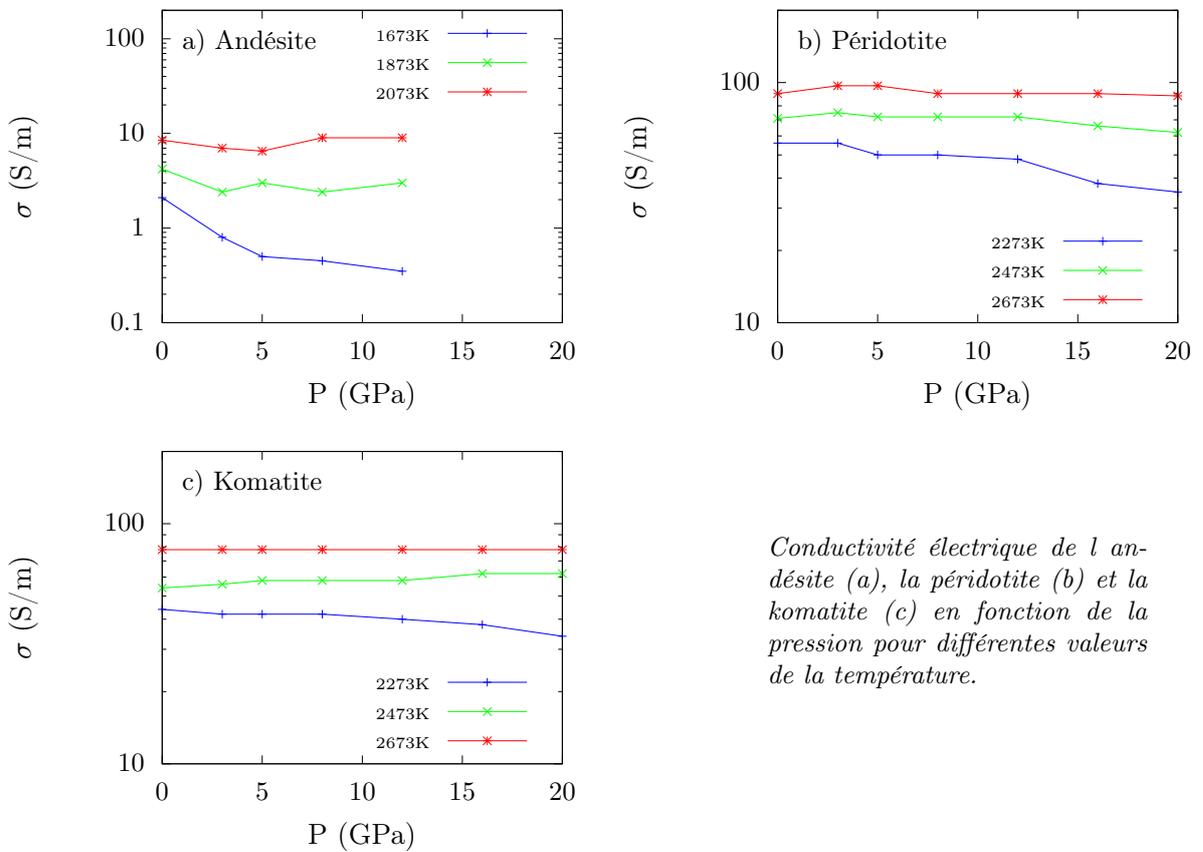


FIGURE 3.31 – Évolution de la conductivité électrique des magmas terrestres avec la pression

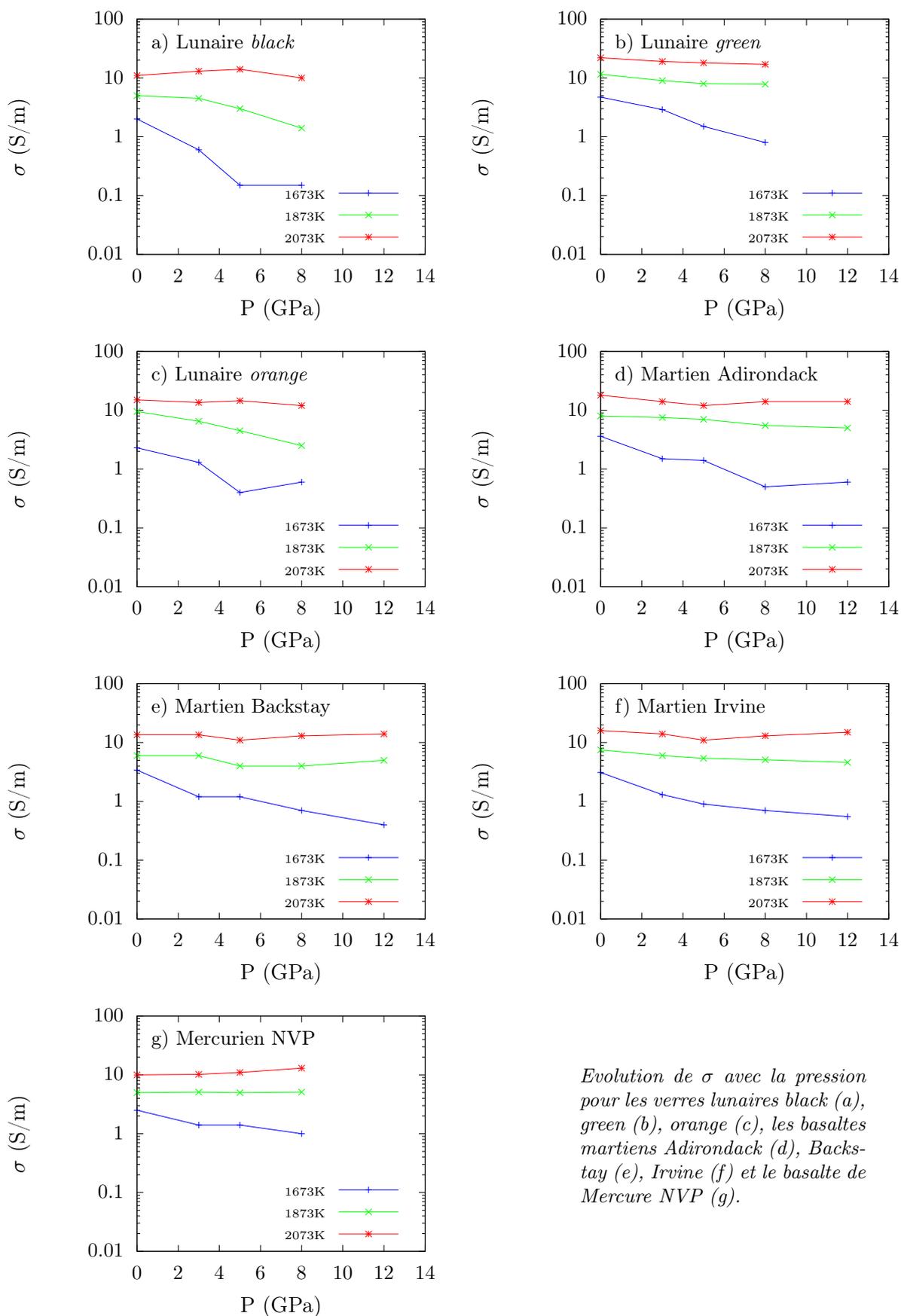


FIGURE 3.32 – Évolution de la conductivité électrique des magmas extra-terrestres avec la pression

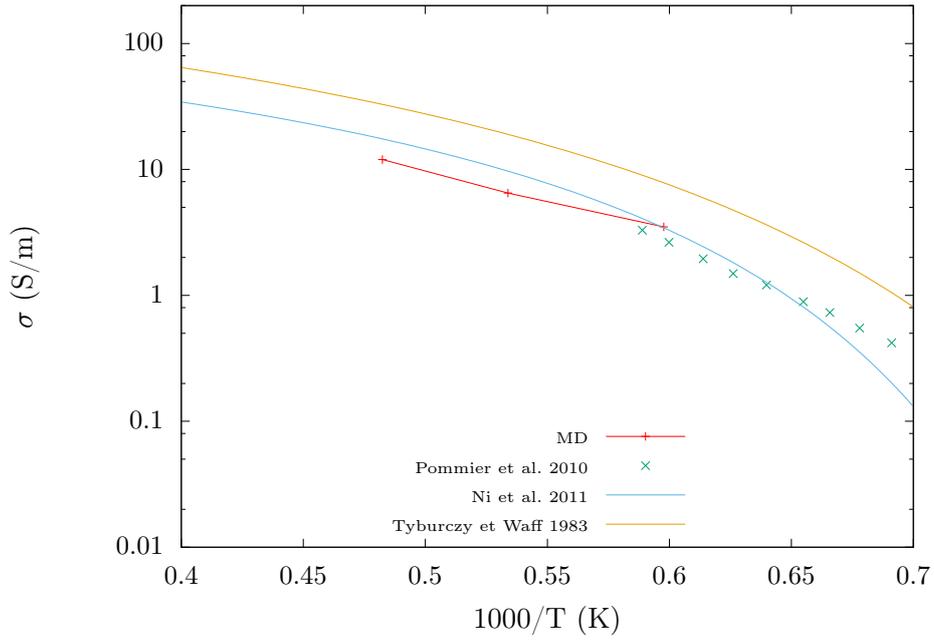
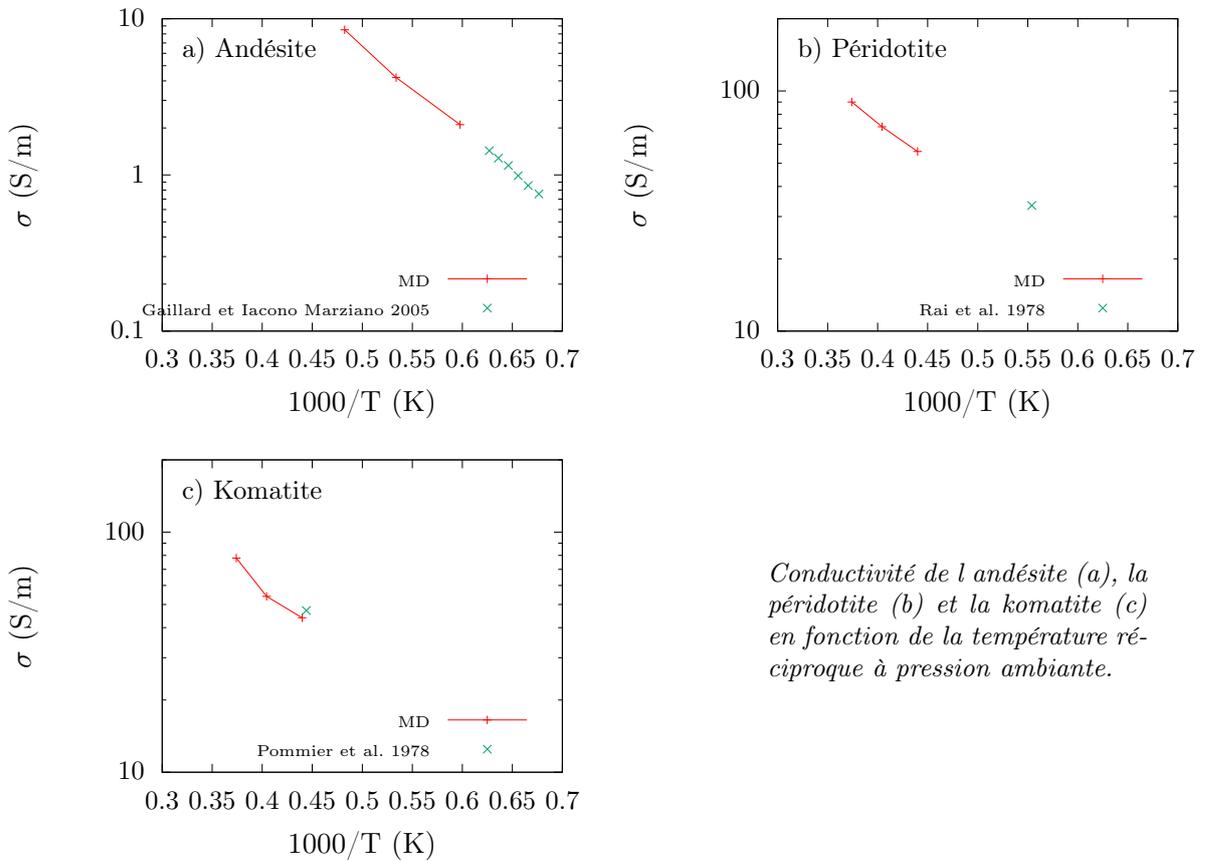


FIGURE 3.33 – Évolution de la conductivité électrique du MORB avec la température à 1 bar



Conductivité de l andésite (a), la périidotite (b) et la komatite (c) en fonction de la température réciproque à pression ambiante.

FIGURE 3.34 – Évolution de la conductivité électrique des magmas terrestres avec la température à 1 bar

l'énergie d'activation à 60 kJ/mol pour la péridotite, 72 kJ/mol pour la komatite et 100 kJ/mol pour l'andésite (a).

Nous évaluons également l'énergie d'activation des magmas extra-terrestres (figure 3.35). Pour les verres lunaires, l'énergie d'activation moyenne est évaluée à 123 kJ/mol pour le *black* (a), 111 kJ/mol pour le *green* (b) et 118 kJ/mol pour le *orange* (c). En ce qui concerne les basaltes martiens, l'énergie d'activation est évaluée à 115 kJ/mol pour l'Adirondack (d), 98 kJ/mol pour le Backstay (e) et 118 kJ/mol pour l'Irvine (f). Enfin, celle du NVP vaut 100 kJ/mol (g).

Effet de la composition

Nous pouvons maintenant comparer la conductivité électrique des différentes compositions étudiées dans les mêmes conditions thermodynamiques (figure 3.36).

Ainsi la péridotite et la komatite sont les liquides les plus conducteurs, suivies pour les magmas terrestres du MORB et de l'andésite. La conductivité des verres lunaires s'étend sur la même plage que celle des magmas terrestres, avec le verre *green* comme le plus conducteur, suivi de l'*orange* (dont la conductivité est proche de celle du MORB), le *black* ayant un comportement différent. Celle du basalte mercurien NVP est intermédiaire entre le MORB et l'andésite. Les basaltes martiens sont quant à eux légèrement plus conducteurs que les basaltes terrestres, le Backstay ayant une conductivité électrique quasi-identique à celle du MORB, l'Adirondack et l'Irvine étant plus conducteurs (ces deux compositions ayant des conductivités similaires).

3.5.3 Coefficient de diffusion

Les coefficients de diffusion (plus de 1000 ont été déterminés à partir de l'équation (2.20)) pour l'ensemble des compositions étudiées sont donnés en annexe A.3.

Diffusion dans le MORB

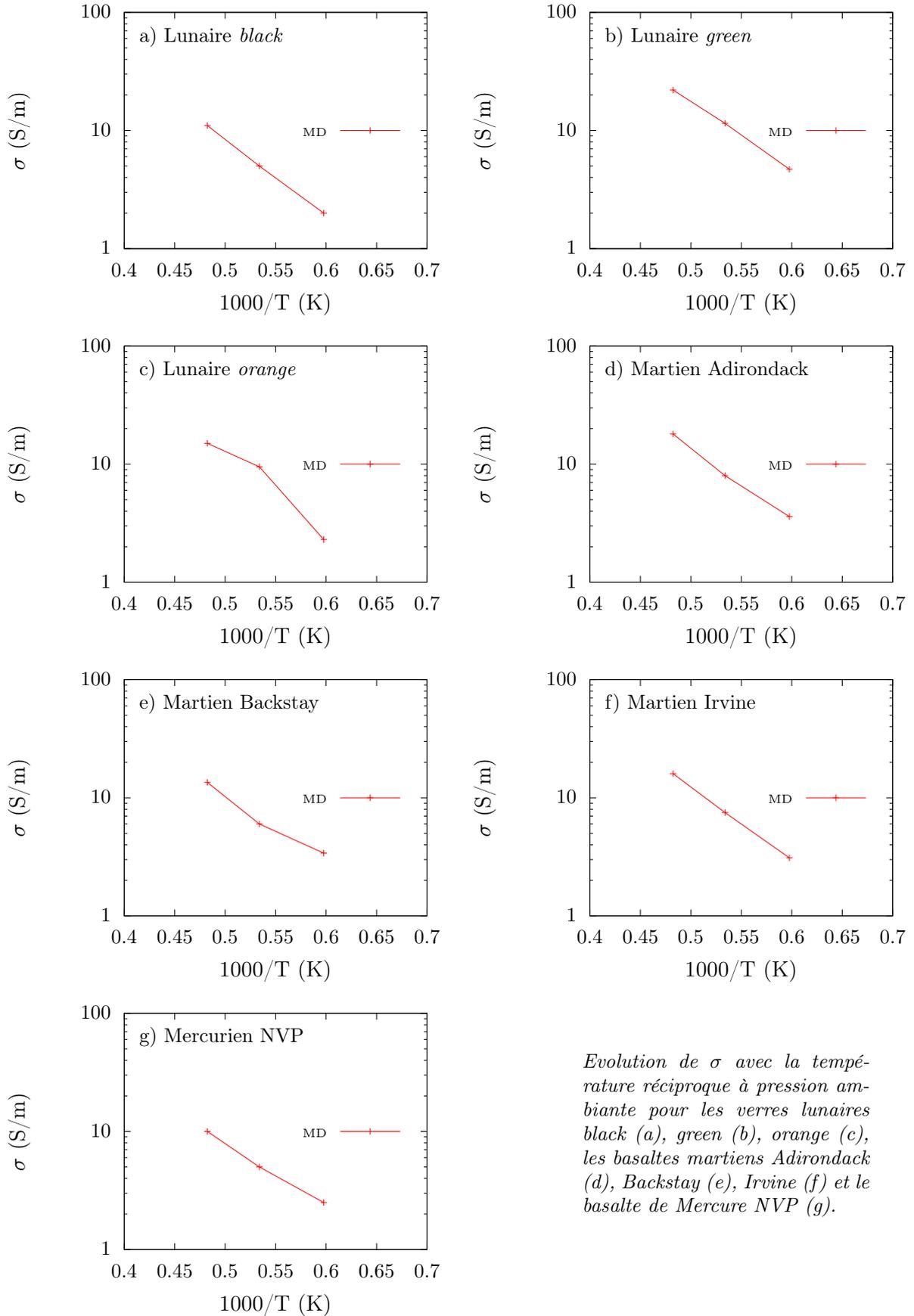
Nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'évolution des coefficients de diffusion dans le MORB, en commençant par leur évolution avec la température (figure 3.37).

Nous remarquons que Na est l'ion le plus mobile alors que les formateurs de réseau (Si, Al et Ti) et l'oxygène sont les éléments les moins mobiles. Nous pouvons également remarquer que moins l'ion est mobile, plus son énergie d'activation est importante (d'environ 140 kJ/mol pour Na à 180 kJ/mol pour Si). Cette corrélation, connue sous le nom de loi de compensation, peut laisser penser que les coefficients de diffusion de tous les éléments convergent vers une valeur commune à très haute température. L'accord est très bon avec les données expérimentales de Lowry et al. (1982), celles de LaTourrette et al. (1996) et celles de Lesher et al. (1996).

Concernant l'évolution avec la pression (figure 3.38), nous constatons que le coefficient de diffusion des modificateurs de réseau décroît systématiquement lorsque la pression augmente, sauf pour le fer pour lequel existe un maximum de diffusion avec la pression. Le comportement du coefficient de diffusion des formateurs de réseau est plus complexe, puisqu'il décroît légèrement lorsque la pression augmente à 1673 K, mais augmente avec la pression à 2073 K. Remarquons un bon accord avec les données de Tinker et al. (2003) qui sont à 1986 K.

Diffusion de Mg

La figure 3.39 nous montre que le coefficient de diffusion de Mg augmente lorsque la teneur en magnésium augmente (jusqu'à être identique pour la péridotite et la komatite). Cette augmentation n'est pas due à une modification de structure locale autour des atomes de magnésium (figure 3.15), mais à une modification de la structure globale du milieu dépolymérisée par l'ajout de Mg qui est un modificateur de réseau. L'énergie d'activation



Evolution de σ avec la température réciproque à pression ambiante pour les verres lunaires black (a), green (b), orange (c), les basaltes martiens Adirondack (d), Backstay (e), Irvine (f) et le basalte de Mercure NVP (g).

FIGURE 3.35 – Évolution de la conductivité électrique des magmas extra-terrestres avec la température à 1 bar

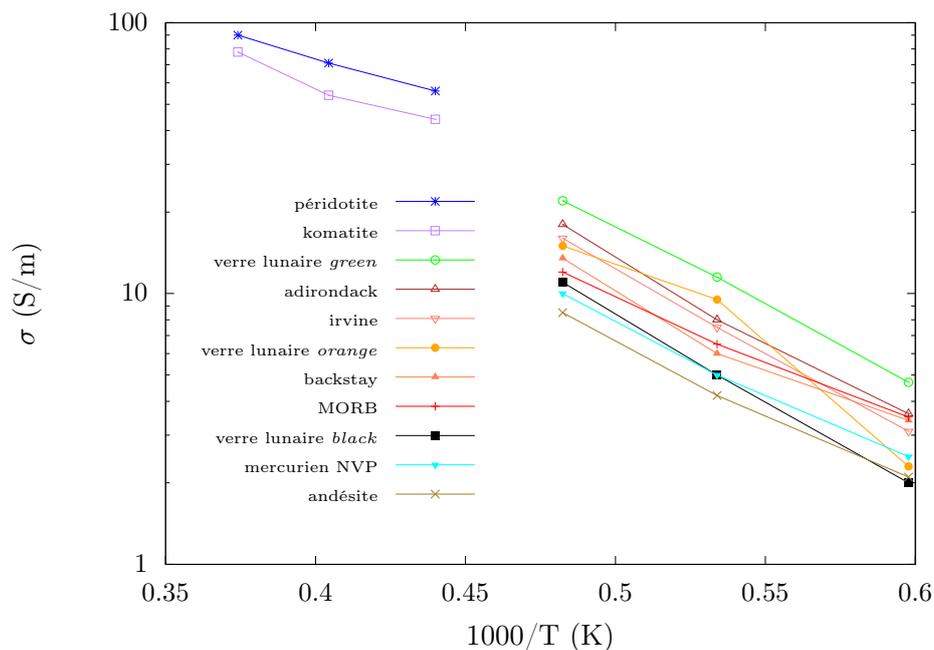
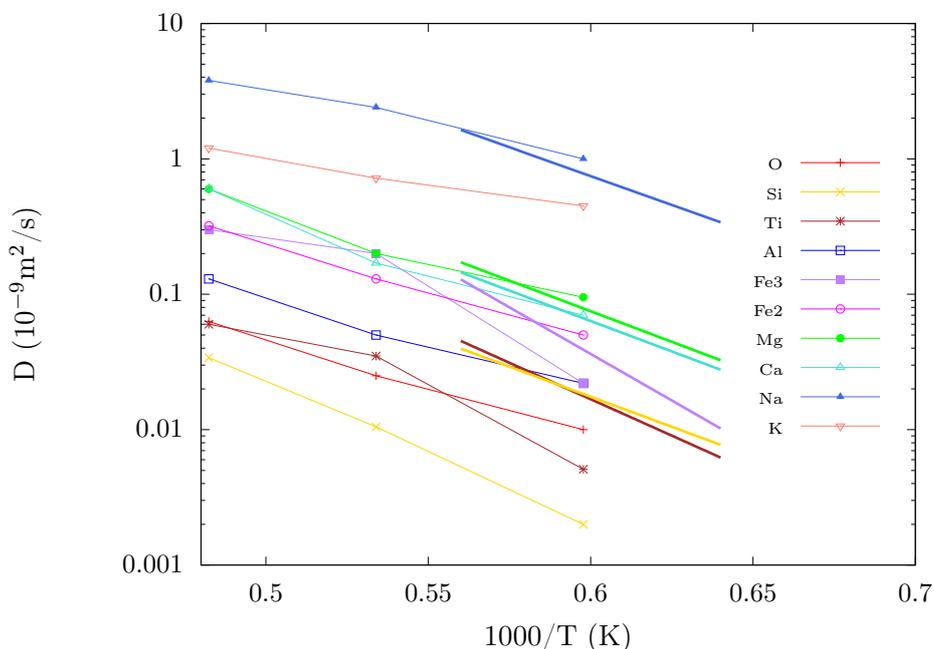
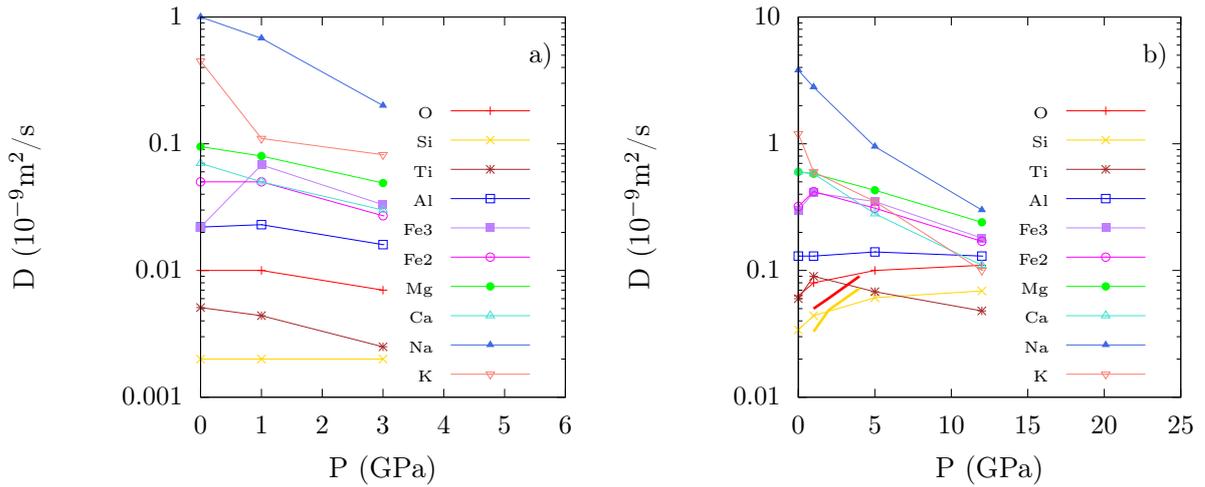


FIGURE 3.36 – Évolution de la conductivité électrique des magmas étudiés avec la température à 1 bar



Les coefficients de diffusion calculés par MD ont été obtenus à 1 bar. Les données expérimentales sont celles de Lowry et al. (1982) pour Na (bleu) et Fe^{III} (violet), de LaTourrette et al. (1996) pour Mg (vert), Ca (cyan) et Ti (marron) et de Leshner et al. (1996) pour Si (jaune).

FIGURE 3.37 – Évolution du coefficient de diffusion des constituants du MORB avec la température



Diffusion des constituants du MORB à $T=1673\text{ K}$ (a) et $T=2073\text{ K}$ (b). Les données expérimentales sont celles de Tinker et al. (2003) à $T=1986\text{ K}$ pour Si (jaune) et O (rouge) dans de l'anorthite-diopside, de composition proche du MORB.

FIGURE 3.38 – Évolution du coefficient de diffusion des constituants du MORB avec la pression

associée est de 131 kJ/mol pour le MORB et de 100 kJ/mol pour la péridotite et la komatite.

Diffusion de Ti

Comme nous le montre la figure 3.40, le coefficient de diffusion du titane ne dépend pas de la composition considérée pour des températures supérieures à 1873 K. L'énergie d'activation moyenne associée est de 174 kJ/mol pour le MORB, 254 kJ/mol pour le verre lunaire *orange* et 273 kJ/mol pour le verre lunaire *black*. En-dessous de 1873 K la diffusion du Ti dans les verres lunaires riches en Ti devient plus faible que dans le MORB, ce qui peut être attribuée à une polymérisation autour de Ti pour les verres lunaires.

Diffusion de Fe

Nous pouvons voir sur la figure 3.41 la diffusion du fer augmenter lorsque la teneur en Fe^{II} augmente. Comme pour le magnésium, cette augmentation peut s'expliquer par une dépolymérisation du liquide due à l'ajout de Fe^{II} qui est un modificateur de réseau. L'énergie d'activation associée est de 133 kJ/mol pour le MORB, 156 kJ/mol pour le Backstay et 141 kJ/mol pour l'Irvine.

3.6 Lien entre coefficients de transport

Il est usuel en géophysique d'étudier les corrélations entre grandeurs, que ce soit pour obtenir des relations simples entre celles-ci ou pour pallier des manques de mesures. Les corrélations qui peuvent intéresser les géophysiciens et géochimistes sont celles entre conductivité électrique et coefficient de diffusion (quantifiée par le quotient de Haven défini par l'équation (2.24)) et les corrélations entre viscosité et conductivité électrique. Nous allons nous intéresser ici à ces corrélations pour le MORB.

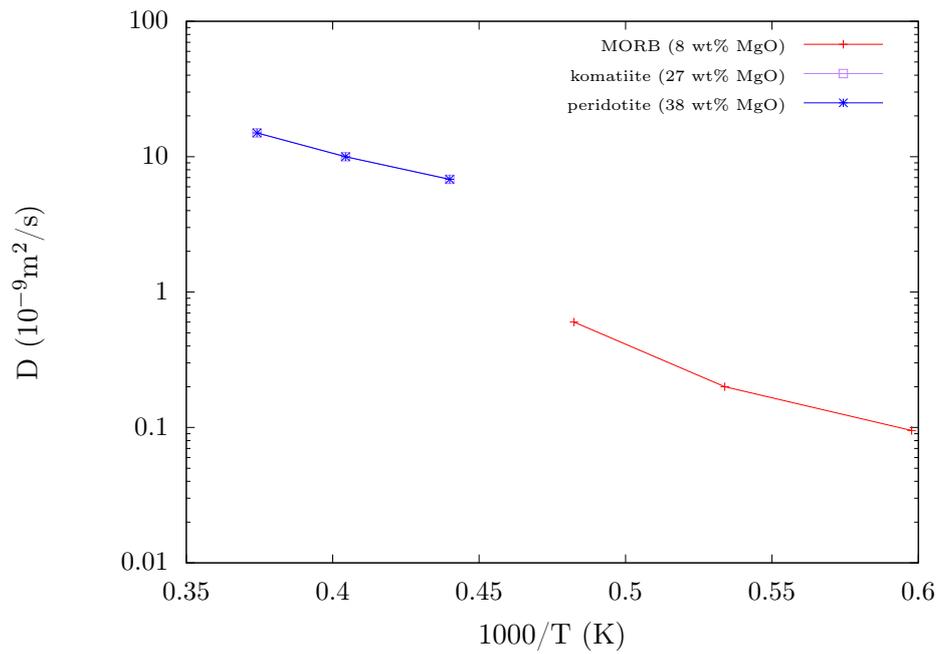


FIGURE 3.39 – Évolution du coefficient de diffusion du magnésium avec la température

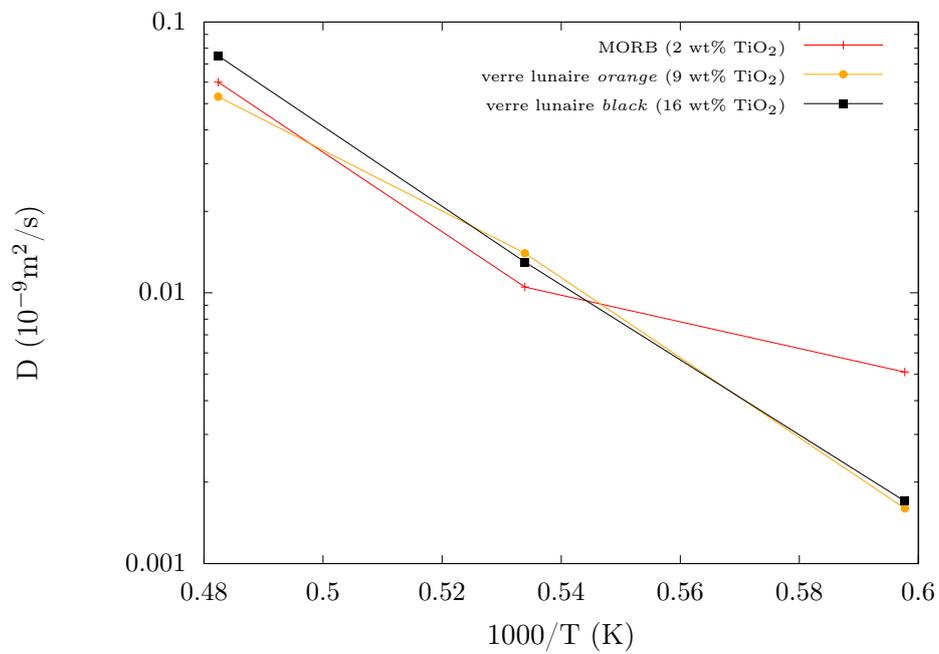


FIGURE 3.40 – Évolution du coefficient de diffusion du titane avec la température

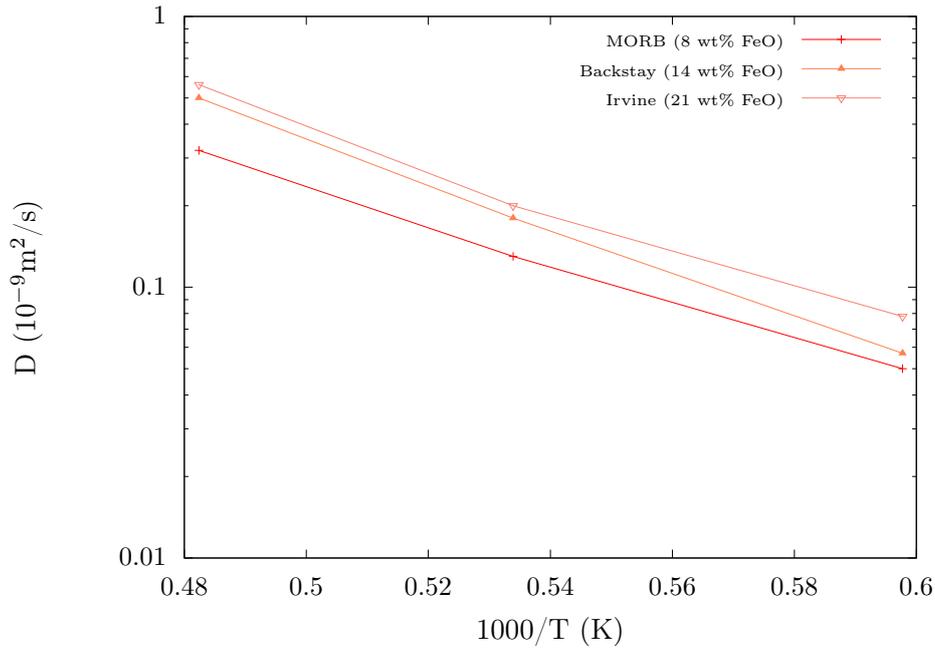
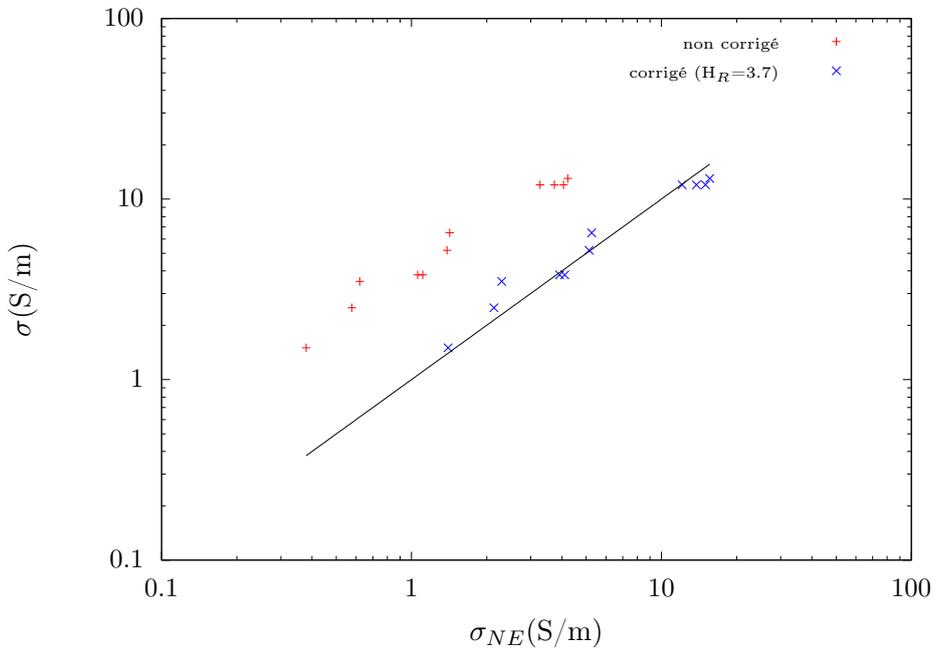


FIGURE 3.41 – Évolution du coefficient de diffusion du fer avec la température

3.6.1 Corrélations conductivité-diffusion

Nous nous intéressons dans un premier temps aux corrélations entre conductivité électrique et diffusion, en calculant (équation (2.23)) la conductivité électrique de Nernst-Einstein (figure 3.42).



Les données représentées ici correspondent à la plage $T=1673-2073$ K et $P=0-12$ GPa.

FIGURE 3.42 – Évolution de la conductivité électrique en fonction de la conductivité de Nernst-Einstein pour le MORB

Ces résultats nous permettent d'évaluer un quotient de Haven moyen de $H_R=3.7$, avec une large dispersion (de 2.5 à 5.6 selon les conditions thermodynamiques). Plus précisément,

H_R diminue lorsque P ou T augmente. Si la contribution de chaque ion à la conductivité de Nernst-Einstein est pondérée par le quotient de Haven, cela nous permet d'avoir pour chaque ion une contribution effective à la conductivité. Ainsi, à 1673 K et pression atmosphérique, la contribution des différents atomes à la conductivité totale est la suivante (en %) : O=24.3, Na=21.1, Mg=16.0, Ca=13.2, Al=12.9, Si=5.9, Fe^{2+} =5.2, Fe^{3+} =0.6, K=0.4 et Ti=0.3. Dans ces conditions, le sodium n'assure pas à lui seul la conductivité puisque la contribution cumulée des autres modificateurs de réseau est de 35%, celle des formateurs de réseau étant de 43%. La contribution de Ca tend à diminuer lorsque la température ou la pression augmente, mais l'évolution de la contribution des modificateurs n'est pas monotone. En comparaison, les contributions de O, Si et Al augmentent avec P et T. Ainsi, dans les conditions du manteau terrestre (T=1873 K et P=5 GPa), la conductivité électrique est principalement gouvernée par la mobilité des ions formateurs (O=32.7, Si=20, Al=15.4, Mg=12.4, Ca=7.6, Fe^{2+} =5.1, Na=4.8, Fe^{3+} =1.5, Ti=0.5 et K=0.1).

3.6.2 Corrélations viscosité-conductivité

Les corrélations entre viscosité et conductivité électrique peuvent être utilisées pour l'interprétation des données magnétotelluriques. D'après la relation de Stokes-Einstein (équation 2.21), la viscosité est inversement proportionnelle au coefficient de diffusion. Parallèlement, d'après la relation de Nernst-Einstein (équation 2.23), la conductivité électrique est proportionnelle au coefficient de diffusion. Si ces deux relations sont valides, nous devrions donc nous attendre à avoir une relation du type $\sigma \times \eta \sim \text{constante}$. Nous avons donc étudié l'évolution avec la température de ce produit (figure 3.43).

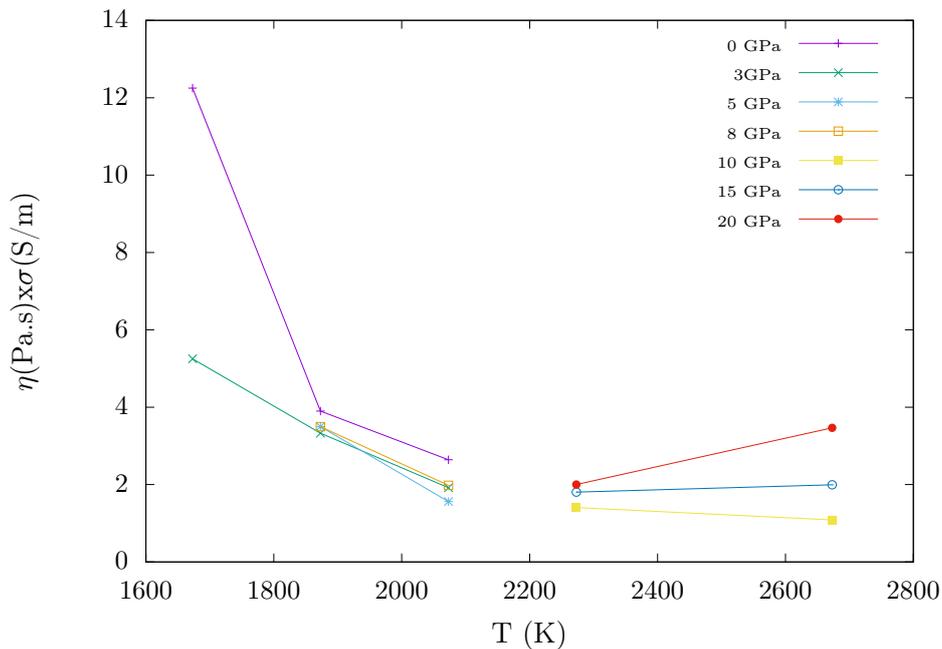


FIGURE 3.43 – Évolution du produit $\eta \times \sigma$ avec la température pour le MORB

Ces résultats montrent que le produit $\sigma \times \eta$ n'est pas une fonction simple de la température. Nous observons une décroissance linéaire sur la plage 1673-2073 K suivie d'une rupture de pente, pour mener à une évolution quasi-constante. En ce qui concerne l'évolution avec la pression, le produit $\sigma \times \eta$ décroît rapidement de 0 à 3 GPa, puis reste quasi-constant jusqu'à 15 GPa.

Nous avons pu mettre en évidence qu'il n'existe pas de relation analytique simple entre les différents coefficients de transport pour le MORB (mais cela peut s'étendre aux autres

compositions étudiées). Cela est dû au fait que la viscosité est contrôlée par la diffusion des ions les moins mobiles (i.e. les formateurs de réseaux), alors que la conductivité électrique est contrôlée par la diffusion des ions les plus mobiles (i.e. les modificateurs de réseaux). C'est seulement à très haute température que tous les ions participent et à la conductivité électrique et à la viscosité de manière à peu près égale, établissant ainsi une relation simple ($\sigma \sim 1/\eta$).

Chapitre 4

Développement d'un nouveau champ de force pour l'eau pure

L'objectif ici n'est pas de proposer un nouveau potentiel pour l'étude exclusive de l'eau pure. Il s'agit de développer un champ de force pour l'eau qui puisse être utilisé en conjonction avec celui des liquides silicatés anhydres présenté au chapitre 3, et dont l'une des caractéristiques principales est que les molécules d'eau soient dissociables.

4.1 Champ de force de l'eau pure

4.1.1 État de l'art

Que ce soit avec des simulations classiques ou *ab-initio*, l'eau a été largement étudiée par la dynamique moléculaire, et de nombreux modèles visant à la décrire existent (pour une revue voir Guillot (2002)). Les modèles classiques peuvent être rangés en diverses catégories selon :

- le nombre de sites répartis sur la molécule H_2O . Un site est un point qui correspond à un noyau atomique et/ou à un nuage électronique. Les modèles communément utilisés, qui sont également les plus simples, comprennent 3 sites, à savoir un par atome, comme dans les modèles SPC (Berendsen et al. (1981)) ou TIP3P. La distribution de charges peut être rendue plus réaliste en ajoutant un quatrième site sur la bissectrice de l'angle HOH, comme dans les modèles TIP4P (Jorgensen et al. (1983)) ou BF. Une autre approche, à 5 sites comme dans les modèles TIP5P ou ST2 (Stillinger and Rahman (2003)), ajoute au modèle à 3 sites un site par doublet non liant de l'oxygène. Enfin, la combinaison des modèles à 4 et 5 sites donne lieu à des modèles à 6 sites P(Nada and van der Eerden (2003)).
- la rigidité, la flexibilité ou la dissociabilité de la molécule. La plupart des modèles utilisés sont des modèles de molécules d'eau rigides, où les distances et les angles intramoléculaires sont fixes comme dans le modèle SPCE (Berendsen et al. (1987)). Cela nécessite donc l'utilisation d'algorithmes de contrainte. Des degrés de liberté peuvent être ajoutés en permettant aux atomes de ces molécules de vibrer autour de leur positions d'équilibre avec des modèles d'eau flexible comme dans les modèles SPCF (Wu et al. (2006)) ou TIP4PF. Les vibrations radiales et angulaires sont en général harmoniques, mais la molécule reste indissociable. Enfin, les modèles de molécule d'eau dissociable, plus rares comme les modèles NCF (Guillot and Guissani (1998)) ou KKY (Kumagai et al. (1994)), permettent une rupture de la liaison covalente O-H.
- la prise en compte des effets de polarisation. En dynamique moléculaire classique les distributions de charges sont considérées comme ponctuelles. Cela ne rend cependant pas compte des effets de la polarisabilité des atomes qui n'est traitée qu'implicitement (charges effectives...). Elle peut être prise en compte par l'ajout pour chaque atome

d'un moment dipolaire propre, ce dernier pouvant être un dipôle permanent ou un dipôle induit par l'environnement de l'atome comme dans les modèles POLARFLEX (Jeon et al. (2003)) ou SWM4-DP (Lamoureux et al. (2003)).

De plus, l'eau a été également été l'objet de nombreuses études des simulations *ab-initio*, que ce soit sur dimère H₂O-H₂O et la liaison hydrogène (Xu and Goddard (2004), Silvestrelli and Parrinello (1999)), la structure électronique (Badyal et al. (2000)) ou encore l'eau sous pression (Schwegler et al. (2001)). Cependant, ces résultats sont sujets à variations car très sensibles non seulement à la fonctionnelle employée, mais aussi à la manière dont est prise en compte la dispersion (Gillan et al. (2016), Spirk et al. (1996)).

4.1.2 Contraintes sur le champ de force

Nous avons évoqué l'importance de la réaction de dissociation de l'eau en présence des constituants du liquide silicaté. Pour cela, le potentiel doit être capable de décrire une eau dont les molécules sont dissociables. Dans l'eau pure, cette dissociation se fait selon la réaction d'autoprotolyse (figure 4.1).

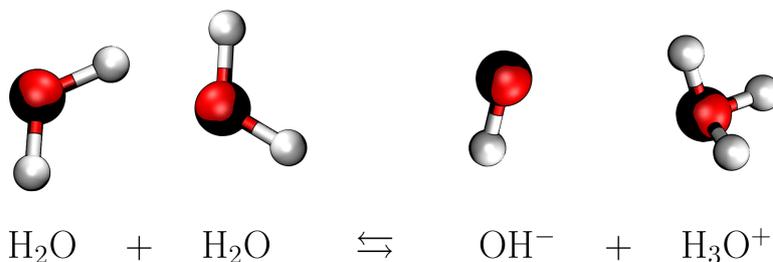


FIGURE 4.1 – Réaction d'autoprotolyse de l'eau

En outre, les groupements hydroxyles issus de la réaction de dissociation doivent être identiques quel que soit l'oxygène donneur de proton et l'oxygène accepteur, ce qui entraîne certaines contraintes sur le champ de force :

- Les atomes d'oxygène de l'eau doivent être identiques aux oxygènes du silicate. Cela contraint donc leur charge (qui est égale à -0.945e dans le cadre du potentiel des silicates anhydres), mais également les interactions oxygène-oxygène et oxygène-cation du silicate.
- Les atomes d'hydrogène doivent être tous identiques, pour que les groupements hydroxyles issus de la réaction de dissociation le soient eux-mêmes. De fait, leur charge est donc contrainte par la charge de l'oxygène et la neutralité de la molécule d'eau (et doit donc être égale à 0.4725e). De plus le potentiel doit assurer la réversibilité de la réaction d'autoprotolyse et donc permettre la brisure d'une liaison O-H pour former un oxygène libre.

Ces contraintes, non satisfaites par les potentiels en vigueur, nous ont donc amenés à développer notre propre champ de force d'eau dissociable.

4.1.3 Potentiel d'interaction

Pour le champ de force proposé ici la molécule d'eau comporte 3 sites confondus avec les noyaux, elle est dissociable et non polarisable. L'énergie d'interaction interatomique se compose de termes à deux corps mais également de termes à trois corps.

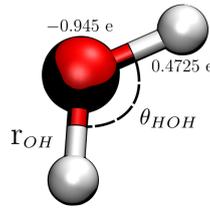
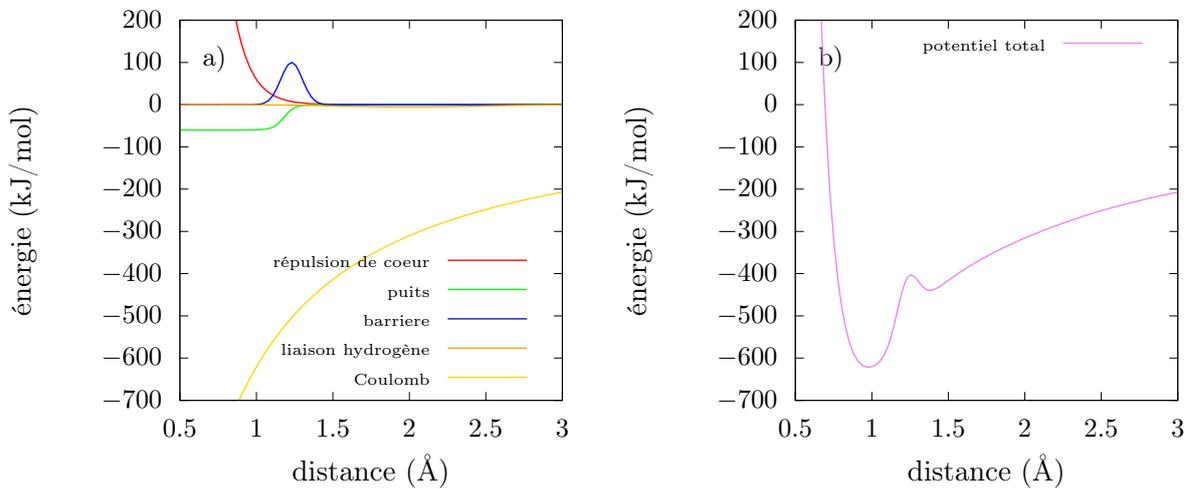


FIGURE 4.2 – La molécule d'eau

Interaction à deux corps O-H

L'interaction à deux corps O-H permet de contraindre les propriétés de la liaison O-H (longueur de liaison, vibration, énergie de dissociation...), mais également de reproduire les effets de la liaison hydrogène. Cette dernière, essentiellement électrostatique, est la plus forte des liaisons faibles (son intensité étant intermédiaire entre celle de la liaison covalente et celle des interactions de van der Waals). Elle résulte de l'attraction entre un atome d'hydrogène partiellement chargé positivement et un doublet non-liant d'un atome d'oxygène. Une molécule d'eau peut donc être impliquée dans 4 liaisons hydrogènes en même temps, c'est pourquoi cette liaison joue un rôle crucial dans les propriétés de l'eau et de ses anomalies (densité, point d'ébullition). Le potentiel d'interaction O-H développé ici peut se décomposer en cinq contributions (figure 4.3) :

$$V_{OH}(r) = \underbrace{\frac{z_O z_H e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{coulomb}} + \underbrace{A_{OH} e^{-\frac{r}{\rho_{OH}}}}_{\text{répulsion de cœur}} + \underbrace{E_b e^{-\frac{(r-l_b)^2}{2\sigma_b^2}}}_{\text{barrière}} - \underbrace{E_{lh} e^{-\frac{(r-l_h)^2}{2\sigma_{lh}^2}}}_{\text{liaison hydrogène}} + \underbrace{\frac{E_p}{2} \left(\text{th} \left(\frac{r-l_p}{\sigma_p} \right) - 1 \right)}_{\text{puits}}. \quad (4.1)$$



Les différentes contributions à l'interaction O-H (a) et le potentiel d'interaction qui en résulte (b)

FIGURE 4.3 – Interaction O-H

- l'interaction coulombienne : la composante coulombienne attractive favorise la formation de molécules. À noter que les charges partielles des atomes d'hydrogène et d'oxygène sont en valeur absolue plus élevées que celles utilisées dans les modèles d'eau usuels (respectivement 0.4725 et -0.945 à comparer à 0.4238 et -0.8476 pour le modèle SPCE).
- la répulsion de cœur : comme pour le silicate, la composante exponentielle rend compte de la répulsion des nuages électroniques. Les paramètres A_{OH} et ρ_{OH} ont été

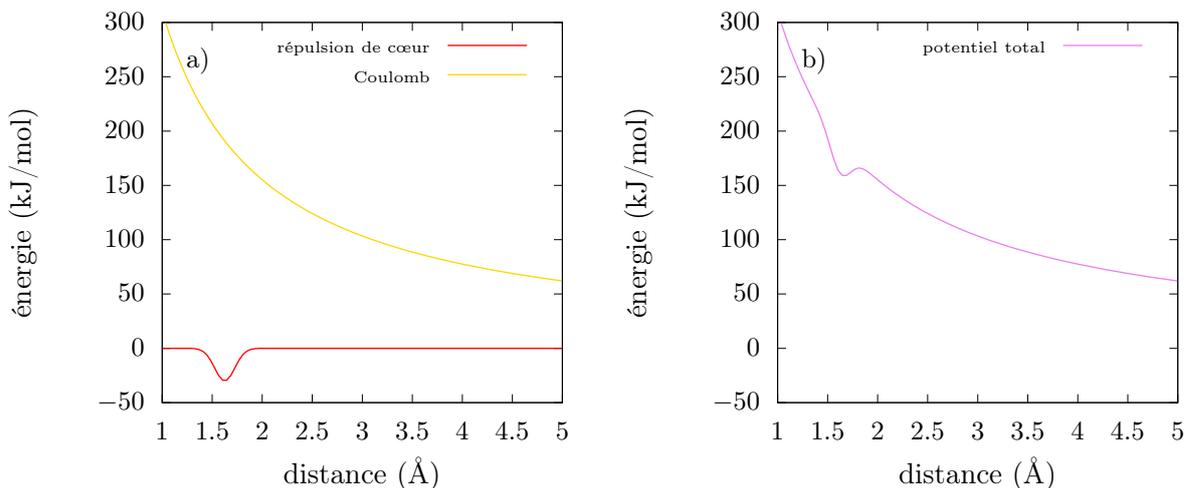
déterminés pour que le potentiel radial ressenti par un atome d'hydrogène dans une molécule d'eau isolée dans le vide corresponde au modèle SPCF (Wu et al. (2006)), qui a l'avantage, par rapport au modèle SPCE, de permettre aux molécules de vibrer.

- la barrière de potentiel : une première composante gaussienne fait office de barrière de potentiel. Celle-ci empêche un atome d'hydrogène de se lier durablement à plusieurs atomes d'oxygène en même temps. Les paramètres E_b , l_b et σ_b ont été ajustés pour empêcher de telles liaisons (visibles sur les $g(r)$ oxygène-oxygène) sans pour autant avoir d'impact sur la partie interne du $g(r)$ oxygène-hydrogène, dans les conditions standards et dans des conditions plus extrêmes (1300 K et 10 GPa).
- la liaison hydrogène : une seconde composante gaussienne attractive permet de reproduire les effets de la liaison hydrogène. Les paramètres E_{lh} , l_{lh} et σ_{lh} ont été ajustés pour reproduire la densité de l'eau et les $g(r)$ oxygène-oxygène à l'ambiante mesurées par rayons X (Skinner et al. (2013)).
- le puits de potentiel : la composante incorporant la tangente hyperbolique fait office de puits de potentiel et permet de rendre compte de la stabilité de la liaison O-H. Elle permet ainsi de favoriser énergétiquement les atomes d'hydrogène confinés dans des molécules plutôt que les hydrogènes libres. Les paramètres E_p , l_p et σ_p ont été ajustés pour éviter l'apparition d'hydrogènes libres sans pour autant avoir d'impact sur la partie interne de la $g(r)$ oxygène-hydrogène, dans les conditions standards et dans des conditions extrêmes (1300 K et 10 GPa).

Interaction à deux corps H-H

Le potentiel d'interaction H-H a la forme suivante, qui peut se décomposer en deux contributions (figure 4.4) :

$$V_{HH}(r) = \underbrace{\frac{z_H^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{coulomb}} - \underbrace{E_{HH} e^{-\frac{(r-l_{HH})^2}{2\sigma_{HH}^2}}}_{\text{stabilisation}}. \quad (4.2)$$



Les différentes contributions à l'interaction H-H (a) et le potentiel d'interaction qui en résulte (b).

FIGURE 4.4 – Interaction H-H

- l'interaction coulombienne : la composante coulombienne répulsive tend à défavoriser la formation de molécules H_2O , mais également, une fois celles-ci formées, tend à ce qu'elles soient linéaires.
- la stabilisation : la composante gaussienne a pour but de conférer un gain énergétique à la formation de molécules coudées (due en mécanique quantique à l'hybrida-

tion des orbitales). Les paramètres E_{HH} , l_{HH} et σ_{HH} ont été ajustés pour diminuer la dissociation de l'eau dans les conditions extrêmes (1300 K et 10 GPa), tout en limitant son impact sur la dissociation de l'eau dans les silicates.

Les paramètres des interactions à deux corps sont résumés dans la table 4.1.

	E(kJ/mol)	l(Å)	σ (Å)	A(kJ/mol)	ρ (Å)
<i>Interaction O-H</i>					
répulsion de cœur				500995.36	0.1107
barrière	100.0	1.23	0.07		
puits	60.0	1.18	0.07		
liaison hydrogène	-5.45	2.00	0.45168		
<i>Interaction H-H</i>					
stabilisation	-30.0	1.625	0.1		

TABLE 4.1 – Paramètres des interactions à deux corps

Interaction à trois corps H-O-H

Pour assurer que la molécule d'eau soit coudée ($\theta_{HOH} \sim 104-109^\circ$), résultat de l'effet répulsif des doublets non liants de l'oxygène (hybridation sp^3), nous utilisons une interaction à trois corps H-O-H. Celle-ci est modulée par une fonction de la distance r_{OH} entre les hydrogènes et l'oxygène central afin que cette interaction n'opère qu'au sein des molécules d'eau. Le potentiel d'interaction H-O-H a la forme suivante :

$$V_{\widehat{HOH}}(r_{OH(1)}, r_{OH(2)}, \theta) = \underbrace{\frac{k_{HOH}}{2} \left(\theta - \theta_0^{(HOH)} \right)^2}_{\text{harmonique angulaire}} \underbrace{\exp \left[-\frac{r_{OH(1)}^8}{\rho_{HOH}^8} - \frac{r_{OH(2)}^8}{\rho_{HOH}^8} \right]}_{\text{amortissement radial}}. \quad (4.3)$$

Les paramètres k_{HOH} et $\theta_0^{(HOH)}$ ont été déterminés pour que le potentiel angulaire ressenti par un atome d'hydrogène dans une molécule d'eau isolée dans le vide corresponde au modèle SPCF. Le paramètre ρ_{HOH} , qui correspond à la portée de cette interaction, a été quant à lui choisi pour que cette dernière décroisse rapidement au-delà de la distance O-H de la liaison intramoléculaire ($\sim 1.0 \text{ \AA}$). Cette interaction agit sur tous les triplets HOH, mais l'amortissement assure qu'en pratique elle n'intervient qu'au sein des molécules, à savoir H_2O et H_3O^+ (qui sous l'effet de cette interaction a une géométrie pyramidale, avec $\theta_{HOH} \sim 120^\circ$).

Interaction à trois corps H-H-H

La gaussienne ajoutée dans l'interaction H-H présente des inconvénients. D'une part, elle n'est pas confinée dans les molécules et peut donc agir entre atomes d'hydrogène de molécules voisines. D'autre part, bien qu'elle stabilise H_2O par rapport à OH^- , elle stabilise également H_3O^+ par rapport à H_2O . Pour remédier à cela nous avons ajouté une dernière interaction sous la forme d'un potentiel à trois corps H-H-H. Ce dernier a la même forme que le potentiel d'interaction H-O-H :

$$V_{\widehat{HHH}}(r_{HH(1)}, r_{HH(2)}, \theta) = \underbrace{\frac{k_{HHH}}{2} \left(\theta - \theta_0^{(HHH)} \right)^2}_{\text{harmonique angulaire}} \underbrace{\exp \left[-\frac{r_{HH(1)}^8}{\rho_{HHH}^8} - \frac{r_{HH(2)}^8}{\rho_{HHH}^8} \right]}_{\text{amortissement radial}}. \quad (4.4)$$

Les paramètres k_{HHH} et $\theta_0^{(HHH)}$ ont été ajustés pour empêcher des liaisons H-H intermoléculaires tout en affectant le moins possible les propriétés de l'eau (densité, $g(r)$). Le

paramètre ρ_{HHH} , qui correspond à la portée de cette interaction, a été quant à lui choisi pour que cette dernière décroisse rapidement au-delà de la distance H-H intramoléculaire (1.68 Å).

Les paramètres des interactions à trois corps sont résumés dans le tableau 4.2

	k(kJ/mol/rad ²)	θ_0 (deg)	ρ (Å)
interaction HOH	380.81	97	1.16
interaction HHH	3000.0	0.0	1.50

TABLE 4.2 – Paramètres des interactions à trois corps

4.1.4 Équilibre acido-basique

Les combinaisons possibles entre atomes d'oxygène et d'hydrogène nous permettent de définir 5 espèces chimiques, à savoir O^{2-} , OH^- , H_2O , H_3O^+ et H^+ (voir figure 4.5).

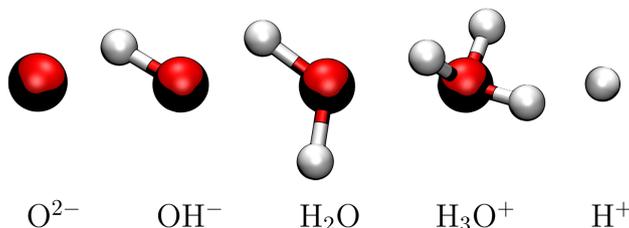


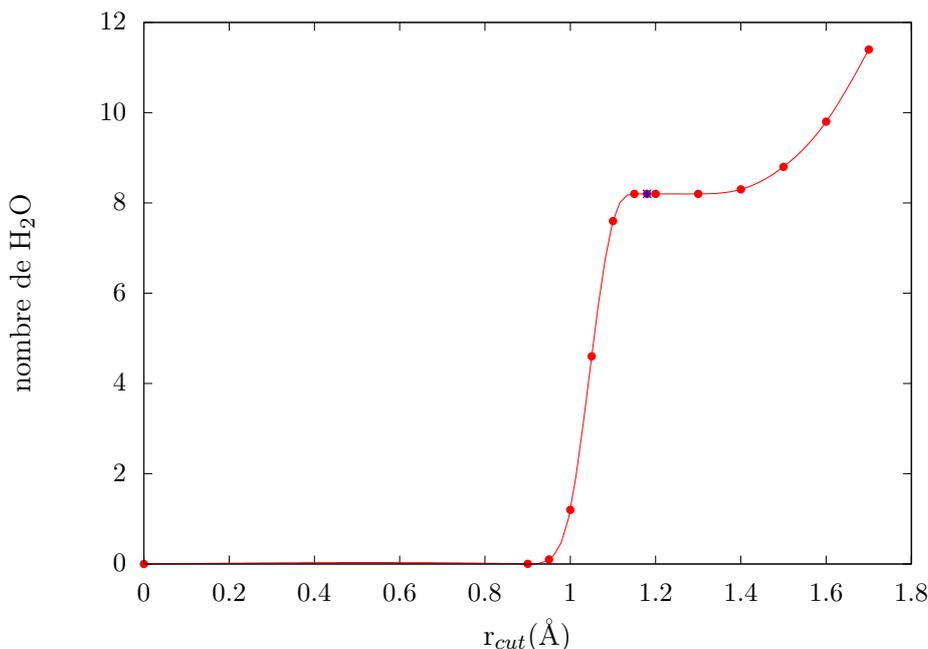
FIGURE 4.5 – Espèces hydratées de la plus basique à la plus acide

Ces espèces sont définies à partir d'un critère de distance entre l'atome d'oxygène considéré et les atomes d'hydrogène qui l'entourent pour déterminer si les deux sont liés par liaison covalente. Le rayon de coupure utilisé comme critère a été choisi pour obtenir une définition univoque de la spéciation (figure 4.6).

Un algorithme permet de déterminer ces espèces à chaque configuration. Cela permet non seulement de déterminer l'abondance relative des différentes espèces au cours du temps, mais également de calculer un certain nombre de propriétés qui leur sont associées. Nous pourrions ainsi déterminer la structure locale autour de ces espèces, leur profil de concentration dans la boîte de simulation (dans le cas de mélanges hétérogènes) et leur coefficient de diffusion. Ce dernier ne pourra cependant que caractériser le transport de l'oxygène par ces différentes espèces. En effet, une part non négligeable du transport de l'hydrogène se fait par saut du proton entre différentes espèces hydratées (ce qui explique par exemple que la conductivité électrique molaire des ions H_3O^+ et OH^- dans l'eau soit nettement supérieure à celle des autres espèces en solution aqueuse). Mécanisme de transport purement quantique qui ne peut être décrit par un calcul classique de coefficients de diffusion.

4.2 Propriétés de l'eau pure dans les conditions standards

Nous allons vérifier que le champ de force proposé reproduit correctement les propriétés et la structure de l'eau dans les conditions standards (P=1 bar et T=300 K). Nous allons pour cela les comparer à des résultats expérimentaux et issus de simulations de dynamique moléculaire classique utilisant différents modèles d'eau (SPCE et SPCF), ainsi qu'à quelques résultats issus de simulations *ab-initio*.



Le nombre de molécules H_2O dans un MORB hydraté a été déterminé pour plusieurs distances de coupure. La valeur retenue est de 1.18\AA (croix bleu). Celle-ci correspond au maximum local dans le potentiel d'interaction O-H qui sépare les parties internes et externes.

FIGURE 4.6 – Effet du rayon de coupure sur la spéciation (cas de H_2O)

4.2.1 Propriétés physiques

Nous allons ici nous intéresser à plusieurs propriétés physico-chimiques, au nombre desquelles la densité, le moment dipolaire, le coefficient de diffusion, la constante diélectrique ou encore la viscosité. Notons que nous avons essayé de calculer la conductivité électrique, mais ce calcul ne nous a pas permis d'en obtenir une valeur. En effet, la conductivité électrique de l'eau pure est faible (de l'ordre de 0.1S/m) et de plus le mécanisme dominant est celui du transfert de proton (mécanisme dit de Grotthuss), qui n'est pas reproduit par notre modèle classique. Nous nous sommes également intéressés à la structure de la molécule d'eau, avec la longueur de la liaison OH, l'angle intramoléculaire HOH, mais aussi à celle du liquide, avec le nombre N_{C1} de molécules d'eau dans la sphère des premiers voisins et le nombre de molécules d'eau N_{C2} dans la sphère des seconds voisins. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.3.

La première observation que nous pouvons faire est que les valeurs de la longueur de la liaison covalente O-H, de l'angle de la molécule d'eau et de la densité sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux comparativement aux résultats des autres modèles. En revanche, les valeurs élevées de la constante diélectrique et du moment dipolaire s'expliquent par la valeur des charges effectives qui sont plus importantes que celles usuellement utilisées. Charge qui est rappelons-le imposée par le champ de force du silicate. Ce qui pose le problème de la définition de la charge dans ces calculs. Parallèlement, nous observons, contrairement aux autres modèles d'eau, une diffusion plus faible des molécules d'eau par rapport aux mesures expérimentales, qui s'accompagne d'une viscosité légèrement plus élevée. Ces deux grandeurs restent cependant dans une gamme d'écart relatif aux expériences tout à fait comparable aux modèles d'eau existants. Globalement, notre potentiel donne donc une description très satisfaisante des propriétés de l'eau dans les conditions standards. Ce qui est d'autant plus appréciable qu'il n'a été calibré qu'à partir des $g(r)$ oxygène-oxygène et n'a donc pas été optimisé pour reproduire ces différentes propriétés de l'eau, contrairement aux modèles SPCE et SPCF.

Propriétés		Modèles				
		SPCE ⁽¹⁾	SPCF ⁽¹⁾	<i>ab-initio</i>	cette étude	Exp
$\langle r_{OH} \rangle$	Å	1.0000	1.0310	0.991 ²	1.0171	0.970 ⁽⁴⁾
$\langle \theta_{HOH} \rangle$	deg	109.47	107.69	105.5 ²	106.19	106 ⁽⁵⁾
$\langle \mu \rangle$	D	2.352	2.39	2.95 ²	2.770	2.9 ⁽⁶⁾
N_{C1}	$R_c=3.3\text{Å}$	4.34	4.35	4.5 ³	4.38	4.26 ⁽⁷⁾
N_{C2}	$R_{c2}=5.5\text{Å}$	22.59	22.86		22.97	22.39 ⁽⁷⁾
n	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.999	1.012		0.9998	0.997 ⁽⁸⁾
D_s	$10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$	2.41	1.3	2.32 ³	1.23	2.3 ⁽⁹⁾
ε_0		76.66	79.63		134.60	78.5 ⁽¹⁰⁾
η	mPa.s	0.72	0.75		1.25	0.85 ⁽¹⁰⁾

Références : ⁽¹⁾ Wu et al. (2006), ⁽²⁾ Silvestrelli and Parrinello (1999), ⁽³⁾ Spirk et al. (1996), ⁽⁴⁾ Ichikawa et al. (1990), ⁽⁵⁾ dérivé de Ichikawa et al. (1990), ⁽⁶⁾ Badyal et al. (2000), ⁽⁷⁾ Kell (1967), ⁽⁸⁾ dérivé de Soper (2000), ⁽⁹⁾ Krynicki et al. (1978), ⁽¹⁰⁾ Handbook of Chemistry and Physics (1977).

TABLE 4.3 – Propriétés de différents modèles d'eau dans les conditions standards

4.2.2 Structure

La dynamique moléculaire nous permet d'étudier la structure de la molécule d'eau plus en détail en nous donnant accès à la distribution de la longueur de la liaison O-H, de l'angle intramoléculaire H-O-H et du moment dipolaire de la molécule, représentés sur la figure 4.7.

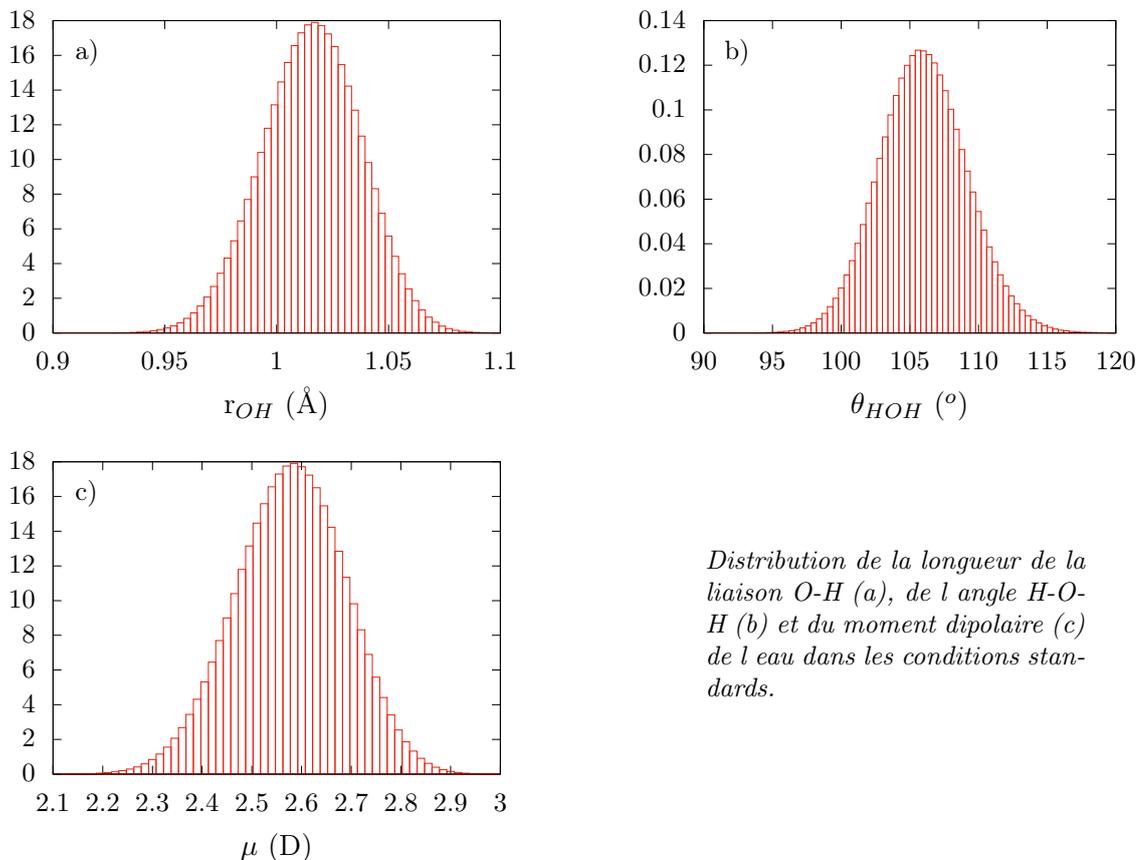


FIGURE 4.7 – Histogramme des distances et angles intramoléculaire et du moment dipolaire

En plus de la structure de la molécule d'eau évoquée précédemment, nous allons nous intéresser aux fonctions de distribution de paire, représentées sur la figure 4.12. Celles-ci

mettent en évidence que la liaison hydrogène est correctement reproduite par le potentiel avec un premier pic intermoléculaire O-H à 1.80 Å, qui se traduit par un premier pic O-O à 2.81 Å. Ce pic est par ailleurs en meilleur accord avec les mesures expérimentales que par celui calculé le modèle SPCE. De plus, la comparaison avec la $g(r)$ O-O mesurée expérimentalement met en évidence une structure à moyenne portée légèrement plus compacte et structurée dans le cadre de notre modèle (ce que corroborent les coordinences calculées précédemment). La seule différence significative provient de la $g(r)$ H-H pour laquelle le premier minimum tombe à 0, ce qui n'est pas observé pour le modèle SPCE et les calculs *ab-initio*. Cet effet est dû au potentiel à trois corps H-H-H qui vient surcompenser les effets intermoléculaires de l'interaction H-H. Une meilleure reproduction de ce minimum pourrait être obtenue en prenant en compte les effets quantiques de délocalisation du proton, comme par la méthode par intégrale de chemin.

4.3 Comportement en température et pression

Les conditions standards sont un bon point de départ pour paramétrer le potentiel. Cependant, nous sommes plus intéressés par l'eau à hautes températures et hautes pressions dans les conditions du manteau.

4.3.1 Équation d'état

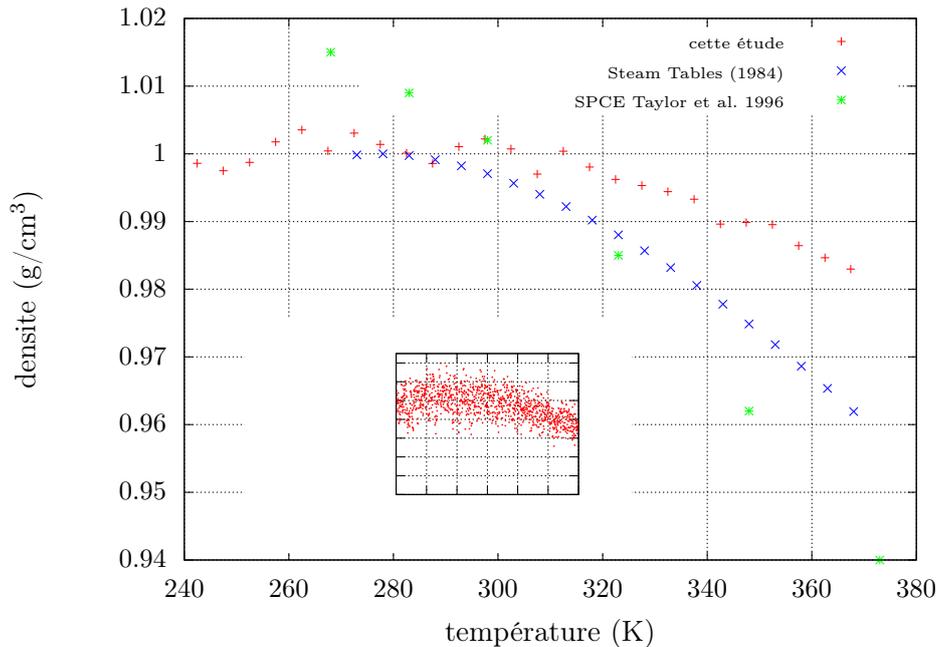
Nous allons comparer ici l'équation d'état de notre modèle d'eau avec des résultats expérimentaux ainsi qu'avec ceux du modèle SPCE et de quelques calculs *ab-initio*.

Nous avons commencé par l'évolution de la densité avec la température le long de l'isobare $P=1$ bar, visible sur la figure 4.8. Ces résultats donnent lieu à deux observations. D'une part, l'expansion thermique de notre modèle d'eau est plus faible que pour l'expérience, contrairement aux résultats obtenus avec le modèle SPCE. D'autre part, nous pouvons observer un maximum de densité aux alentours des 280 K (dit anomalie dilatométrique). Il est intéressant de remarquer que cette anomalie n'est pas bien reproduite par les modèles usuels comme le modèle SPCE.

Nous avons également réalisé une isotherme à 373 K, une à 673 K, et une à 1000 K, visibles sur la figure 4.9. Ces résultats montrent que notre modèle reproduit une eau un peu moins compressible comparativement aux expériences, mais également comparativement au modèle SPCE. Notre potentiel s'écarte légèrement des résultats expérimentaux et de ceux du modèle SPCE à partir de 20 kbar. En revanche, l'accord avec les résultats de simulations *ab-initio* s'améliore avec la pression, lorsque la dissociation commence à apparaître. De plus, dans le domaine qui nous intéresse, i.e. à hautes températures et jusqu'à 3 GPa environ, la différence observée sur la densité avec les résultats expérimentaux reste inférieure à 2%.

4.3.2 Évolution de la structure

Nous allons à présent nous intéresser à l'évolution des $g(r)$ avec la température et la pression, en comparant les $g(r)$ à 300 K - 0 GPa, 373 K - 2.5 GPa, 673 K - 7 GPa et 1300 K - 10 GPa représentés sur la figure 4.13. L'observation des $g(r)$ O-H met en évidence une atténuation de la liaison hydrogène avec la température, à travers la diminution du pic à 1.80 Å, dont la position ne varie elle que très peu. Cette atténuation de la liaison hydrogène entraîne une extension de la couche des premiers voisins qui peut être observée sur les $g(r)$ O-O notamment avec le décalage du premier minimum, qui passe de 3.4 à 4 Å, bien que la position du maximum ne varie que très peu. Cet effet s'accompagne d'une augmentation de la coordinence des molécules d'eau, qui passe de 4.84 dans les conditions standards à 13.36 - 13.46 dans les conditions plus extrêmes. Cette importante augmentation est le résultat de la perte de la structure tétraédrique de l'eau. Enfin, les $g(r)$ H-H mettent en évidence un comblement partiel du premier minimum creusé par le potentiel à trois corps H-H-H, qui devient significatif lorsque une dissociation est observable, ainsi qu'une légère fermeture de



Les valeurs pour notre potentiel sont moyennées sur 5 K, les données brutes étant représentées dans l'encadré. Les données expérimentales proviennent des Steam Tables de Haar et al. (1984). Les valeurs issues du modèle SPCE de Taylor et al. (1996) correspondent à la densité de la phase liquide le long de la courbe de coexistence. Cependant, la pression de saturation de l'eau à ces températures est de l'ordre du bar, tandis que les fluctuations de pression dans une simulation de dynamique moléculaire sont de l'ordre du kbar.

FIGURE 4.8 – Isobare $P=1$ bar de l'eau pure

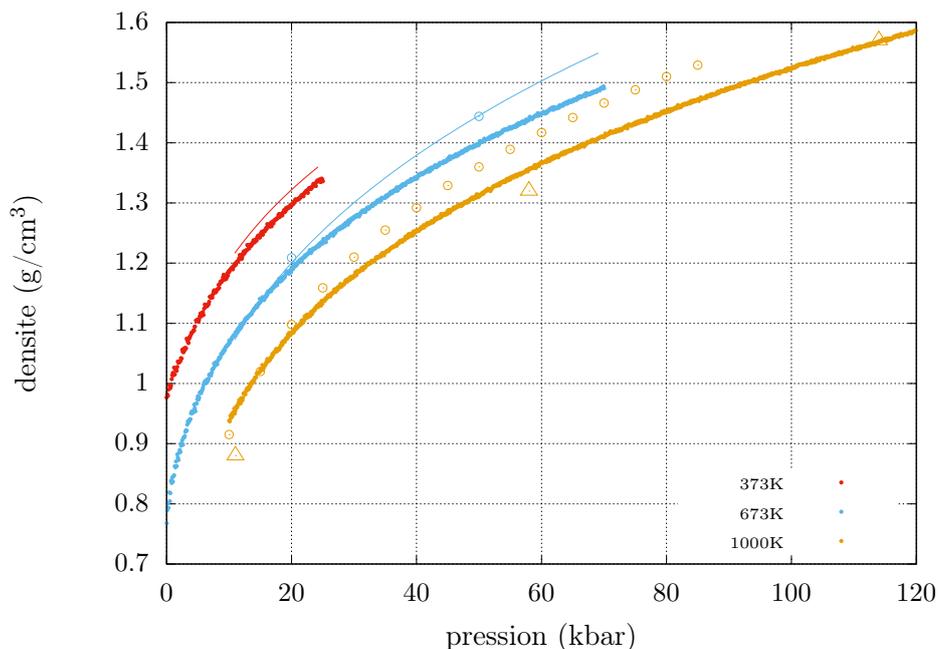
l'angle de la molécule, qui peut être déduite de la longueur constante de la liaison O-H et d'une diminution de la distance H-H intramoléculaire.

4.3.3 Autoprotolyse de l'eau

Enfin, nous allons nous intéresser à la réaction d'autoprotolyse. Celle-ci est généralement étudiée par l'intermédiaire du pH ou de sa constante de réaction (aussi appelée produit ionique). Cependant, au vu des concentrations importantes en ions oxonium et hydroxyle mises en jeu, le coefficient d'activité de ces deux ions ne peut plus être approximé comme étant égal à 1 puisque la solution n'est pas infiniment diluée. À défaut de pouvoir les déterminer, nous n'allons donc pas être en mesure de calculer le produit ionique de l'eau. Nous allons en revanche mettre en évidence l'évolution de la concentration en ions oxonium et de la conductivité électrique avec la température, à une densité de 1.5 g/cm^3 , représentée sur la figure 4.10. Ces résultats montrent que la conductivité électrique augmente significativement avec la température, de concert avec la dissociation. Cela traduit la transition d'un régime où le mécanisme principal qui assure la conductivité est le saut de proton, à un régime dans lequel la conductivité est dominée par la diffusion ionique. À noter que ces valeurs de conductivité sont proches de celles obtenues, aux mêmes pressions, par des expériences d'ondes de choc (Mitchell and Nellis (1982)).

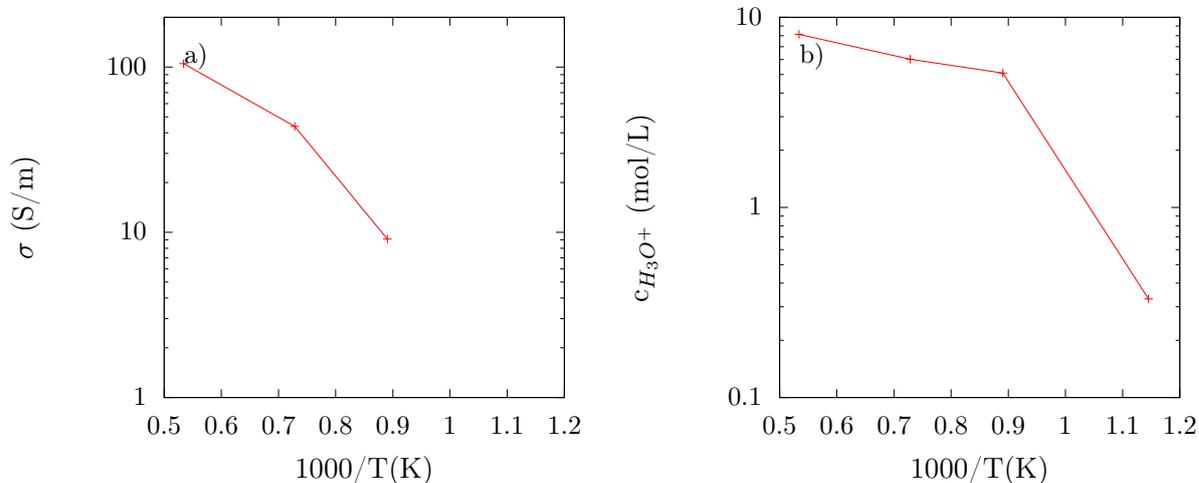
4.3.4 L'eau dans les conditions du manteau terrestre

Le point critique de l'eau est à $T=647 \text{ K}$ $P=221 \text{ bar}$. Dans les conditions thermodynamiques du manteau, l'eau pure est donc dans son état supercritique, état intermédiaire entre le liquide et le gaz. Dans cet état, l'eau a la particularité d'être, comme le CO_2 supercritique, un puissant solvant notamment pour les composés organiques, ce qui leur



Les isothermes à 373 K (rouge), 673 K (bleu) et 1000 K (jaune) obtenues avec les simulations de MD utilisant notre potentiel (trait épais), le modèle SPCE (cercles vides, Zhang and Duan (2005)), les simulations ab-initio (triangles vides, Pan et al. (2013)) et l'ajustement sur les données expérimentales (traits fins, Sanchez-Valle et al. (2013)).

FIGURE 4.9 – Isothermes de l'eau pure



Évolution de la conductivité (a) et de la concentration en ions oxonium (b) avec la température réciproque à la densité de 1.5 g.cm^3 .

FIGURE 4.10 – Propriétés de l'eau partiellement ionisée

donne un réel intérêt industriel. La structure de l'eau dans ces conditions est également très différente de celle à l'ambiante, comme en témoignent les $g(r)$ de l'eau pure à $T=1673 \text{ K}$ et $P=10 \text{ kbar}$ représentés sur la figure 4.11.

Comme nous l'avons vu précédemment, la liaison hydrogène est très atténuée par rapport à l'eau à l'ambiante, ce qui laisse une grande liberté de rotation aux molécules d'eau. Cette atténuation de la liaison hydrogène s'accompagne d'une perte de la structure tétraédrique, avec une coordinence qui passe de 4.8 à l'ambiante à 10 dans les conditions indiquées

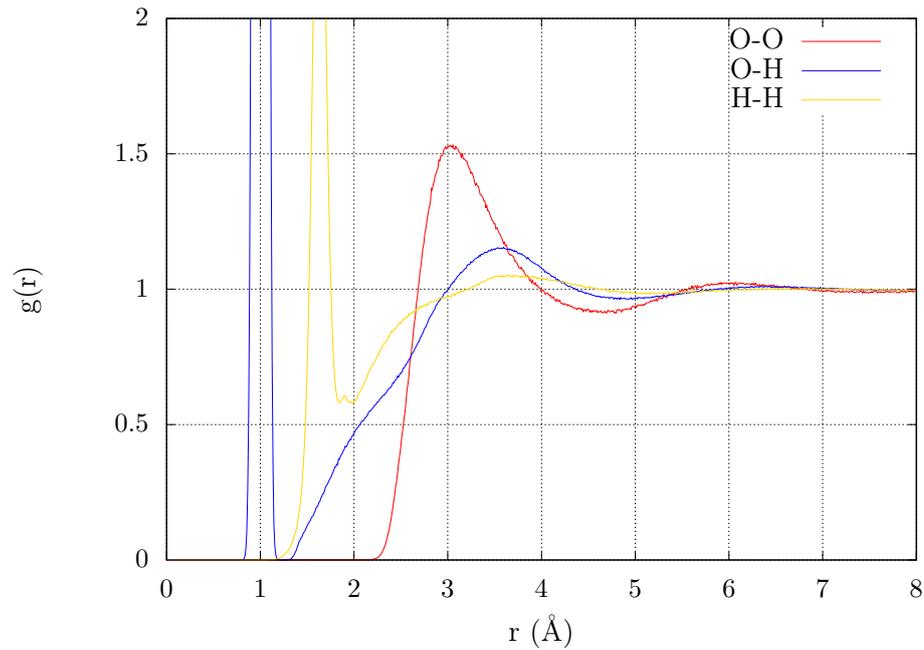
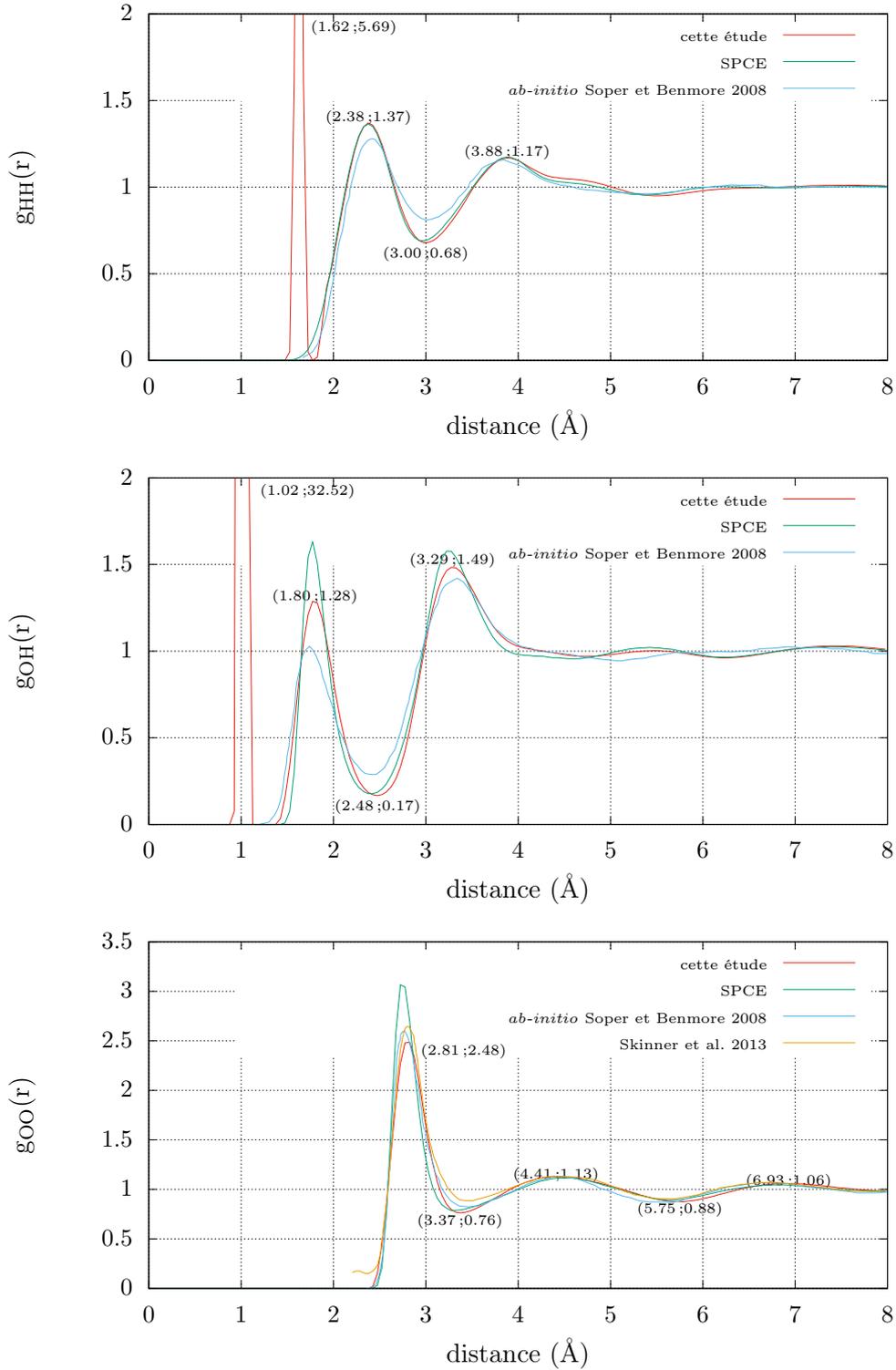


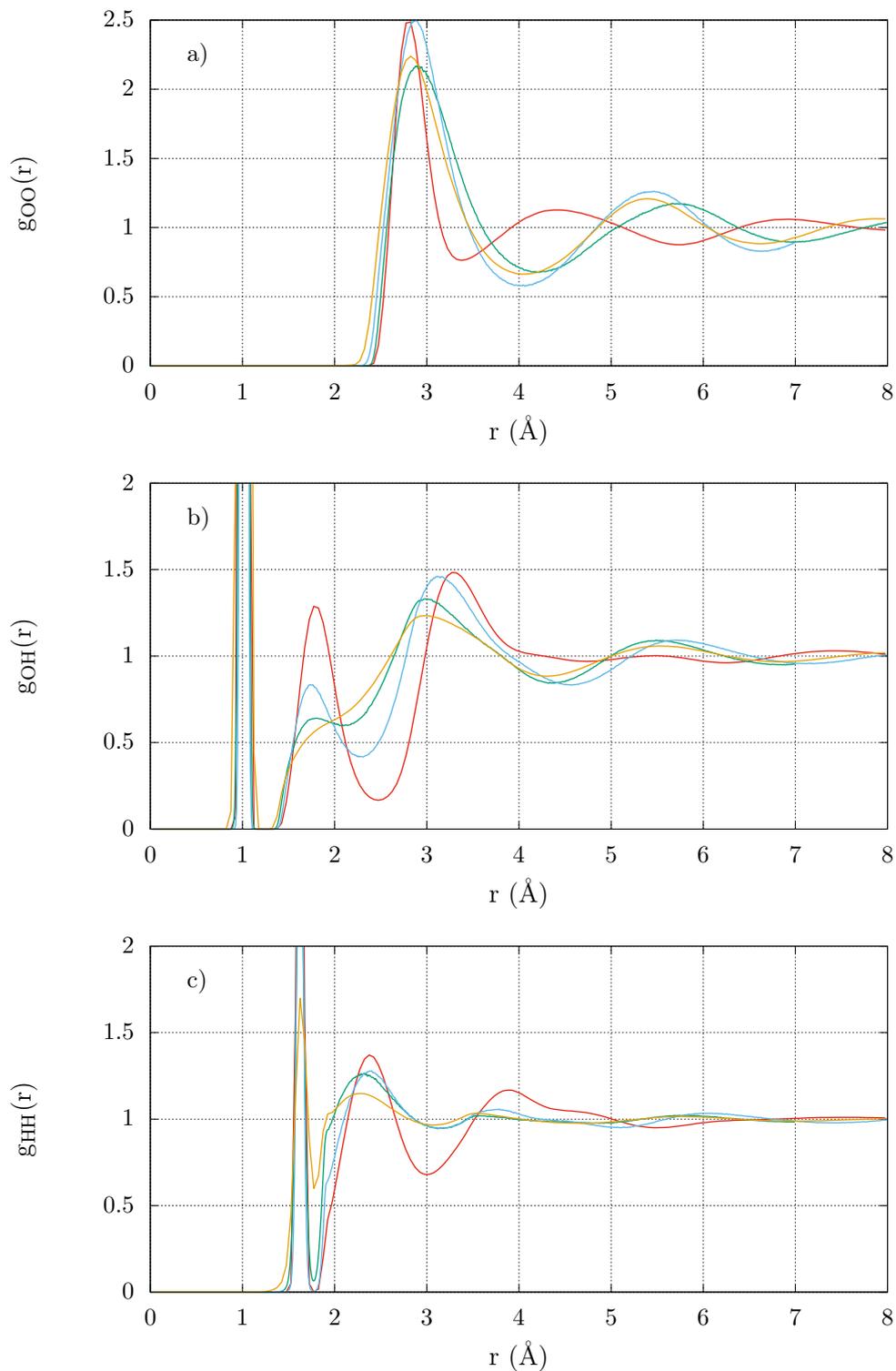
FIGURE 4.11 – $g(r)$ de l'eau pure à 1673 K et 10 kbar

($T=1673$ K et $P=10$ kbar). Nous avons également calculé la viscosité, égale à 10^{-4} Pa.s (à comparer à 10^{-3} Pa.s à l'ambiante) le coefficient de diffusion, de l'ordre de $80 \cdot 10^{-9}$ m^2/s (à comparer à $1.2 \cdot 10^{-9}$ m^2/s à l'ambiante), ainsi que sa densité, égale à 0.72 g/cm^3 (à comparer à 1.0 g/cm^3 à l'ambiante). Notons que dans ces conditions, environ 8% des molécules d'eau sont ionisées. L'eau que nous allons mettre en interaction avec les silicates fondus est donc très différente de l'eau que nous pouvons observer à l'ambiante.



$g(r)$ oxygène-oxygène (bas), oxygène-hydrogène (milieu) et hydrogène-hydrogène (haut) à 300 K et 1 bar. Les coordonnées des extrema locaux sont indiquées entre parenthèses. Les points représentés correspondent aux trois premiers extrema de la $g(r)$ oxygène-oxygène obtenue par diffraction de rayons X (Skinner et al. 2013).

FIGURE 4.12 – $g(r)$ de l'eau pure dans les conditions standards



Les $g(r)$ O-O (a), O-H (b) et H-H (c) à 300 K - 0 GPa (rouge), 373 K - 2.5 GPa (bleu), 673 K - 7 GPa (vert) et 1300 K - 10 GPa (jaune).

FIGURE 4.13 – Évolution des $g(r)$ de l'eau pure avec la température et la pression

Chapitre 5

Propriétés physico-chimiques des silicates hydratés

5.1 Champ de force des silicates hydratés

5.1.1 État de l'art

Les études sur les liquides silicatés hydratés par dynamique moléculaire sont essentiellement basées sur des méthodes *ab-initio*. Celles-ci s'intéressent principalement à la structure (Kubicki et al. (2015), Kubicki and Sykes (1995), Sykes and Kubicki (1993)), la détermination de spectres RMN (Xue and Kanzaki (1999), Liu et al. (2002)), les propriétés de transport (Mookherjee et al. (2008b)) et l'interface eau-silicate (Tielens et al. (2008)). Les compositions de silicates étudiées sont limitées à quelques oxydes, comme MgSiO_3 (Mookherjee et al. (2008b), Karki and Stixrude (2010)) ou encore SiO_2 (Pöhlmann et al. (2004), Spiekermann et al. (2016)). Ces études sont également limitées, pour assurer la fluidité du système et la mobilité des atomes, à de très hautes températures (3000 K) supérieures à celles du manteau terrestre. En ce qui concerne la dynamique moléculaire classique, nous pouvons noter une étude sur l'interface eau-silice (Gupta and Meuwly (2013)) utilisant le potentiel KKY pour l'eau. Aucun champ de force n'a été utilisé ou proposé pour étudier des silicates hydratés de compositions naturelles ou apparentées.

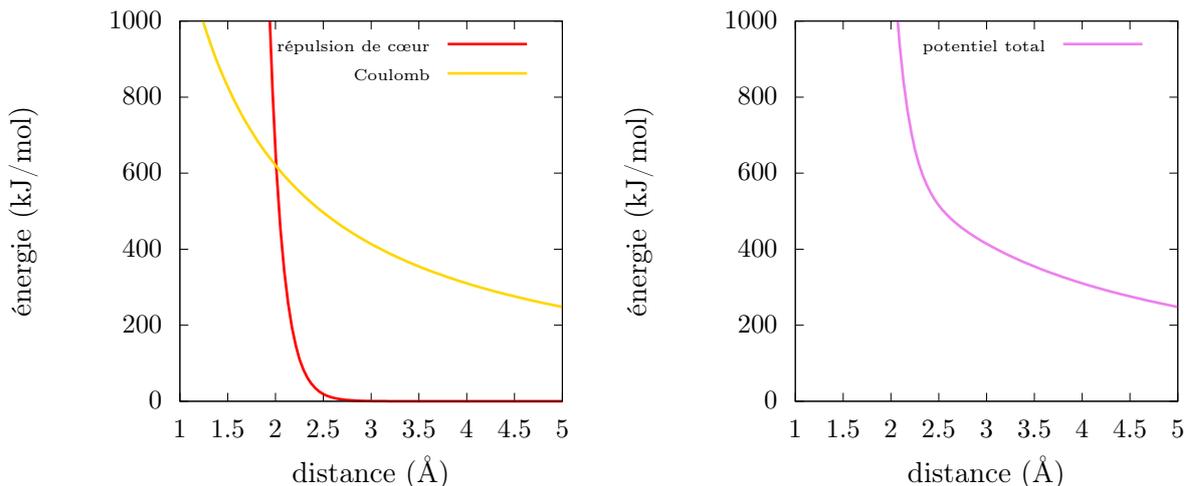
5.1.2 Interaction eau-silicate

Aux champs de force présentés précédemment pour les silicates anhydres et pour l'eau pure, nous avons ajouté une interaction eau-silicate pour obtenir un champ de force décrivant les silicates hydratés. Celle-ci se traduit, en plus de l'interaction oxygène-cations du silicate déjà existante dans les silicates anhydres, par une interaction à deux corps entre les atomes d'hydrogène et les cations du silicate :

$$V_{Hcat}(r) = \underbrace{\frac{z_H z_{cat} e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{Coulomb}} + \underbrace{\alpha_{Hcat} B_{Ocat} e^{-\frac{r - l_{Hcat}}{\rho_{Ocat}}}}_{\text{répulsion de cœur}}. \quad (5.1)$$

Ce potentiel d'interaction peut se décomposer en deux contributions (voir figure 5.1) :

- l'interaction coulombienne répulsive
- la répulsion de cœur : sans ce terme la solubilité de l'eau était trop importante dans le MORB, bien que déjà satisfaisante en ordre de grandeur. Nous avons donc ajouté une répulsion exponentielle entre l'hydrogène et les différents cations du silicate. Cette répulsion permet de contrebalancer en partie l'effet stabilisateur de l'attraction gaussienne entre oxygène et cations du champ de force des silicates (voir équation). Les paramètres B_{Ocat} et ρ_{Ocat} correspondent respectivement à l'amplitude et à la demi-largeur de la gaussienne oxygène-cation (cf équation 3.2). Le paramètre l_{Hcat}



Les différentes contributions à l'interaction Si-H (a) et le potentiel d'interaction qui en résulte (b)

FIGURE 5.1 – Potentiel d'interaction H-Si

correspond au premier maximum du $g(r)$ hydrogène-cation en ne prenant en compte que la répulsion électrostatique. Enfin, le paramètre α_{Hcat} a été ajusté pour reproduire la solubilité de l'eau dans le MORB à 1 et 3 kbar. Ce paramètre a été fixé à 0 pour les modificateurs de réseaux après avoir observé que pour une composition pauvre en formateurs de réseau la solubilité s'effondrait pour $\alpha_{Hcat}=1$, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Ces paramètres sont résumés dans le tableau 5.1.

	α_{Hcat}	B_{Ocat} (kJ/mol)	l_{Hcat} (Å)	ρ_{Ocat} (Å)
Si	0.25	50.00	2.56	0.14142
Ti	0.25	32.20	2.81	0.14142
Al	0.25	39.30	2.62	0.14142
Fe ^{II}	0.25	40.65	2.68	0.14142
Fe ^{III}	0	30.20	2.59	0.14142
Mg	0	28.40	2.63	0.14142
Ca	0	18.60	2.77	0.14142
Na	0	7.80	2.70	0.14142
K	0	5.65	2.97	0.14142

TABLE 5.1 – Paramètres de l'interaction eau-silicate

5.1.3 Groupements hydroxyles dans un liquide silicaté

Parmi les espèces protonées (OH^- , H_2O , H_3O^+ et H^+), OH^- tient une place à part dans les liquides silicatés. En effet, OH^- peut se lier à un cation du silicate pour former divers types de groupements hydroxyles (figure 5.2) comme SiOH , AlOH ou MgOH . C'est d'ailleurs le remplacement d'oxygènes pontants entre formateurs de réseau (par exemple Si-O-Si) par des groupements hydroxyles (dont les oxygènes sont a priori non pontants) qui est responsable de l'émission (dépolymérisation) de la structure du silicate. Le calcul de la coordinence cation-oxygène, en se limitant aux oxygènes libres ou aux oxygènes des

groupements hydroxyles, va nous permettre d'évaluer la proportion de liaisons cation-oxygène qui sont des liaisons cation-hydroxyle.

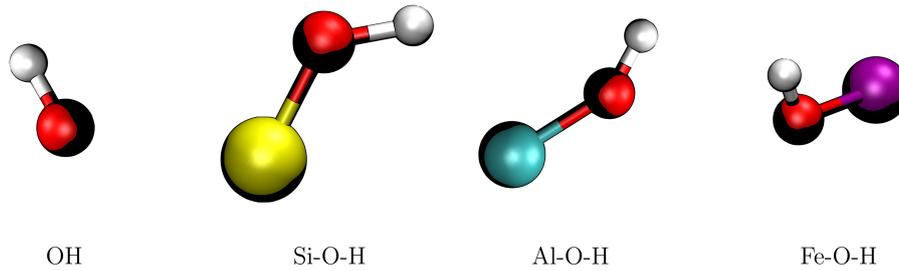


FIGURE 5.2 – Différentes formes du groupement OH dans un silicate

5.1.4 Compositions étudiées

Nous avons choisi pour étudier les effets de l'eau sur les propriétés des magmas de nous intéresser à cinq compositions naturelles de liquides silicatés. Ces compositions permettent de parcourir un large éventail de teneurs en SiO_2 , et donc de polymérisations.

- la rhyolite a une composition similaire à celle du granite, mais se forme lors d'un refroidissement plus rapide du magma. Il s'agit de la composition la plus riche en SiO_2 étudiée dans cette thèse (83 wt%). Nous avons choisi d'étudier une composition simplifiée pour laquelle a été mesurée *in situ* l'évolution de la spéciation de l'eau avec la température (Shen and Kepler (1995)).
- l'andésite produite au niveau des zones de subduction peut être très riche en eau de mer (plusieurs wt%) avant son dégazage, à cause de l'apport en eau des plaques subductées. Nous avons gardé la même composition d'andésite que celle du volcan Unzen étudiée au chapitre 3 (Chen et al. 1993).
- le MORB produit au niveau des dorsales océaniques peut contenir jusqu'à 1 wt% d'eau, issue entre autres d'infiltrations dans les fissures de la croûte océanique naissante. La composition est celle provenant de la dorsale atlantique étudiée au chapitre 3 ().
- la péridotite a une composition moins riche en SiO_2 (45 wt%) que le MORB (50 wt%), et permet donc d'étudier un liquide plus dépolymérisé. La composition est la PHN1611 étudiée au chapitre 3 (Nixon et Boyd 1973).
- la kimberlite a la particularité d'être très riche en éléments volatils (H_2O et principalement CO_2). Il s'agit de la composition la plus pauvre en SiO_2 étudiée ici (25 wt%). Nous avons choisi une kimberlite calcique (riche en Ca) sans CO_2 , qui a fait l'objet d'une étude expérimentale sur la solubilité (Brooker et al. (2011)), dont la composition correspond à une TA6.

La solubilité, la spéciation et le volume molaire partiel ont été étudiés avec des silicates constitués de 1000 atomes, dont les compositions sont données dans la table 5.2. Pour l'étude de la solubilité, nous avons ajouté de 300 à 900 molécules d'eau selon la solubilité attendue.

Oxyde	SiO_2 (wt%)	TiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	Fe_2O_3 (wt%)	FeO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na_2O (wt%)	K_2O (wt%)
Rhyolite	83.09(278)		11.67(46)					5.24(34)	
Andésite	56.90(203)	1.12(3)	17.60(74)	4.47(12)	3.69(11)	4.32(23)	7.33(28)	3.04(21)	1.54(7)
Basalte (MORB)	50.80(185)	1.46(4)	15.14(65)	1.09(3)	8.54(26)	7.74(42)	12.04(47)	2.97(21)	0.22(1)
Péridotite	45.09(160)		2.87(12)		10.44(31)	38.18(201)		3.42(13)	
Kimberlite (TA6)	25.08(101)	0.33(1)	5.90(28)		1.19(4)	10.50(63)	53.31(230)	0.38(3)	3.31(17)

Le nombre indiqué entre parenthèses correspond aux nombre de cations de l'oxyde correspondant, la neutralité globale du système étant assurée par le nombre d'atomes d'oxygène adéquat.

TABLE 5.2 – Composition des silicates anhydres à 1000 atomes

Les propriétés physiques des silicates hydratés sous-saturés ont été étudiées avec des silicates constitués de 2000 atomes, dont les compositions sont données dans la table 5.3. À ces compositions anhydres, nous avons ajouté 25, 101 et 211 molécules d'eau, ce qui correspond approximativement à 1, 4 et 8 wt% d'eau respectivement. Les différences minimales entre les compositions à 1000 et 2000 atomes sont dues à des arrondis lors de la détermination de la proportion des différents types d'atomes.

Oxyde	SiO ₂ (wt%)	TiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	FeO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na ₂ O (wt%)	K ₂ O (wt%)
Rhyolite	83.09(556)		11.67(92)					5.24(68)	
Andesite	56.91(406)	0.93(5)	17.48(147)	4.66(25)	3.52(21)	4.33(46)	7.46(57)	3.18(44)	1.54(14)
Basalte (MORB)	50.80(370)	1.46(8)	15.14(130)	1.09(6)	8.54(52)	7.74(84)	12.04(94)	2.97(42)	0.22(2)
Péridotite	44.97(319)		2.87(24)		10.45(62)	38.29(405)	3.42(26)		
Kimberlite (TA6)	25.07(202)	0.33(2)	5.79(55)		1.3(9)	10.41(125)	53.28(460)	0.38(6)	3.40(35)

Le nombre indiqué entre parenthèses correspond au nombre de cations de l'oxyde correspondant, la neutralité globale du système étant assurée par le nombre d'atomes d'oxygène adéquat.

TABLE 5.3 – Composition des silicates hydratés à 2000 atomes

5.2 Les mélanges hétérogènes eau-silicate

Avant de nous intéresser aux effets de l'eau sur les propriétés des silicates, il est nécessaire de savoir quelle quantité d'eau peut être dissoute dans les liquides silicatés. Nous en profiterons pour nous intéresser à la solubilité des silicates dans l'eau ainsi qu'à l'interface eau-silicate.

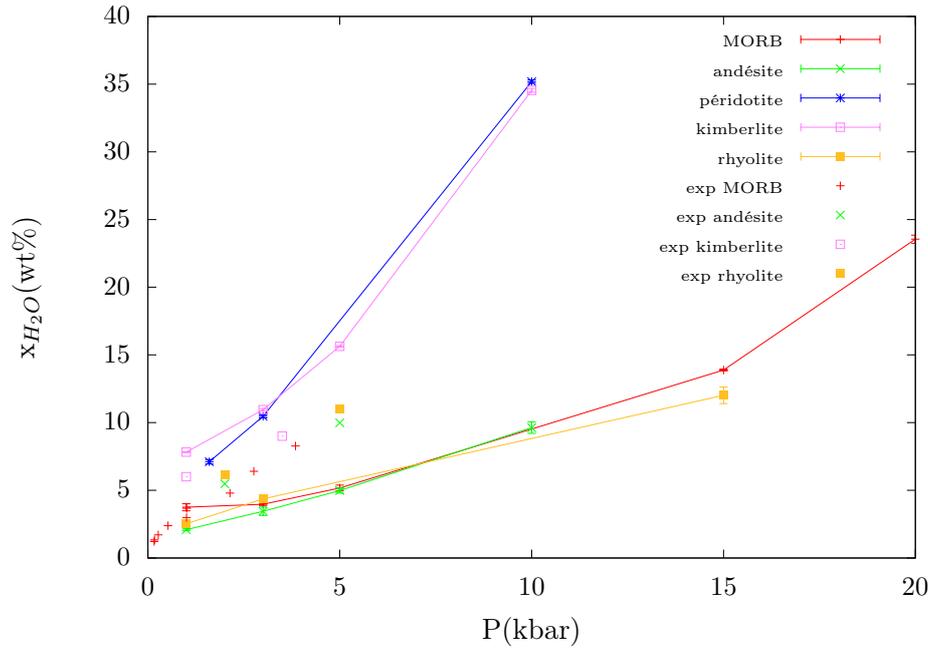
5.2.1 Solubilité de l'eau dans les silicates

La solubilité de l'eau dans les silicates a été déterminée à partir de la méthode décrite par la figure 2.6 en mettant en contact une phase aqueuse et une phase silicatée. La détermination de solubilités élevées à haute pression, devient plus délicate. En effet, H₂O étant trois fois plus léger que SiO₂, une teneur en eau de 30 wt% pour un MORB correspond à une teneur molaire de 57%. Cela nécessite donc une augmentation du nombre d'atomes qui peut devenir d'autant plus considérable qu'ils doivent être en nombre suffisant pour assurer l'existence des deux phases en contact. Et cette augmentation du nombre d'atomes influe inévitablement sur le temps de calcul (qui croît presque en N²).

Effet de la pression

Pour étudier l'effet de la pression sur la solubilité, nous avons réalisé des simulations à 1673 K (2073 K pour la rhyolite qui est beaucoup plus visqueuse), les résultats sont résumés sur la figure 5.3.

Nous pouvons remarquer dans un premier temps le caractère non-linéaire de l'évolution de la solubilité aux basses pressions, comme observé expérimentalement pour le MORB pour les pressions inférieures à 3 kbar. L'accord à 1 kbar entre nos simulations et les valeurs expérimentales a été obtenu par l'ajustement des paramètres du potentiel. Cependant, l'évolution de la solubilité avec la pression pour le MORB, la rhyolite et l'andésite est moins marquée pour nos simulations comparativement aux expériences, même en prenant en compte la dispersion de ces dernières. Pour les compositions basaltiques comme le MORB largement étudié expérimentalement, cette dispersion est de l'ordre de 10%. Elle peut atteindre 20% pour les autres compositions, pour lesquelles peu d'études ont été faites. Par ailleurs pour certaines expériences, peut être présent CO₂, ce qui peut donc fausser l'estimation de la solubilité. Les différences avec les résultats expérimentaux peuvent aussi résulter en partie des variations de pression. En effet, même dans l'ensemble NPT la pression fluctue, l'ordre de grandeur de ces fluctuations étant de quelques kbars. L'évolution de la solubilité avec la pression n'étant pas linéaire, ces fluctuations de pression peuvent induire une diminution de la solubilité par rapport à celle qui serait obtenue si la pression avait été rigoureusement constante, à cause de la concavité de l'évolution de



Les données issues de simulations correspondent aux points reliés, les points non reliés correspondant à des valeurs expérimentales pour le MORB (Lesne et al. (2011)), l'andésite (Botcharnikov et al. (2006)), la kimberlite (Moussallam et al. (2016)) et la rhyolite (Tamic et al. (2001)). Ces expériences ont été faites à $T=1500$ K pour le MORB, l'andésite et la kimberlite et $T=1100-1300$ K pour la rhyolite.

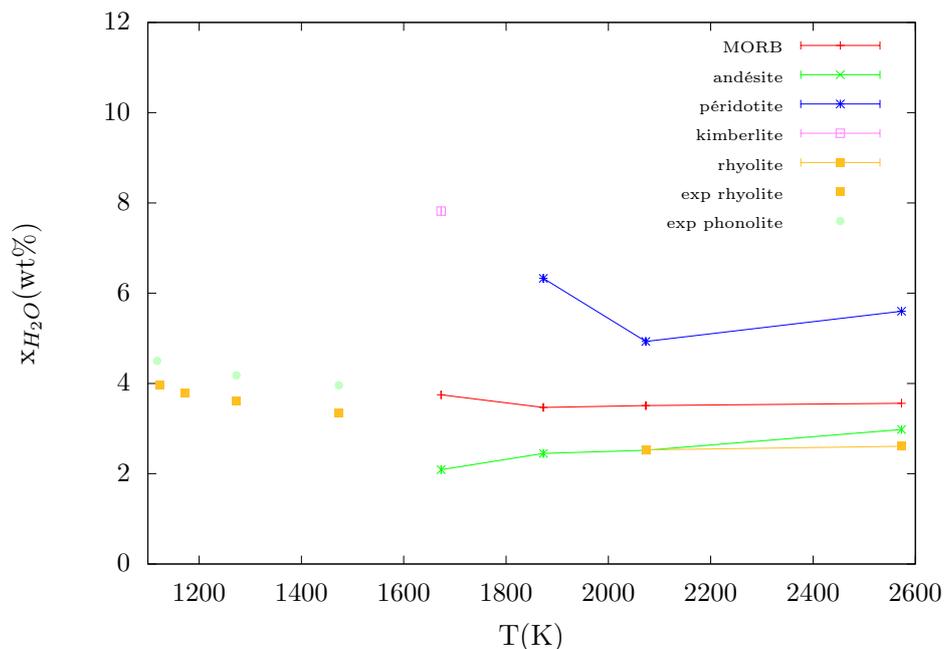
FIGURE 5.3 – Effet de la pression sur la solubilité de l'eau dans les liquides silicatés

la solubilité avec la pression (cette observation se vérifie d'autant plus que la pression est faible puisque les variations relatives deviennent importantes). Une autre cause de cette différence peut se trouver dans l'asymétrie entre formateurs et modificateurs vis-à-vis de la répulsion hydrogène-cations, qui peut être trop prononcée avec une répulsion nulle pour les modificateurs. Nous pouvons enfin mettre en avant une influence de la composition du silicate sur la solubilité. Ainsi, pour des compositions contenant plus de 50 wt% de SiO_2 (le MORB, l'andésite et la rhyolite), la solubilité de l'eau est peu dépendante de la composition. Cependant, lorsque la teneur en SiO_2 devient plus faible (la péridotite et la kimberlite avec 25-45 wt% de SiO_2), l'augmentation de la solubilité de l'eau est beaucoup plus importante, atteignant 10 wt% à 3 kbar et dépassant les 30 wt% à 10 kbar. Cette différence de solubilité entre la kimberlite et le MORB se retrouve bien dans les résultats expérimentaux mais est beaucoup plus atténuée. D'un point de vue quantitatif, la solubilité de l'eau dans la péridotite et la kimberlite demeure intermédiaire entre celle dans le MORB et celle dans les carbonatites (magmas composés de carbonate CO_3^{2-} et de cations compensateurs de charges comme Mg^{2+} , Ca^{2+} ou Na^+), qui est de l'ordre de 10 wt% à 1 kbar (Keppler (2003)).

Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la solubilité, nous avons réalisé des simulations à 1kbar (figure 5.4).

L'effet de la température sur la solubilité est négligeable par rapport à celui de la pression. Sur une plage de 900 K, il n'y a pas ou peu d'évolution notable de la solubilité hors des barres d'erreur. Cette observation est en accord avec les données expérimentales sur la rhyolite et la phonolite (qui est composée de 59 wt% de SiO_2 et donc proche de l'andésite avec 57 wt% de SiO_2), qui montrent une très faible variation de la solubilité avec la température sur la plage 1100-1500 K. Le prolongement de ces résultats à plus haute



Les données issues de simulations correspondent aux points reliés, les symboles non reliés correspondant à des valeurs expérimentales pour la rhyolite (Yamashita (1999)) et la phonolite (Schmidt and Behrens (2008)). Ces expériences ont été faites à $P=1$ kbar.

FIGURE 5.4 – Effet de la température sur la solubilité de l'eau dans les liquides silicatés

température est par ailleurs en bon accord avec nos simulations pour la rhyolite, l'andésite et le MORB et la phonolite.

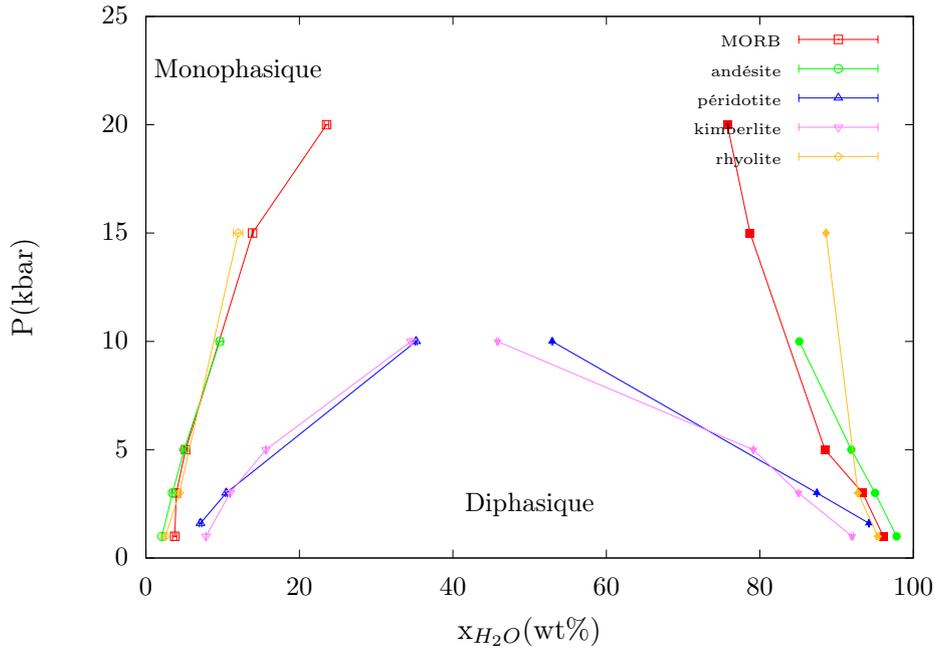
5.2.2 Diagramme de phases du système eau-silicate

En plus de la solubilité de l'eau dans les silicates, les simulations précédentes nous permettent d'obtenir la solubilité des silicates dans l'eau. En effet, lorsque de l'eau est mise en contact avec le liquide silicaté, des ions de ce dernier se dissolvent dans la phase aqueuse (voir figure 2.6). Il est ainsi possible de tracer le diagramme de phase du système eau-silicate. Pour un silicate de composition donnée, le système eau-silicate est trivariant : trois paramètres intensifs indépendants sont nécessaires pour caractériser son état thermodynamique. Le diagramme de phase à trois dimensions (température-pression-composition) se divise en deux domaines : un premier domaine dans lequel le système est monophasique et un second dans lequel le système est diphasique. Pour les différents silicates étudiés, nous allons déterminer la coupe de ce diagramme dans le plan P-X (pression-composition) et dans le plan T-X (température-composition). Nous allons nous intéresser ici à l'existence dans ces coupes d'un point critique, i.e. un point au-delà duquel les liquides, eau et silicate, sont miscibles en toutes proportions. L'existence d'un tel point a été mise en évidence expérimentalement pour diverses compositions de silicates (Shen and Keppler (1997), Bureau and Keppler (1999), Mibe et al. (2007)), notamment par des méthodes optiques, puisqu'au point critique l'interface entre les deux phases disparaît.

Coupe dans le plan P-X

La coupe du diagramme de phase dans le plan P-X à 1673 K (2073 K pour la rhyolite) est représentée sur la figure 5.5.

Comme pour la solubilité, nous pouvons dégager deux tendances différentes en fonction de la composition. Pour les liquides silicatés contenant moins de 50 wt% de SiO_2 (kimberlite et péridotite), on observe très clairement l'existence d'un point critique, à une pression



Les simulations ont été réalisées à 1673 K sauf pour la rhyolite pour laquelle $T=2073$ K. La région du diagramme de phase située entre les deux branches correspond à un système diphasique, la branche de gauche indiquant la teneur en eau de la phase silicatée et la branche de droite la teneur en eau de la phase aqueuse. La région extérieure correspond à un système monophasique.

FIGURE 5.5 – Diagramme de phase du système eau-silicate dans le plan pression-composition

comprise entre 10 et 15 kbar. Par ailleurs, la solubilité du silicate dans l'eau est comparable pour ces deux compositions sur la gamme de pression étudiée. L'existence de ce point critique est en revanche moins claire pour les liquides silicatés contenant plus de 50 wt% de SiO_2 (MORB, andésite et rhyolite), même si elle se dessine pour le MORB au-delà de 20 kbar. Sa mise en évidence nécessiterait une étude à des pressions plus élevées.

Coupe dans le plan T-X

La coupe du diagramme de phase dans le plan T-X à 1 kbar est représentée sur la figure 5.6.

Bien que l'effet de la température sur la solubilité de l'eau dans le silicate soit faible, l'effet sur la solubilité du silicate dans l'eau doit en revanche être pris en considération. Ces résultats valables dans les conditions de la croûte terrestre montrent également, s'ils s'étendent à des pressions plus élevées, que dans les conditions du manteau supérieur, le fluide aqueux dissout des quantités relativement réduites de silicate, de l'ordre de quelques wt%. Cela implique donc que la déshydratation de l'amphibole au niveau des zones de subduction libère un fluide essentiellement composé d'eau.

Évolution de la composition de la phase aqueuse

Le diagramme de phase a mis en évidence que l'eau dissout quelques wt% de silicates. Nous avons déterminé l'évolution de la composition en éléments du silicate d'une phase aqueuse en contact avec un MORB en fonction de la pression à 1673 K (figure 5.7).

Nous pouvons observer que, rapporté à la composition du silicate sec, l'eau assimile préférentiellement des modificateurs de réseau, et notamment Mg et Na, tout en accommodant une quantité non négligeable de Si et Al. Avec la pression, la prééminence des modificateurs de réseau se renforce avec une importante augmentation de la teneur en Mg, Ca et Fe^{II} .

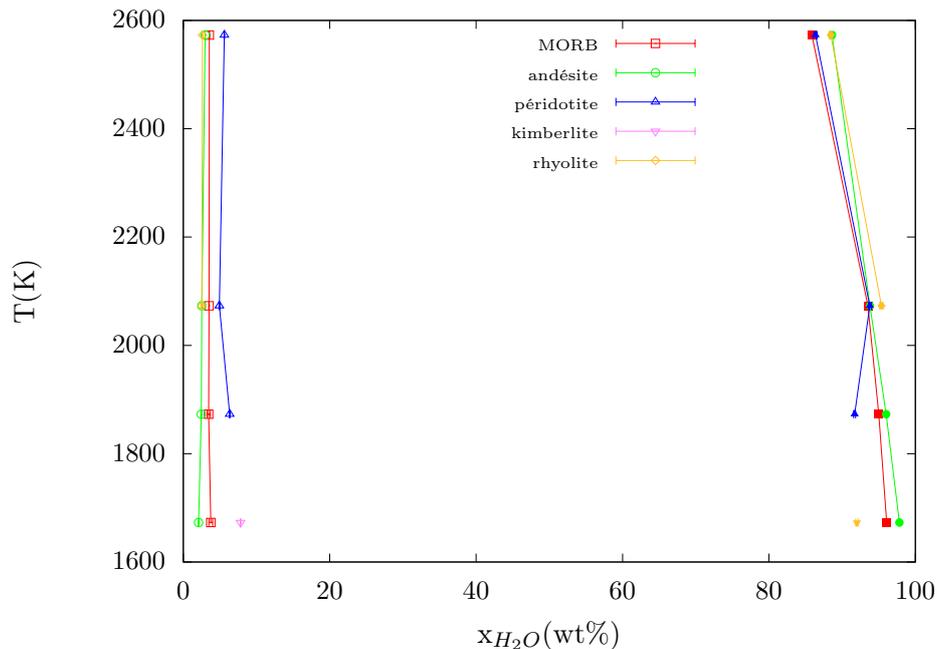
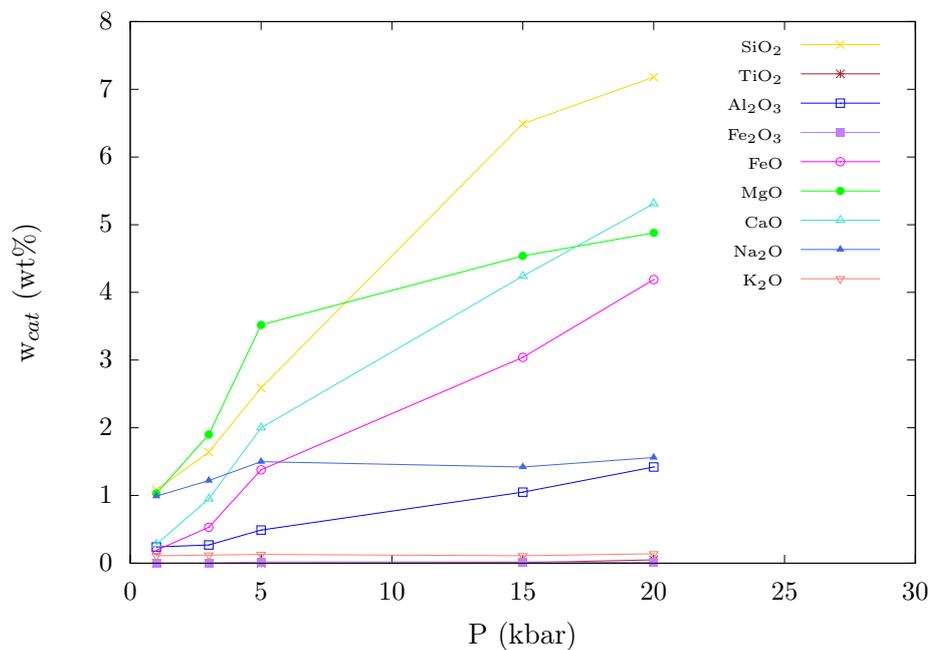


FIGURE 5.6 – Diagramme de phase du système eau silicate dans le plan température-composition à 1 kbar



Les données représentées ici correspondent à la teneur en chacun des différents éléments de la phase aqueuse à $T=1673$ K. Leur somme donne la teneur en silicate de la phase aqueuse, complémentaire de la teneur en eau de la phase aqueuse indiquée sur le diagramme de phase $X-T$.

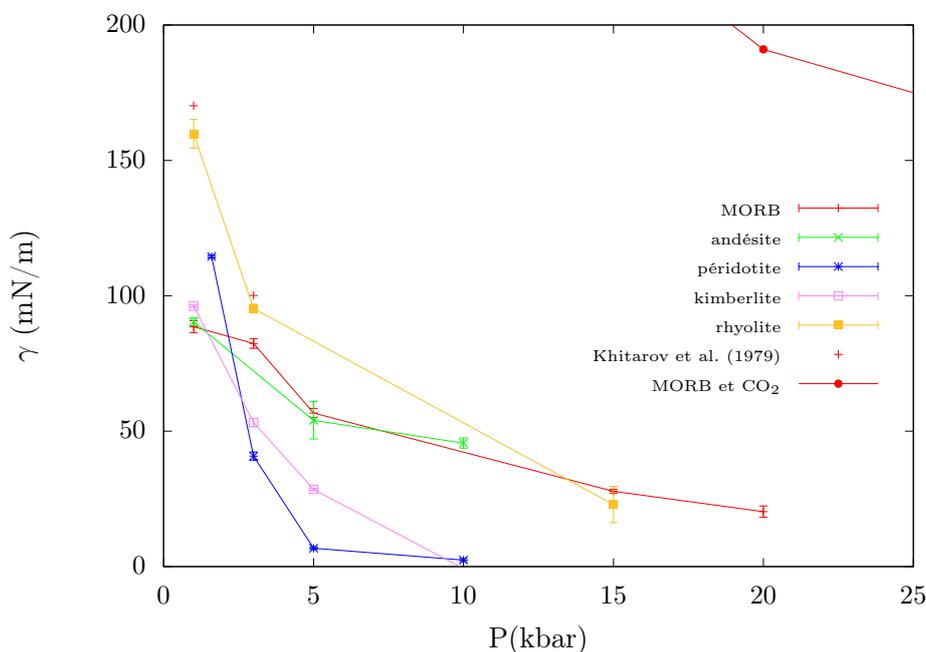
FIGURE 5.7 – Effet de la pression sur la composition d'une phase aqueuse en contact avec un MORB

5.2.3 Tension superficielle

À partir des même simulations, nous pouvons calculer la tension de surface eau-silicate dans les conditions thermodynamiques étudiées (éq (2.26)).

Effet de la pression

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'évolution de la tension superficielle eau-silicate avec la pression (figure 5.8).

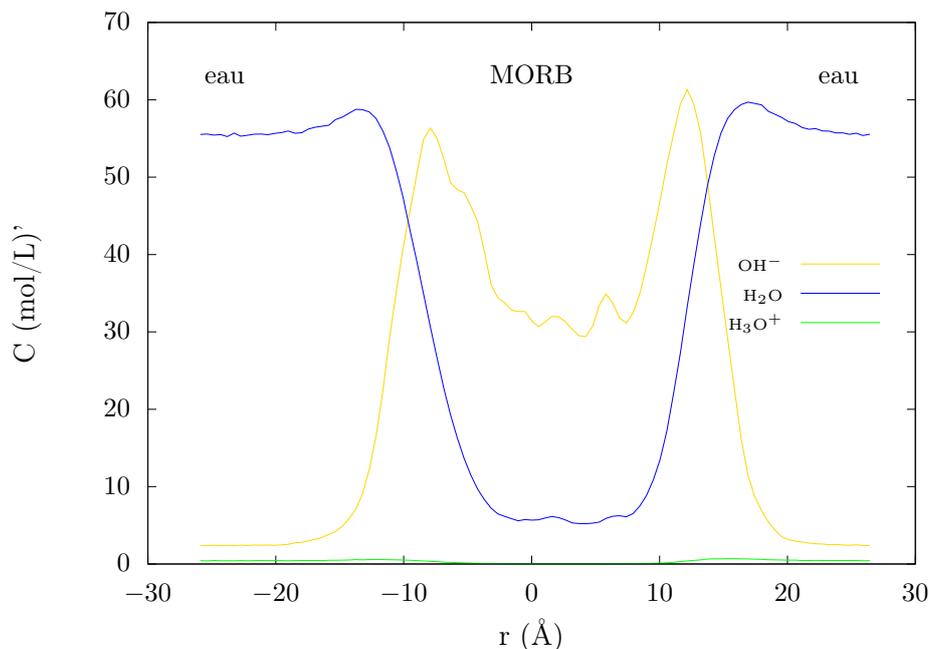


Les données issues de simulations à $T=1673$ K correspondent aux points reliés, les symboles non reliés correspondant à des valeurs expérimentales pour le MORB (Khitarov et al. (1979)) à $T=1473$ K. Est également représentée la tension de surface d'un MORB en contact avec une phase CO_2 à $T=2273$ K obtenue par MD (coint supérieur droit), la tension de surface du MORB avec une phase CO_2 à 1 bar et 2273 K est de 365 mN/m.

FIGURE 5.8 – Effet de la pression sur la tension de surface eau-silicate

À titre de comparaison, la tension de surface du MORB avec l'air à 1 bar et 2273 K est de 365 mN/m (par MD), et celle de l'eau avec sa vapeur à l'ambiante est de 71.97 mN/m. Nous obtenons à 1 kbar une tension de surface plus faible que celle mesurée par Khitarov et al. (1979) dont la composition diffère de celle d'un MORB. Nous observons une diminution systématique de la tension de surface lorsque la pression augmente. La faible valeur obtenue en présence d'eau par rapport à celle de l'interface air-silicate à l'ambiante peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Aux conditions étudiées, l'eau est un fluide dense (~ 0.7 g/cm³) contrairement à l'air à l'ambiante, ce qui diminue la tension de surface. Une autre origine provient de l'état de surface de l'interface eau-silicate. Un profil de concentration des espèces protonées le long de la boîte de simulation a été évalué pour un mélange eau-MORB à 1673 K et 5 kbar (figure 5.9).

Ce profil met en évidence une ionisation plus importante à l'interface par rapport à celle du liquide en volume. Ainsi, ces groupements hydroxyles associés au silicate peuvent former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau, ce qui contribue à une stabilisation de l'interface. Ces liaisons hydrogènes sont mises en évidence par le pic de présence de H_2O au sein de la phase aqueuse à proximité de l'interface. Par ailleurs, ce phénomène a été observé par des études s'intéressant aux interfaces eau-silicate. Notez que cette ionisation n'est pas présente pour l'interface CO_2 -silicate. En outre, le diagramme de phase nous montre que lorsque la pression augmente, la composition des deux phases se rapproche (cet effet est largement moins important pour le CO_2 qui est bien moins soluble dans les silicates), ce qui contribue également à une baisse de la tension de surface avec la pression. Celle-ci a d'ailleurs la particularité de s'annuler lorsque le point critique est atteint. Nous pouvons effectivement observer cette annulation pour la péridotite, le point critique étant trop



Ce profil a été déterminé pour un MORB à $P=5$ kbar et $T=1673$ K. Des H_3O^+ sont produits au niveau de l'interface (pic de concentration). La présence d' OH^- dans la phase aqueuse est due à la combinaison de cet effet et de leur association avec les éléments du silicate dissouts sous forme $SiOH$ par exemple.

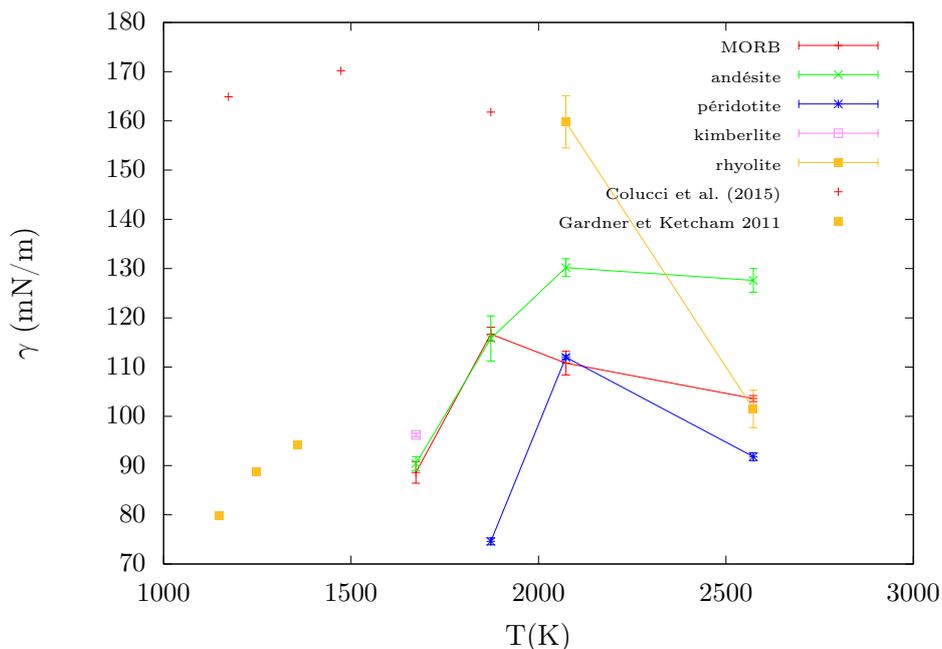
FIGURE 5.9 – Profil de concentration des espèces hydratées dans un mélange diphasique eau-silicate

proche à 10 kbar pour la kimberlite pour déterminer une valeur de la tension de surface. Ces différents facteurs expliquent également la faible valeur de la tension de surface eau-silicate par rapport à celle de l'interface CO_2 -silicate.

Effet de la température

Nous nous sommes dans un deuxième temps intéressés à l'effet de la température sur la tension de surface eau-silicate à 1 kbar (figure 5.10).

La tension de surface présente un comportement non monotone avec T et atteint un maximum avec la température. Ce comportement inhabituel peut s'expliquer par la compétition entre deux effets. D'une part, la température affaiblit la liaison hydrogène, ce qui a pour conséquence de déstabiliser l'interface fortement ionisée et donc d'augmenter la tension de surface. D'autre part, comme le montre le diagramme de phase, avec la température la composition des deux phases se rapproche, ce qui contribue à diminuer la tension de surface. Ce deuxième effet est cependant relativement faible en comparaison à celui de la pression, puisque la composition des deux phases varie peu avec la température. En conséquence il est alors possible d'observer un régime pour lequel la tension de surface augmente sous l'effet de la déstabilisation de l'interface, puis diminue dans un second temps sous l'effet de la modification de la composition des deux phases. L'augmentation de la tension de surface avec la température est observée pour la rhyolite sur les données de Gardner and Ketcham (2011), avec des valeurs plus élevées que celles prédites par MD. Notons cependant que la pression est légèrement plus élevée (1.6 kbar) ce qui, comme nous l'avons vu, diminue la tension de surface. En ce qui concerne les données de Colucci et al. (2016), il s'agit d'un modèle thermodynamique, en partie ajusté à partir des données de Khitarov et al. (1979), dont la composition diffère de celle d'un MORB.



Les données issues de simulations à $P=5$ kbar correspondent aux points reliés, les symboles non reliés correspondant à des valeurs issues d'un modèle thermodynamique pour le MORB (Colucci et al. (2016)) et de données expérimentales pour la rhyolite (Gardner and Ketcham (2011)) à $P=1.6$ kbar.

FIGURE 5.10 – Effet de la température sur la tension de surface eau-silicate

5.3 Spéciation de l'eau dans les liquides silicatés

Nous allons nous pencher sur la spéciation de l'eau dans les silicates. Il s'agit d'une question importante car la réaction de dissociation de l'eau est essentielle pour comprendre l'effet de l'eau sur les propriétés des silicates.

5.3.1 Constante de dissociation de l'eau dans un silicate

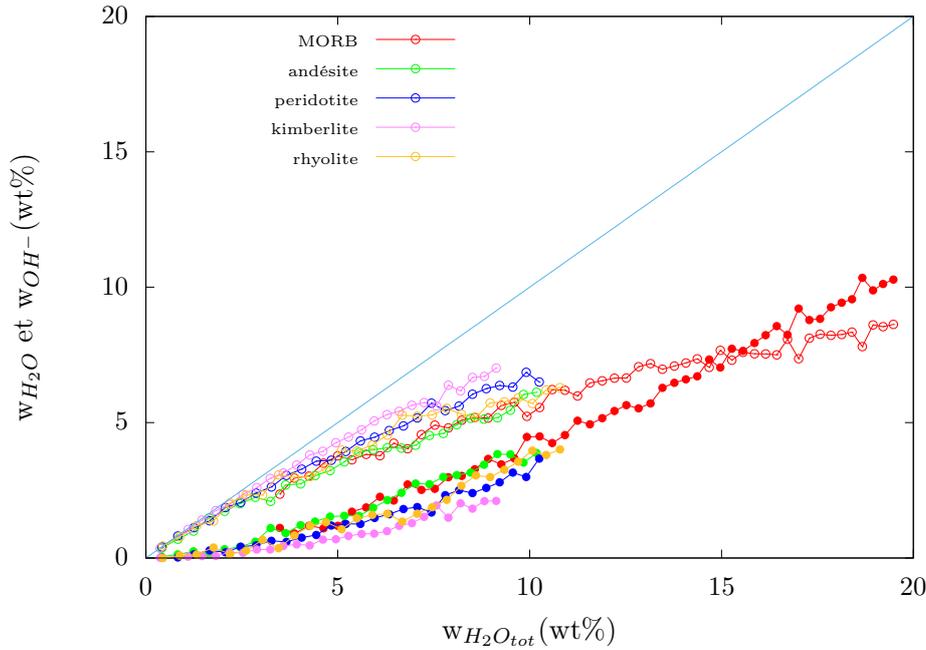
La dissociation de la molécule H_2O peut être caractérisée par les teneurs en eau moléculaire et en groupement hydroxyle, mais également par la constante d'équilibre de cette réaction, définie par

$$K = \frac{[OH^-]^2}{[O^{2-}][H_2O]}. \quad (5.2)$$

Effet de la teneur en eau

Nous allons nous intéresser à l'effet de la teneur en eau totale sur la spéciation de H_2O , en représentant la teneur en eau moléculaire et en groupements hydroxyles en fonction de la teneur en eau totale (figure 5.11). Ces concentrations sont calculées à partir de la proportion d'atomes d'hydrogène présents sous forme de groupement hydroxyle et sous forme d'eau moléculaire.

Nous pouvons ainsi mettre en évidence que les groupements hydroxyles sont dominants pour les teneurs en eau inférieures à 10-15 wt%. Dans ce cas, dans la réaction de dissociation l'eau moléculaire fait office de réactif limitant et doit être largement consommée pour assurer l'équilibre de la réaction. S'ensuit un régime dans lequel l'eau moléculaire est majoritaire (en wt%, ce qui signifie qu'il y a plus d'atomes d'hydrogène sous forme OH^- que sous forme H_2O) et où la teneur en groupement hydroxyle sature, à cause du caractère non total de la réaction. Les évolutions de la teneur en H_2O et en OH^- présentent la



Répartition eau moléculaire (cercles pleins) et groupements hydroxyles (cercles vides) à $T=2073$ K et $P=10$ kbar (20 kbar pour le MORB pour dissoudre plus d'eau). La première bissectrice est représentée à titre indicatif. Ces courbes ont été obtenues en enlevant de l'eau au cours de la simulation de manière quasi-statique.

FIGURE 5.11 – Effet de la teneur en eau sur la répartition eau moléculaire/groupement hydroxyde

même forme que celles obtenues dans l'étude expérimentale des verres, à la différence près qu'elles sont faites le long de la courbe de solubilité (Ihinger et al. (1999), Behrens and Yamashita (2008), Ohlhorst et al. (2001)). Cependant, dans ces études, l'inversion entre la prédominance de OH^- et celle de H_2O moléculaire est observée à des teneurs en eau bien plus basses, aux alentours des 5 wt% (Silver et al. 1990). Cela indique que la constante de réaction y est plus faible que dans les liquides simulés. Le fait qu'une inversion au-delà des 10 wt% soit en accord avec les observations faites dans les liquides à 1200 K (Chertkova and Yamashita (2015)) montre que cette différence est due à une extrapolation des données obtenues pour le verre et non pour le liquide. Ce qui implique qu'une rééquilibration a bien lieu lors de la trempe.

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution de la constante de réaction en fonction de la teneur en eau à $T=2073$ K et $P=10$ kbar (20 kbar pour le MORB, voir figure 5.12).

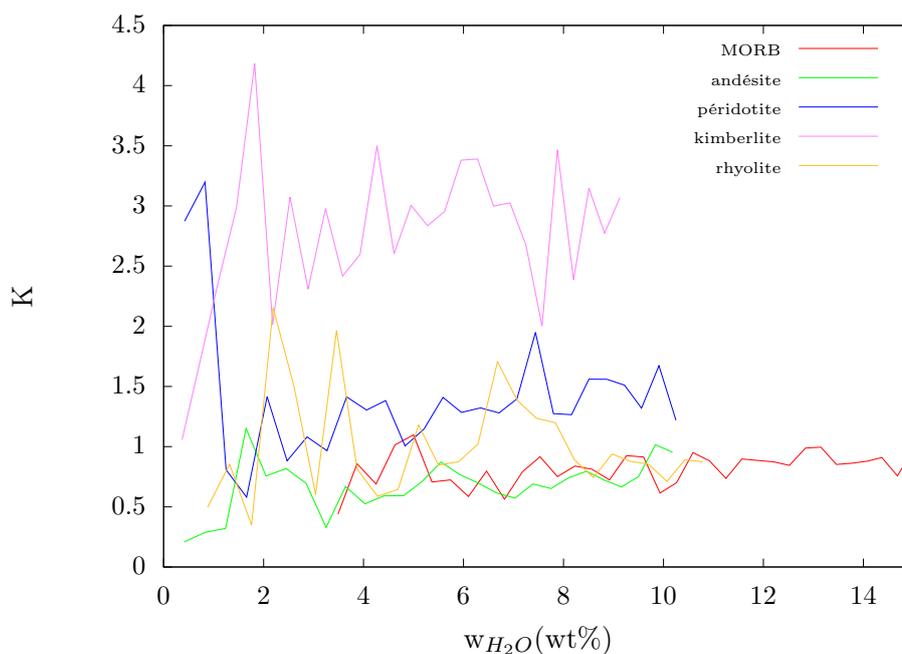
Aucune évolution globale de la constante de réaction n'est observée pour des teneurs en eau supérieures à 2-3 wt%. D'importantes variations peuvent en revanche être observées pour des teneurs plus faibles. Ces variations s'expliquent cependant par les fluctuations relatives importantes du nombre de H_2O moléculaires, dues au déplacement de l'équilibre de la réaction dans le sens de la production de groupements hydroxyles aux faibles teneurs en eau (et donc à une faible statistique sur le nombre de molécules d'eau).

Effet de la température

L'évolution de la constante de dissociation est donnée par la relation

$$K = \exp^{-\frac{\Delta_r H - T \Delta_r S}{RT}}, \quad (5.3)$$

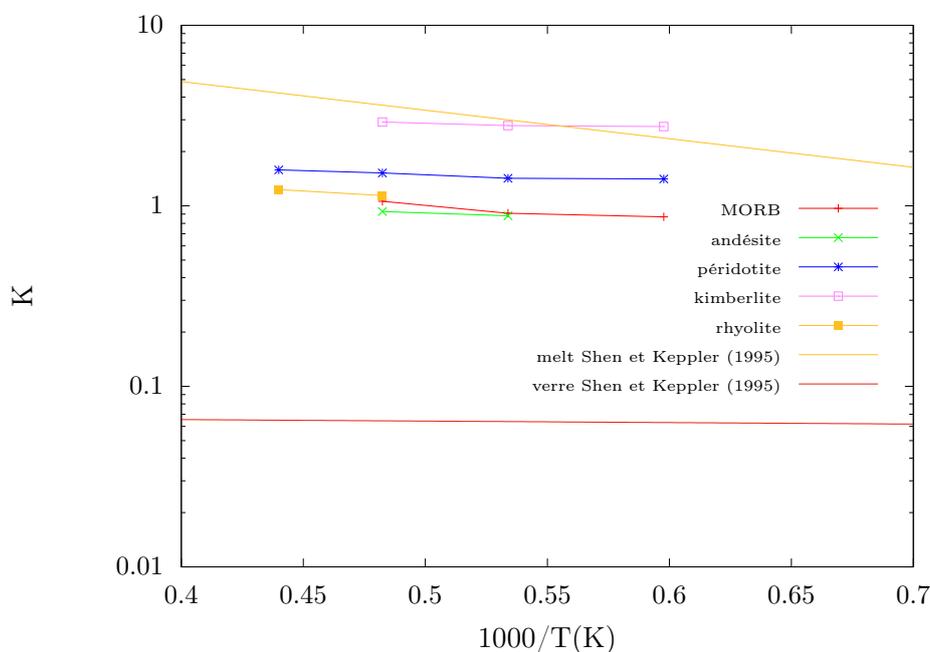
où $\Delta_r H$ est l'enthalpie de réaction et $\Delta_r S$ l'entropie de réaction. L'évolution de la constante de dissociation avec la température à 5 kbar est représentée sur la figure 5.13. Dans une



*small*Ces courbes ont été obtenues en enlevant de l'eau au cours de la simulation de manière quasi-statique à 2073 K et 10 kbar (20 kbar pour le MORB pour dissoudre plus d'eau).

FIGURE 5.12 – Effet de la teneur en eau sur la constante de dissociation

représentation semi-logarithmique en fonction de $1/T$ K est une droite de pente $-\Delta_r H/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r S/R$.



Les traits pleins correspondent aux extrapolations des données de Shen and Keppler (1995) obtenues dans les liquides et dans les verres, à $P=10$ kbar.

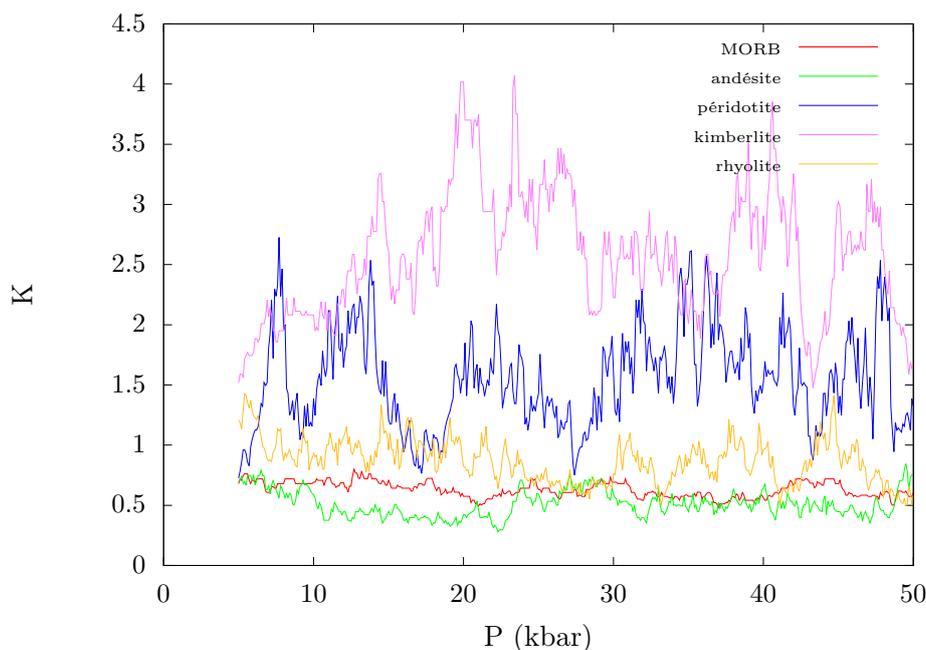
FIGURE 5.13 – Effet de la température sur la constante de dissociation à 5 kbar et 8 wt% en eau

Un facteur 3 est observé entre les valeurs de la constante de réaction obtenue dans la rhyolite

et celles déterminées par extrapolation des données dans le liquide de Shen and Keppler (1995). L'équilibre entre solubilité, dissociation de l'eau dans le silicate et dissociation dans l'eau pure ne nous a pas permis de réduire cet écart davantage. La constante de réaction est néanmoins plus grande de plus d'un ordre de grandeur par rapport à celle déterminée par extrapolation des données de Shen and Keppler (1995) dans les verres. Les spéciations calculées ici seront donc représentatives, au moins en terme d'ordre de grandeur, de celles des liquides et non de celles obtenues par extrapolation des données dans les verres. En ce qui concerne l'évolution avec la température, l'enthalpie de réaction évolue peu avec la composition du silicate, contrairement à l'entropie de réaction. Nous pouvons également observer que la constante de dissociation dépend peu de la composition pour les liquides moyennement à très polymérisés (MORB, andésite et rhyolite) et augmente pour les liquides très dépolymérisés (péridotite et kimberlite). Ces conclusions doivent cependant être prises avec précaution au vu des incertitudes sur la constante de réaction. Elles sont néanmoins en accord avec les observations faites à partir de mesures sur $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Chertkova and Yamashita (2015)) qui est un liquide moins polymérisé que la rhyolite.

Effet de la pression

L'évolution de la constante de réaction avec la pression, pour les différents silicates étudiés avec 8 wt% d'eau est représentée pour $T=1673$ K sur la figure 5.14.



Ces simulations ont été réalisées pour une décompression à partir de $P=50$ kbar en diminuant la pression au cours de la simulation de manière quasi-statique.

FIGURE 5.14 – Effet de la pression sur la constante de dissociation à 2073 K.

Nous ne pouvons pas dégager de tendance notable dans l'évolution de la constante de réaction avec la pression en dehors de ses fluctuations. La dépendance avec la pression de la constante de dissociation a été étudiée par Hui et al. (2008) dans les liquides rhyolitiques. Bien que réalisée à des températures nettement plus basses (de 800 à 1000 K), cette étude montre une légère augmentation de K avec la pression à partir de 1 GPa. Cependant, ces variations sont tellement limitées (moins de 0.2 en $\ln(K)$) que si elles subsistaient dans les mêmes proportions à haute température, elles ne seraient pas observables par simulation sur les systèmes étudiés. Une étude avec un plus grand nombre de particules serait nécessaire pour limiter drastiquement les fluctuations.

Proton solvaté et ion hydronium

Nous avons pu observer la présence d'ions H_3O^+ et H^+ , présents en quantités infimes (ils ont une concentration plus de 100 fois plus faible que celle de l'eau moléculaire). Ces espèces ont été observées par dynamique moléculaire dans l'étude de l'interface eau-silicate (eau-silice en particulier), où elles sont considérées comme des intermédiaires réactionnels qui permettent le transport de l'hydrogène parallèlement à l'interface. Cela se traduit dans nos simulations par un pic de concentration en ions H_3O^+ au niveau de l'interface (figure 5.9). Ces ions sont aussi considérés comme catalyseur pour la dissolution des silicates dans l'eau par leur action pour briser les liaisons Si-O-Si (Criscenti et al. (2006)). Dans le cadre de nos simulations, les ions H_3O^+ sont également observés lorsque le système est loin de l'équilibre chimique, et leur durée de vie est relativement réduite en comparaison avec les autres espèces protonées (moins de 100 ps en comparaison de quelques ns pour les autres espèces protonées H_2O et OH^-). Ce qui est cohérent avec le comportement d'un intermédiaire réactionnel.

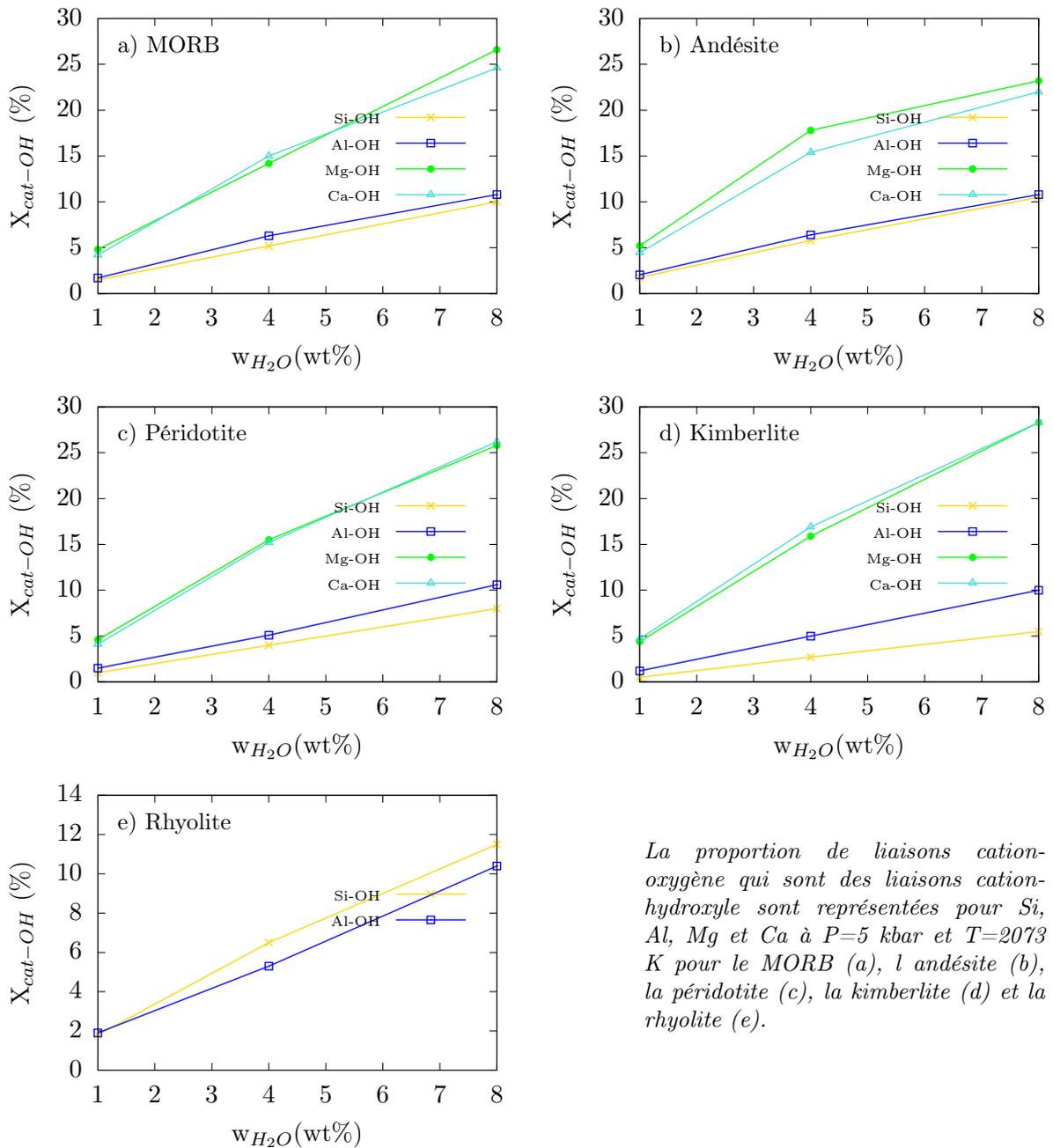
5.3.2 Réactivité des différents groupements

Notons qu'il existe une littérature expérimentale très abondante pour tenter de caractériser au niveau microscopique (par IR, Raman et RMN) l'incorporation de l'eau dans les verres silicatés (Xue and Kanzaki (2004), Cody et al. (2005), Xue and Kanzaki (2006), Xue and Kanzaki (2008), Mysen (2012), Le Losq et al. (2013), Malfait and Xue (2014), Moretti et al. (2014), Le Losq et al. (2015b)). Il est à remarquer que ces études sont réalisées dans l'état vitreux et pour des compositions plus simples que celles étudiées ici. En conséquence, les conclusions tirées de ces études, souvent conflictuelles entre elles, ne sont pas nécessairement pertinentes pour notre étude. Aussi nous ne ferons pas de comparaison exhaustive entre ces études et nos résultats. À partir de la coordinence cation- O^{2-} et cation- OH^- (eq 2.16), il est possible d'évaluer quelle proportion des liaisons cation-oxygène totales sont des liaisons cation-hydroxyle. Nous avons donc déterminé l'évolution de la proportion de liaisons cation-oxygène qui sont des liaisons cation-hydroxyle en fonction de la teneur en eau pour Si, Al, Mg et Ca (figure 5.15).

Nous pouvons remarquer qu'en proportion, les liaisons cation modificateur-oxygène sont plus réactives vis-à-vis de la réaction de dissociation que les liaisons cation formateur-oxygène. Cette observation a par ailleurs été faite à l'aide de simulations *ab-initio* de MgSiO_3 par Mookherjee et al. (2008b), elle est de plus cohérente avec le fait que l'eau dissout plus efficacement les modificateurs. Cela peut s'expliquer par deux effets. D'une part, les modificateurs sont plus libres de se mouvoir dans le système et sont donc plus accessibles, que les formateurs. D'autre part, les longueurs des liaisons cation-oxygène sont plus importantes dans le cas des modificateurs que dans celui des formateurs. Une liaison plus longue est généralement moins stable, et donc plus réactive. De plus, comme la coordinence cation modificateur-oxygène est plus importante que la coordinence cation formateur-oxygène, cela signifie que seulement une part relativement réduite de l'eau ajoutée joue effectivement un rôle dans l'éventuelle dépolymérisation du silicate, puisque les oxygènes associés aux modificateurs ne sont pas pontants. Cette conclusion, faite pour le liquide, semble contredire les observations RMN de Xue et Kanzaki (2008) qui indiquent que les hydroxyles se partagent majoritairement entre les cations formateurs dans les verres de composition anorthite-diopside. En revanche, dans le cas de la rhyolite, nos résultats sont plus en accord avec ceux observés dans le verre (Malfait et Xue (2014)).

Nous avons également évalué l'évolution de ces proportions en fonction de la température pour les différentes compositions (figure 5.16).

Ces résultats indiquent une tendance (non générale toutefois) à l'augmentation de la proportion de liaisons cation-hydroxyle avec la température. Cette tendance reste cependant tenue en comparaison des fluctuations. De plus, pour un cation donné, les variations de la proportion de liaisons cation-OH sont très faibles entre compositions, hormis pour la



La proportion de liaisons cation-oxygène qui sont des liaisons cation-hydroxyle sont représentées pour Si, Al, Mg et Ca à $P=5$ kbar et $T=2073$ K pour le MORB (a), l andésite (b), la péridotite (c), la kimberlite (d) et la rhyolite (e).

FIGURE 5.15 – Effet de la teneur en eau sur la répartition des groupements hydroxyles

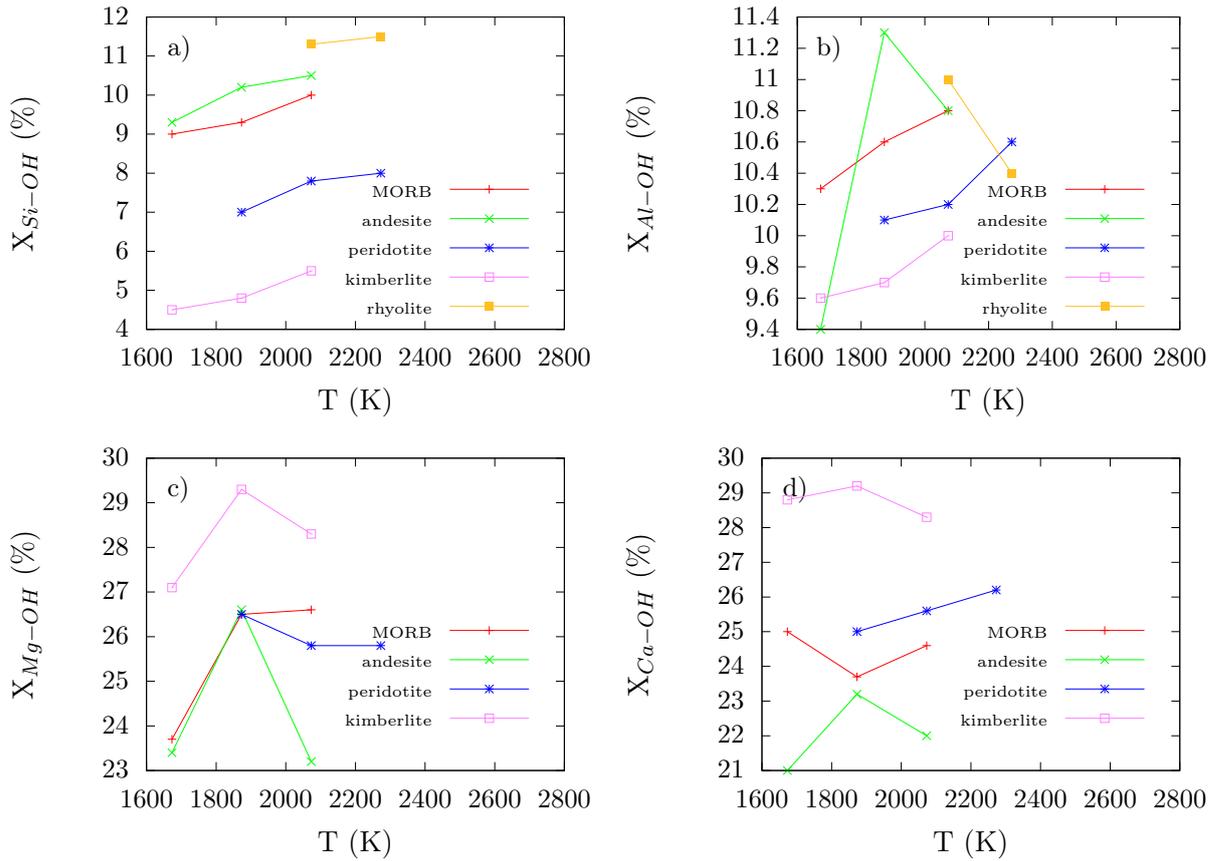
kimberlite. Les différences de spéciations observées entre compositions peuvent donc s'expliquer uniquement par les différences de proportions entre les cations formateurs et les cations modificateurs.

5.4 Propriétés thermodynamiques

Le premier effet de l'eau que nous allons étudier est celui sur la densité des silicates. Sera également abordé dans cette section le volume molaire partiel de l'eau dans les silicates.

5.4.1 Équation d'état

Nous avons évalué les équations d'état des silicates hydratés simulés pour les différentes teneurs en eau le long de l'isotherme $T=1673$ K (2273 K pour la péridotite et la rhyo-

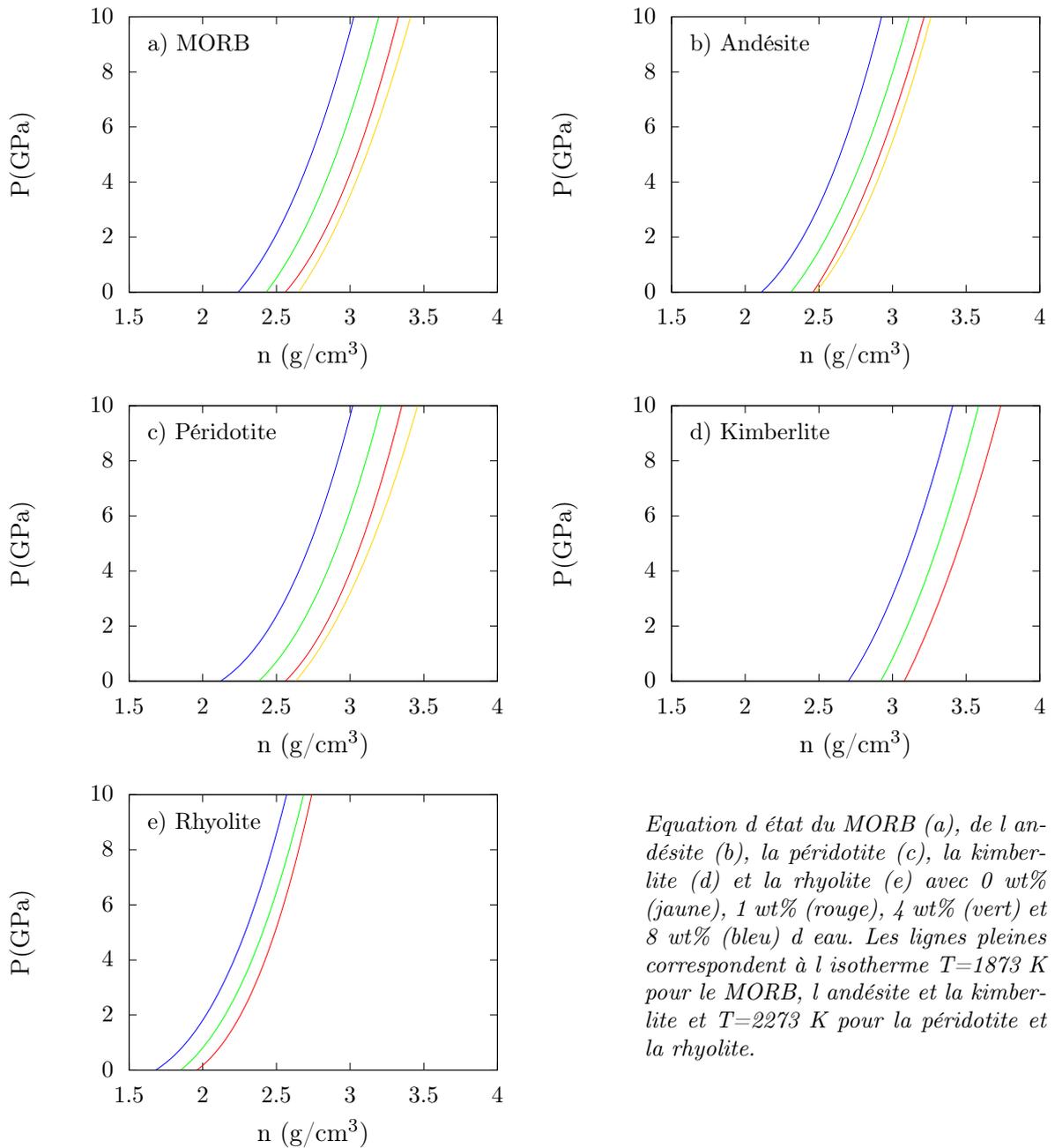


La proportion de liaisons cation-oxygène qui sont des liaisons cation-hydroxyle sont représentées pour Si (a), Al (b), Mg (c) et Ca (d) à $P=5$ kbar et $w_{H_2O}=8$ wt%.

FIGURE 5.16 – Effet de la température sur la répartition des groupements hydroxyles

lite), les résultats sont présentés sur la figure 5.17. Elles ont été obtenues en ajustant la forme analytique de Birch-Murnaghan (équation (2.7)) aux données de simulations. Les paramètres de ces équations d'état sont donnés en annexe B.1.

L'ajout d'eau diminue systématiquement la densité du silicate. Nous remarquons que l'effet du premier wt% diminue moins la densité à pression ambiante que les wt% suivants. Cette différence peut s'expliquer par la présence de plus en plus importante d'eau moléculaire qui prend plus de place que les groupements hydroxyles dans la structure des silicates. Sakamaki et al. (2009) ont étudié la densité d'une péridotite avec 5 wt% H_2O par diffraction de rayons X. Ils obtiennent 2.87 g/cm³ à 3.22 GPa et 1773 K (2.86 par MD), 2.73 g/cm³ à 2.35 GPa et 1873 K (2.75 par MD), 2.76 g/cm³ à 3.01 GPa et 1973 K (2.79 par MD) et 2.81 g/cm³ à 3.87 GPa et 2073 K (2.84 par MD). La densité d'une haplo-andésite hydratée a été étudiée par diffraction de rayons X par Malfait et al. (2014) et ils obtiennent pour 5.5 wt% d'eau ajoutée 2.34 g/cm³ à 0.85 GPa et 1735 K (2.38 par MD); 2.50 g/cm³ à 2.34 GPa et 1805 K (2.54 par MD) et pour 9 wt% d'eau ajoutée 2.30 g/cm³ à 1.43 GPa et 1599 K (2.32 par MD) et 2.58 g/cm³ à 4.01 GPa et 1770 K (2.56 par MD). Le MORB hydraté a aussi été étudié par la méthode *sink-float* par Sakamaki et al. (2006). Ils obtiennent pour 2 wt% d'eau ajoutée 3.55 g/cm³ à 16.8 GPa et 2573 K (3.48 par MD) et pour 8 wt% d'eau ajoutée 3.58 g/cm³ à 20 GPa et 2473 K (3.33 par MD). Hormis pour ce dernier point nos simulations reproduisent donc très bien la densité expérimentale des silicates hydratés.



Equation d'état du MORB (a), de l'andésite (b), la péridotite (c), la kimberlite (d) et la rhyolite (e) avec 0 wt% (jaune), 1 wt% (rouge), 4 wt% (vert) et 8 wt% (bleu) d'eau. Les lignes pleines correspondent à l'isotherme $T=1873$ K pour le MORB, l'andésite et la kimberlite et $T=2273$ K pour la péridotite et la rhyolite.

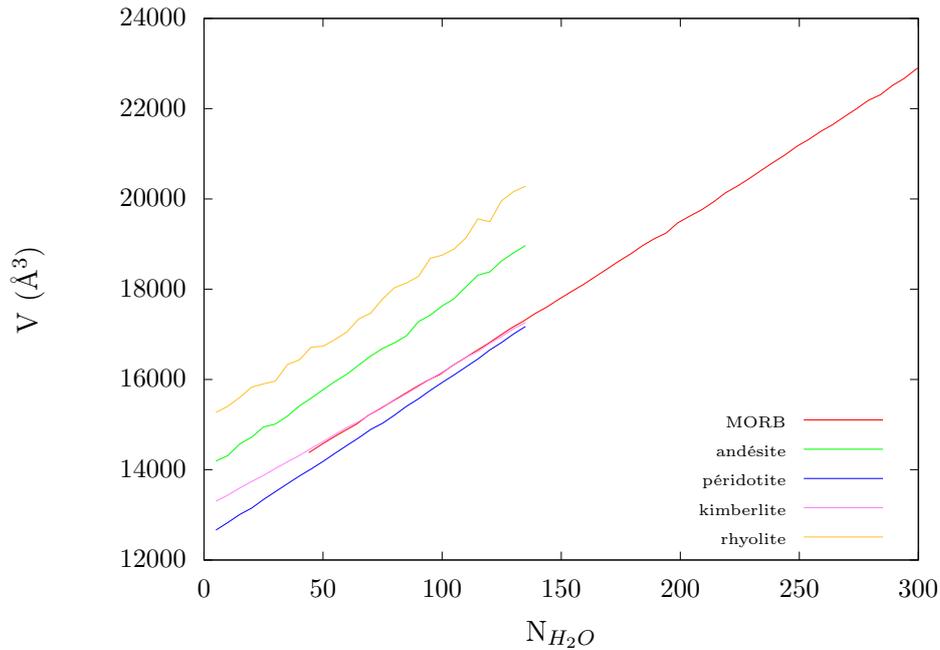
FIGURE 5.17 – Équation d'état des silicates hydratés

5.4.2 Volume molaire partiel

Effet de la teneur en eau

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au calcul du volume molaire partiel. Pour contrôler la validité de l'approximation linéaire (équation (2.28)), nous avons étudié l'évolution du volume de la boîte de simulation en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans le système (la figure 5.18).

L'évolution du volume de la boîte de simulation avec le nombre de molécules d'eau suit une loi affine, et ce quelle que soit la composition du silicate. Le volume molaire partiel de l'eau dans les différents silicates étudiés, qui correspond à la dérivée du volume par rapport à la quantité d'eau ajoutée, ne dépend donc pas de la teneur en eau totale, le calcul du volume molaire partiel par une approximation linéaire est donc valide. Nous pouvons ainsi évaluer le volume molaire partiel de l'eau à 2073 K et 10 kbar (20 kbar pour le MORB) à cm^3/mol



Les simulations ont été réalisées en retirant des molécules d'eau de manière quasi-statique au cours de la simulation, à $T=2073$ K pour assurer une équilibration chimique rapide et à $P=10$ kbar (20 kbar pour le MORB pour lequel les teneurs en eau étudiées sont plus importantes) pour assurer la dissolution totale de l'eau ajoutée. Dans cette représentation, le volume molaire partiel correspond (à un facteur multiplicatif près dû aux unités employées) à la pente de la courbe $V(n)$.

FIGURE 5.18 – Évolution du volume des boîtes de simulation avec la quantité d'eau ajoutée

dans le MORB, $22.35 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dans l'andésite, $20.89 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dans la péridotite, $18.42 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dans la kimberlite et $23.47 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dans la rhyolite. L'indépendance du volume molaire partiel avec la teneur en eau a été mise en évidence dans les verres (Richet et al. (2000)).

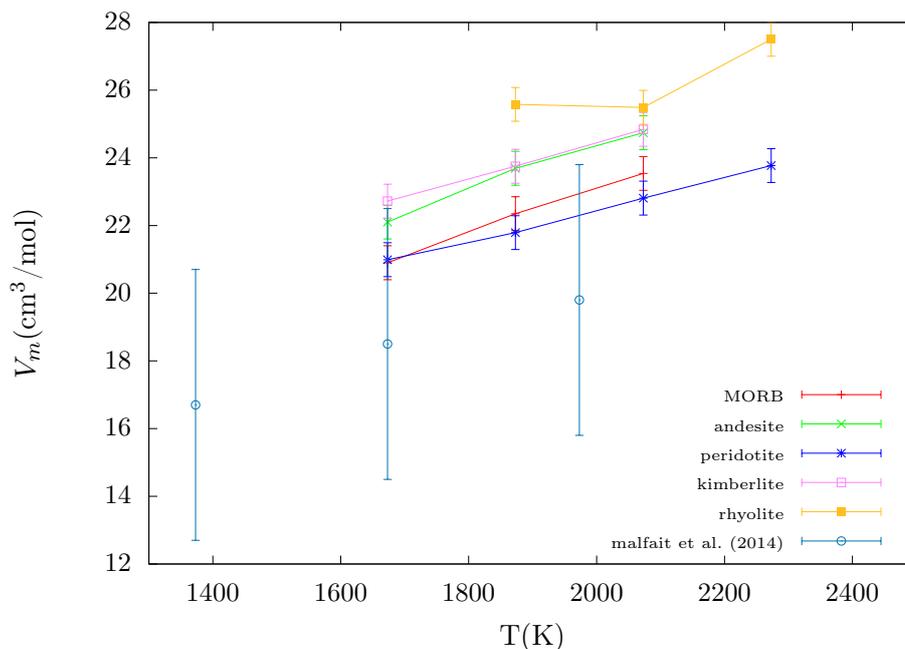
Effet de la température

L'effet de la température sur le volume molaire partiel de l'eau pour les différentes compositions en fonction est présenté sur la figure 5.19.

Nous n'avons fait figurer le volume molaire partiel de l'eau déterminé expérimentalement que pour un seul type de composition (une andésite), car dans la limite de la précision des mesures (de l'ordre de quelques cm^3/mol), celui-ci ne dépend pas de la composition du silicate (de 35 à 84 wt% de SiO_2) pour la gamme de pression étudiée (0-20 GPa) compilée par Malfait et al. (2014). En revanche, nous observons bien une dépendance avec la composition dans les résultats de nos simulations, avec une baisse du volume molaire partiel avec la teneur en SiO_2 de 56 wt% (pour l'andésite) à 45 wt% (pour la péridotite), puis une augmentation pour la kimberlite. De plus les données de nos simulations sont compatibles avec les données expérimentales dans la limite des barres d'erreur de $3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de ces dernières pour le MORB et la péridotite. Le volume molaire partiel calculé par simulation est en revanche plus important pour les autres compositions.

5.5 Structure

Pour une molécule d'eau, un silicate est un milieu très différent de l'eau pure. Nous allons nous pencher dans cette section sur la structure locale autour des molécules d'eau et des groupements hydroxyles. Nous en profiterons pour mettre en évidence l'effet de cette eau



Les données issues de simulations correspondent aux points reliés, les points non reliés correspondant à des valeurs expérimentales pour l'andésite (Malfait et al. (2014)), à 5 kbar. L'incertitude sur les données expérimentales est de l'ordre de 3-4 cm³/mol.

FIGURE 5.19 – Évolution du volume molaire partiel avec la température à P=5 kbar

sur la structure du silicate.

5.5.1 Espèces protonées dans les silicates

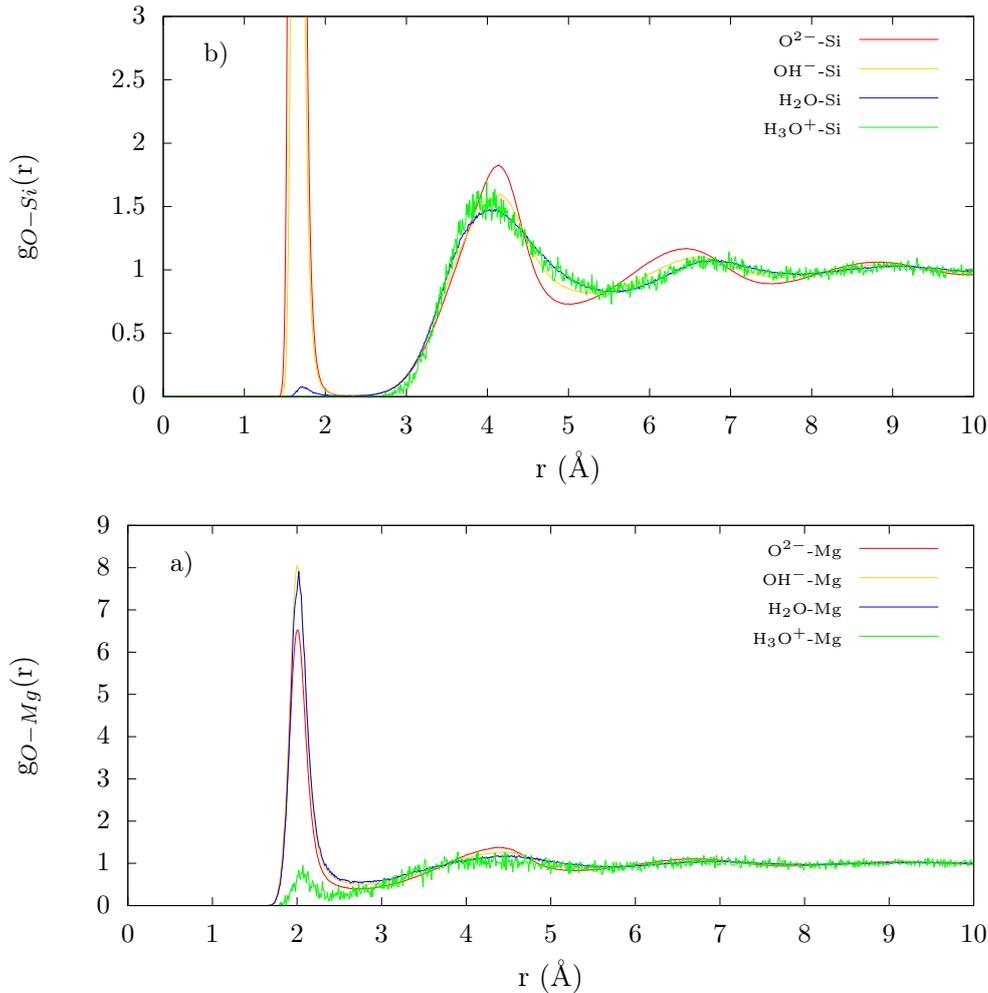
Les $g(r)$ nous permettent de mettre en évidence quelles espèces protonées s'insèrent dans la structure du réseau silicaté et quelles espèces évoluent sans se lier au réseau. Nous nous sommes intéressés aux $g(r)$ O-Si (comme exemple de cation formateur de réseau) et O-Mg (comme exemple de cation modificateur de réseau) pour les différentes espèces protonées (figure 5.20).

Ainsi O^{2-} est largement lié aux formateurs de réseau. Cette liaison est nettement moins présente pour OH^- (la hauteur du premier pic est de 23 pour O^{2-} et de 9 pour OH^-), et quasi-inexistante pour H_2O . En ce qui concerne H_3O^+ , il n'a aucune connexion avec le réseau silicaté. Ce constat renforce l'hypothèse du rôle de ces ions comme transporteurs d'hydrogènes à longue distance dans le milieu. De plus, pour H_2O et H_3O^+ , les $g(r)$ sont quasi-identiques au-delà de 2 Å, ce qui indique que les deux espèces s'insèrent de la même manière dans le milieu. En revanche, nous observons une forte association de H_2O , et dans une moindre mesure de H_3O^+ , avec le magnésium. Cette association, qui peut se faire sous forme de complexes, explique le coefficient de partage observé pour Mg plus grand que celui de Si, car Mg est plus facilement solvâté. Cette observation est cohérente avec celle faite sur les groupements Mg-OH et l'observation de Mookherjee et al. (2008a) sur l'association entre l'eau et les cations Mg^{2+} dans une simulation *ab-initio*.

5.5.2 Liaison hydrogène dans les silicates hydratés

Nous allons maintenant nous intéresser à l'insertion des atomes d'hydrogène dans la structure du silicate hydraté, ainsi qu'à la liaison hydrogène dans ces silicates. L'évolution de la $g(r)$ oxygène-oxygène avec la teneur en eau est présentée sur la figure 5.21.

Nous ne remarquons pas de changement majeur de la structure, comme en témoignent les maxima et minima qui se trouvent aux mêmes positions que celles du silicate sec, ainsi que



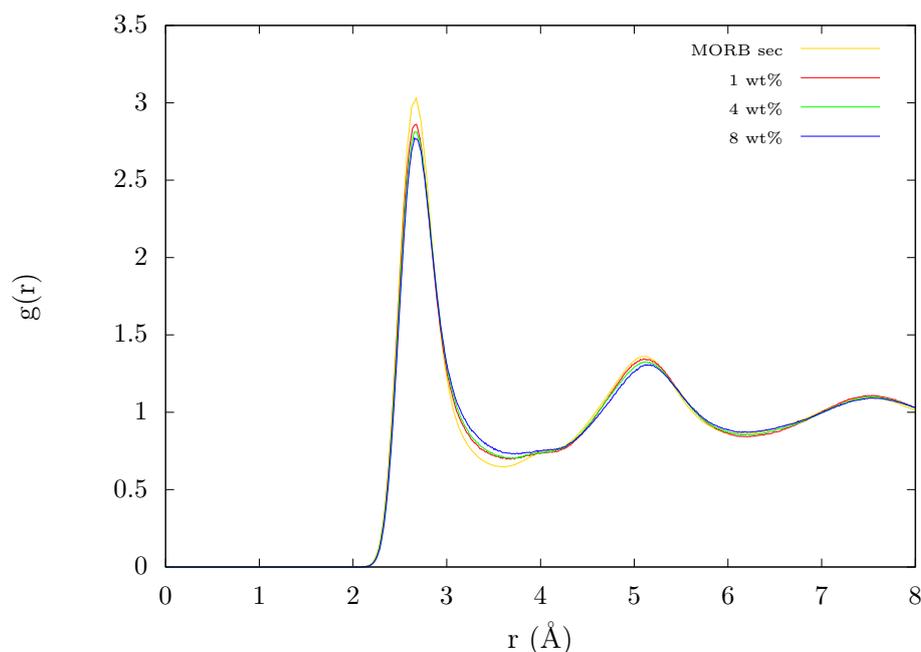
$g(r)$ O-Si (a) et O-Mg (b) pour les différentes espèces protonées pour le MORB à $T=1673$ K et $P=5$ kbar.

FIGURE 5.20 – Décomposition de la $g(r)$ O-Si et O-Mg en fonction des espèces protonées

l'épaulement à 4 Å. La seule différence notable lors de l'ajout d'eau est le comblement du premier minimum à 3.6 Å, jusqu'à recouvrir l'épaulement à 4 Å à partir de 8 wt% d'eau ajoutée. Cette différence s'explique par la possibilité qu'ont les molécules d'eau de se répartir plus librement dans le milieu et donc d'approcher plus facilement les différents atomes d'oxygène.

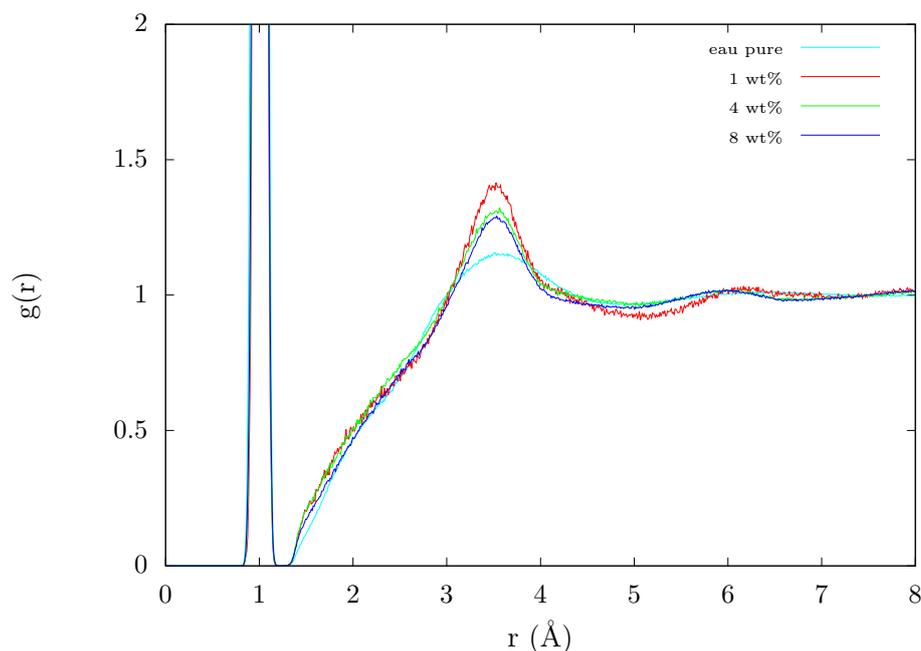
L'évolution de la $g(r)$ oxygène-hydrogène avec la teneur en eau a également été étudiée (figure 5.22).

La structure de l'eau pure autour d'un OH dans la première couche est conservée lorsque l'eau est dissoute en proportions importantes dans le silicate (4-8 wt%). L'épaulement autour de 2 Å correspond à la liaison hydrogène, ou ce qu'il en reste à ces conditions thermodynamiques. Le fait qu'il s'agisse d'un épaulement et non d'un pic distinct indique que cette liaison est beaucoup moins forte que dans l'eau pure à l'ambiante, semblable à ce qui est observée dans l'eau pure supercritique. Ceci implique que les molécules d'eau et les groupements hydroxyles interagissent peu entre eux dans les silicates. Une conclusion en accord avec les données expérimentales (Mysen (2012)). En revanche, la $g(r)$ est globalement plus structurée aux faibles teneurs en eau (1 wt%) dans les silicates hydratés que dans l'eau pure, que ce soit au niveau du premier maximum intermoléculaire (2-3.5 Å), ou au niveau de la structure à plus longue portée, qui est quasi-inexistante dans l'eau pure. Cette différence s'explique par la structure du silicate lui-même. Les atomes d'hydrogène



$g(r)$ O-O pour différents teneurs en eau pour le MORB à $T=1673$ K et $P=5$ kbar (10 kbar pour l'eau pure).

FIGURE 5.21 – Évolution de la $g(r)$ O-O en fonction de la teneur en eau

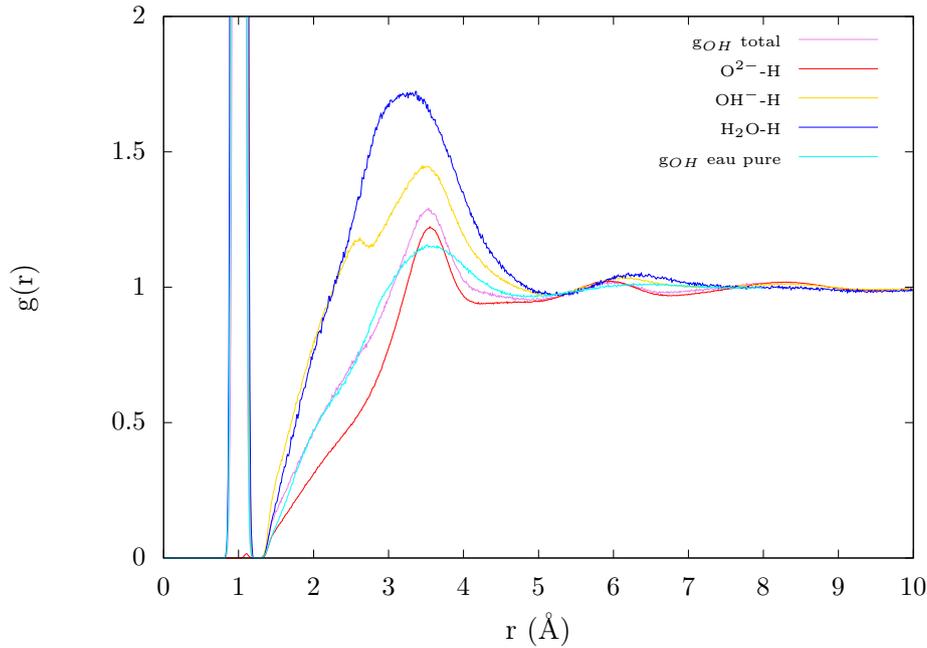


$g(r)$ O-H pour différents teneurs en eau pour le MORB à $T=1673$ K et $P=5$ kbar (10 kbar pour l'eau pure).

FIGURE 5.22 – Évolution de la $g(r)$ O-H en fonction de la teneur en eau

qui vont se lier à des atomes d'oxygène insérés dans le réseau vont donc être à l'origine d'une structure résiduelle à moyenne portée qui est observée sur les $g(r)$.

Toujours dans le cas de la $g(r)$ oxygène-hydrogène, nous pouvons la décomposer en fonction de l'espèce protonée considérée. Cette décomposition, pour 8 wt% d'eau ajoutée, est présentée sur la figure 5.23.



$g(r)$ O-H pour les différentes espèces protonées pour le MORB à $T=1673$ K et $P=5$ kbar (10 kbar pour l'eau pure).

FIGURE 5.23 – Décomposition de la $g(r)$ O-H en fonction des espèces protonées

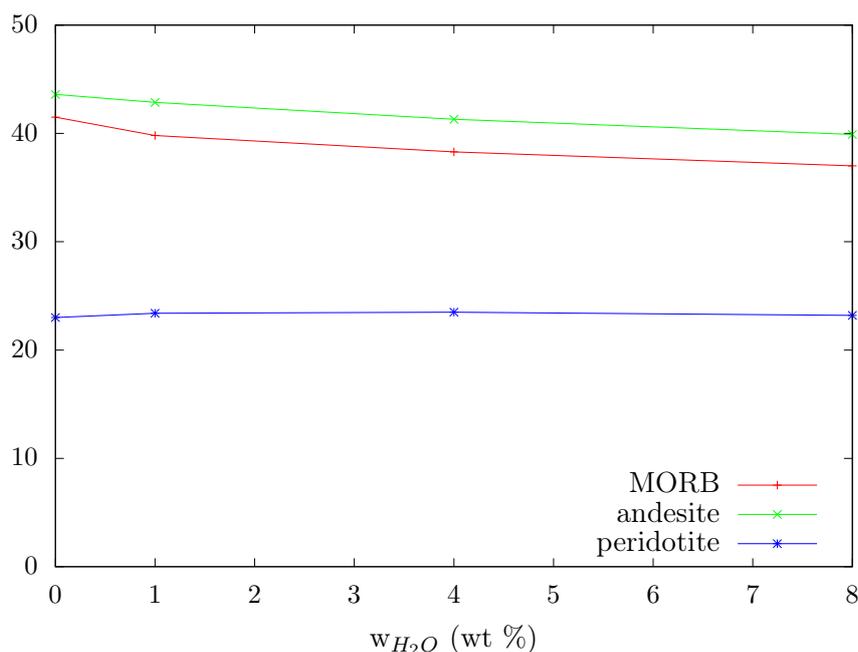
Nous ne nous sommes pas intéressés ici au cas de H_3O^+ , car la $g(r)$ correspondante était trop bruitée pour être exploitable. Le premier pic de la $g(r)$ correspondant à l'eau moléculaire a la particularité d'être plus proche et plus large que celui des autres espèces. Cette observation est en accord avec celle faite précédemment sur l'absence de connexion de l'eau moléculaire avec le réseau silicaté. Les molécules d'eau peuvent donc se rapprocher des autres hydrogènes sans être contraintes, à la fois en terme de position et d'orientation (la liberté d'orientation se traduit par un pic plus large). Sa position est par ailleurs en bon accord avec la distance O-O évaluée par RMN (~ 2.9 Å) entre molécules d' H_2O dans des silicates alcalins (Le Losq et al. (2015)).

La $g(r)$ correspondant aux groupements hydroxyles a la particularité d'être large (entre 2.5 et 4 Å) et de présenter un pic à 2.6 Å. Cette largeur est compatible avec les données RMN sur les distances O-O entre hydroxyles (Le Losq et al. (2015)). Quant au pic, il peut s'interpréter comme un reliquat de l'interaction H-H. En effet, celle-ci présente un minimum local à 1.7 Å qui est dans l'eau pure contrebalancé par l'interaction répulsive H-H-H. Cependant, l'importante population de groupements hydroxyles rend possible la formation de liaisons faibles H-H intermoléculaire entre molécules OH^- . Enfin, le pic à peine visible autour de 1.1 Å observé pour O^{2-} peut s'interpréter soit comme des hydrogènes partagés équitablement entre deux oxygènes, soit comme des intermédiaires réactionnels correspondant au saut d'un hydrogène d'un oxygène à l'autre.

5.5.3 Dépolymérisation du silicate par l'eau

Une dernière question à laquelle nous devons nous intéresser concerne la dépolymérisation du silicate par l'eau. L'effet bien connu et important de l'eau sur la viscosité des silicates a été interprété dans la littérature comme une dépolymérisation du silicate par l'eau. Cependant, il n'est pas aisé de démontrer cette hypothèse à partir d'informations sur la structure globale. Nous allons voir ici quel est l'effet de la teneur en eau sur la proportion de liaisons oxygène-formateur (T-O-T, où T=Si ou Al qui sont les principaux formateurs de réseau) impliquée dans une liaison formateur-oxygène-formateur. Les résultats pour le

MORB, la péridotite et l'andésite sont présentés sur la figure 5.24.



Proportion de liaisons O-Si/Al impliquées dans une liaison Si/Al-O-Si/Al à $T=1673$ K pour le MORB et l'andésite et $T=2273$ K pour la péridotite, à $P=5$ kbar (1 bar pour les liquides secs).

FIGURE 5.24 – Effet de la teneur en eau sur la connectivité du silicate

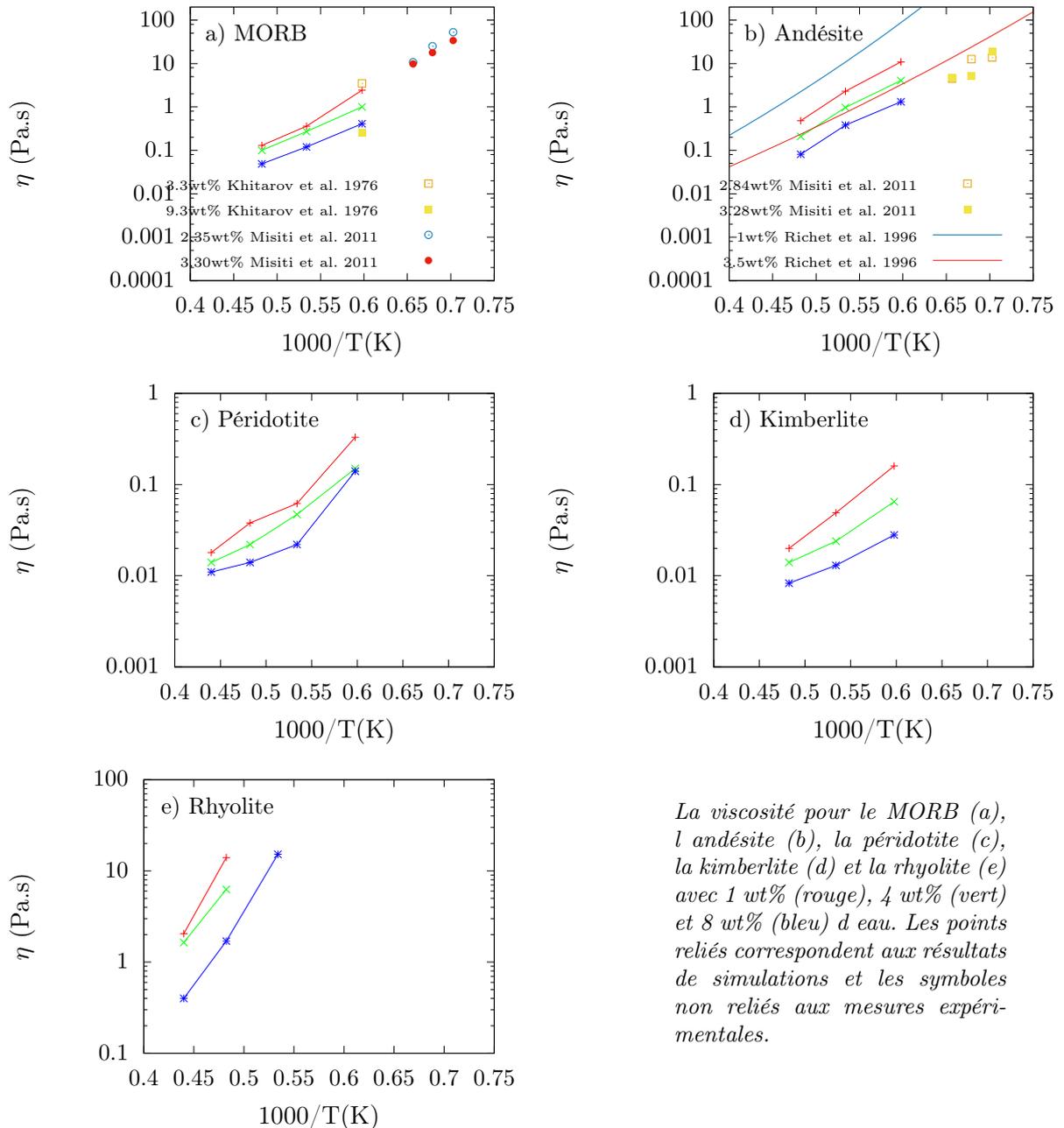
Ces résultats montrent que l'ajout d'eau induit bien une dépolymérisation du silicate, mais celle-ci reste modérée. Ce constat n'est pas surprenant pour autant, puisque nous avons mis en évidence précédemment que l'eau et les groupements hydroxyles s'associent principalement aux cations modificateurs de réseau. De plus, pour les liquides très dépolymérisés, comme ici la péridotite, l'ajout d'eau a peu d'effet sur la connectivité du réseau silicaté. En outre le second constat que nous pouvons faire est que pour les liquides polymérisés (visible ici sur le MORB et peu sur l'andésite), l'ajout du premier wt% d'eau a un effet plus important en proportion que les wt% suivants. Ceci est en accord avec les modèles ioniques-polymériques des silicates hydratés (Moretti et al. (2014)).

5.6 Coefficients de transport

Les études expérimentales montrent que l'eau a un effet spectaculaire sur les coefficients de transport des silicates. Nous allons voir dans cette section si cet effet est bien reproduit par notre modèle.

5.6.1 Viscosité

Nous avons représenté l'évolution de la viscosité (calculée à partir de l'équation (2.17)) des silicates étudiés avec la température pour différentes teneurs en eau sur la figure 5.25. Les paramètres de l'ajustement par exponentielle étirée (éq (2.18)) sont donnés en annexe B.2. L'ajout d'eau diminue la viscosité du silicate, quelle que soit la polymérisation de ce dernier. Pour les faibles teneurs en eau (par exemple 1 wt%), cette diminution s'explique par la tendance à la dépolymérisation du silicate, induite par la dissociation quasi-totale de l'eau dissoute (voir figure 5.11). Pour les teneurs en eau plus élevées, le silicate assimile une quantité non négligeable d'eau moléculaire, dont la viscosité est beaucoup plus faible que celle du silicate, ce qui va contribuer à abaisser la viscosité du mélange. Nos résultats sont en très bon accord pour le MORB avec le prolongement à hautes températures des



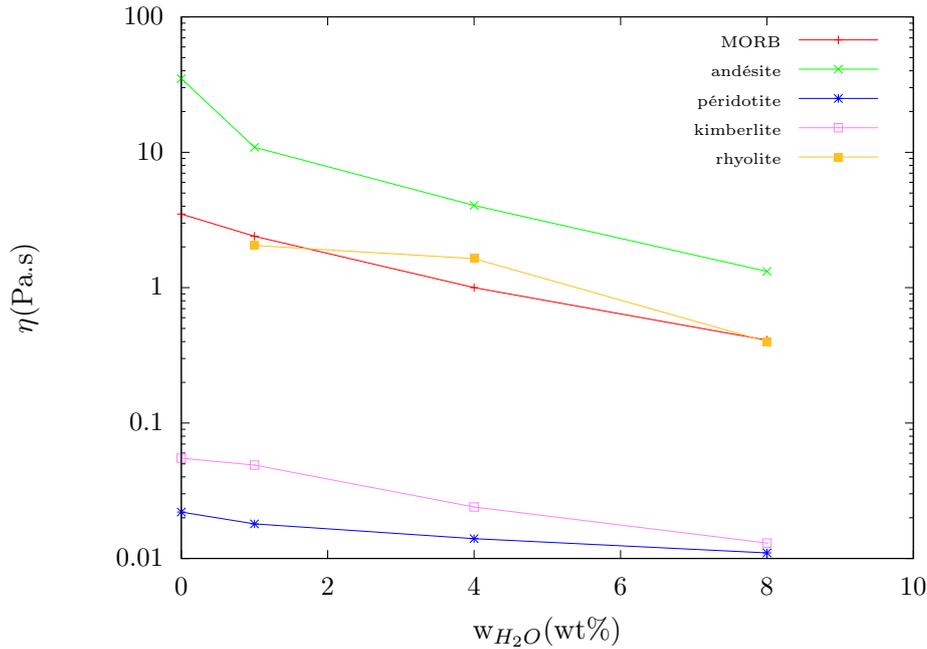
La viscosité pour le MORB (a), l'andésite (b), la péridotite (c), la kimberlite (d) et la rhyolite (e) avec 1 wt% (rouge), 4 wt% (vert) et 8 wt% (bleu) d'eau. Les points reliés correspondent aux résultats de simulations et les symboles non reliés aux mesures expérimentales.

FIGURE 5.25 – Viscosité des silicates hydratés

données de Misiti et al. (2011) qui se situe entre nos résultats pour 1 wt% et 4 wt% d'eau. La valeur obtenue par Khitarov et al. (1976) à 9.3 wt% H_2O est elle-même en très bon accord avec nos résultats à 8 wt%. Le désaccord observé avec la valeur de Khitarov et al. (1976) à 3.3 wt% H_2O , au-dessus des points obtenus par MD à 1 wt%, peut s'expliquer par des différences de compositions entre les deux systèmes, impliquant que la viscosité des liquides secs correspondants ne sont pas les mêmes. Les résultats de nos simulations pour l'andésite à 4 wt% montrent de même un très bon accord avec les données de Richet et al. (1996) à 3.5 wt%, ainsi qu'avec les tendances des données de Misiti et al. (2011) à 2.84 et 3.28 wt%. Un désaccord avec l'ajustement des données de Richet et al. (1996) à 1 wt% est à signaler, avec une viscosité prédite 4 fois plus importante que celle déterminée par simulation. Cependant, la composition étudiée par Richet et al. (1996) est plus riche en silice, le liquide sec est donc plus visqueux.

Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de la viscosité avec la teneur en eau

(figure 5.26).



La viscosité a été calculée à 5 kbar et à $T=1873$ K pour le MORB, l'andésite et la kimberlite, et à $T=2273$ K pour la rhyolite et la péridotite.

FIGURE 5.26 – Effet de la teneur en eau sur la viscosité des silicates hydratés

Cette représentation montre que l'effet du premier wt% d'eau ajouté est d'autant plus important que la viscosité du liquide sec est élevée, un comportement observé expérimentalement et d'autant plus marqué que la température est proche de la température de transition vitreuse. Cette observation a déjà été faite précédemment sur l'effet du premier wt% d'eau ajouté sur la dépolymérisation des silicates.

5.6.2 Conductivité électrique

Nous avons déterminé l'évolution de la conductivité électrique (à partir de l'équation (2.22)) des silicates étudiés avec la température pour différentes teneurs en eau (figure 5.27). La table des résultats est donnée en annexe B.3.

Nous observons que les résultats expérimentaux prédisent une conductivité électrique systématiquement supérieure à celle calculée par nos simulations. Ce n'est pas surprenant dans le cas des données de Dai et al. (2015) puisque pour le MORB sec, les données correspondantes (avec une composition qui diffère d'un MORB) étaient déjà supérieures aux résultats de nos simulations, qui étaient elles-même en accord avec d'autres données expérimentales. Pour les autres cas, remarquons que les compositions étudiées peuvent légèrement différer, (la rhyolite étudiée par Gaillard (2004) comporte notamment plus de potassium), et que les résultats expérimentaux présentent une certaine dispersion (comme le montre la comparaison entre les données de Gaillard (2004) et celles de Guo et al. (2016)). Ces deux arguments ne sont toutefois pas suffisants pour rendre compte de valeurs systématiquement supérieures de la conductivité électrique calculée. Cela pourrait provenir du choix de la charge allouée à chaque atome dans le calcul de la conductivité, la charge mise en jeu serait ainsi plus grande que celle utilisée dans le champ de force. Ces résultats montrent également que l'énergie d'activation associée à la conductivité électrique diminue en moyenne lorsque la teneur en eau augmente, ce qui peut mener à des croisements de courbes comme pour le MORB et la péridotite dans le diagramme (σ , T). Ces croisements se traduisent par l'existence d'un maximum de la conductivité avec la teneur en

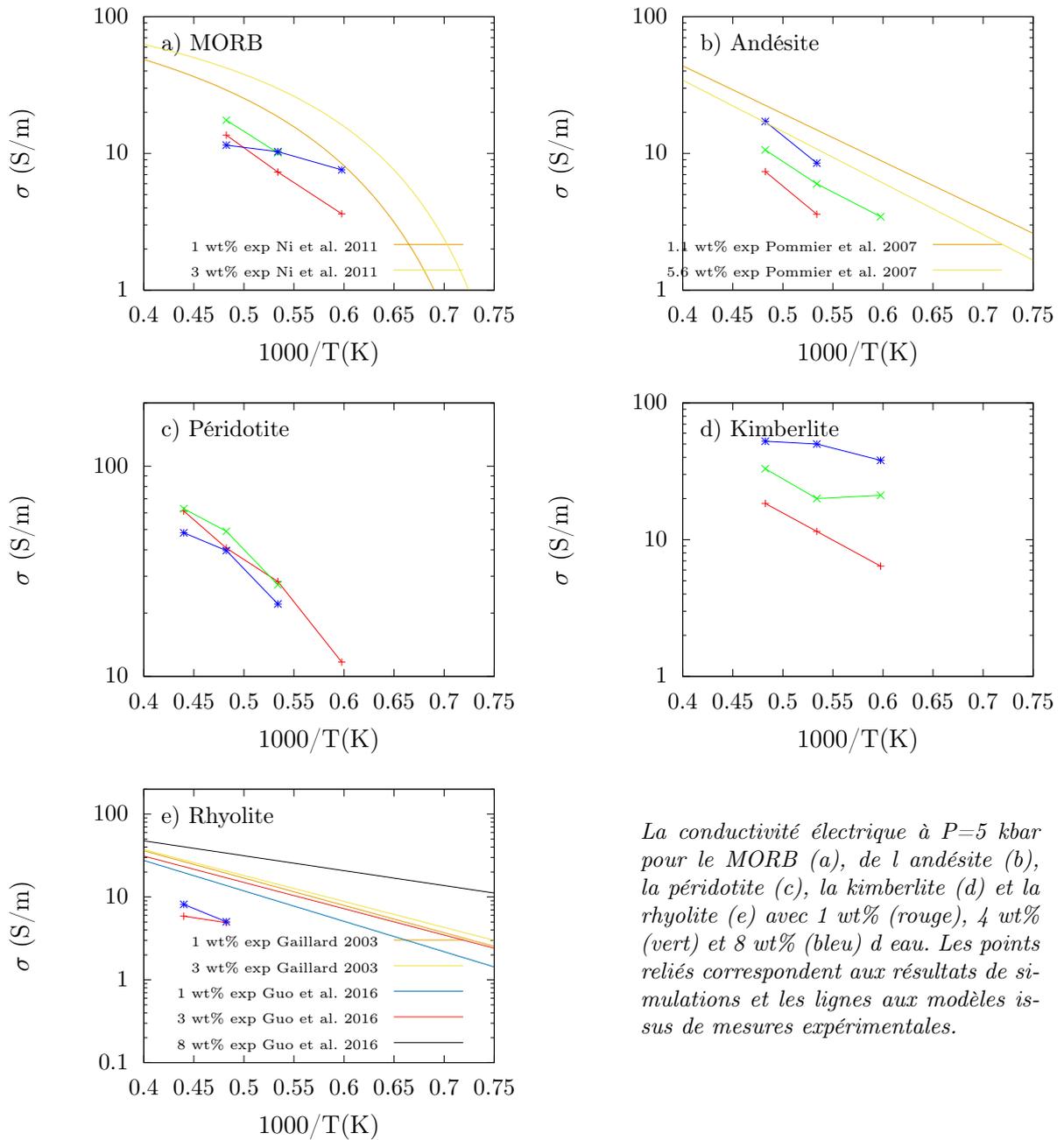
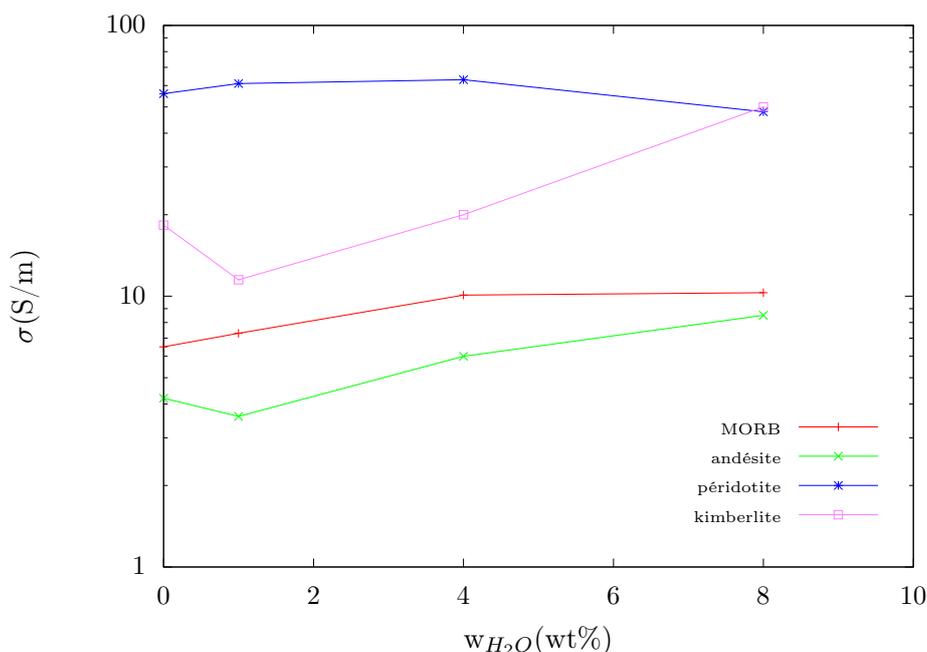


FIGURE 5.27 – Conductivité électrique des silicates hydratés

La conductivité électrique à $P=5$ kbar pour le MORB (a), de l'andésite (b), la péridotite (c), la kimberlite (d) et la rhyolite (e) avec 1 wt% (rouge), 4 wt% (vert) et 8 wt% (bleu) d'eau. Les points reliés correspondent aux résultats de simulations et les lignes aux modèles issus de mesures expérimentales.

eau. Pour mettre ce maximum en évidence, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la conductivité électrique avec la teneur en eau sur la figure 5.28.

L'ajout d'une faible quantité d'eau tend à augmenter la conductivité électrique du silicate. Cette augmentation reste cependant relativement faible, voire parfois nulle aux barres d'erreur près (comme pour la kimberlite et l'andésite). Comme pour la viscosité, c'est la dépolymérisation due à la dissociation de l'eau qui est en jeu. En revanche, une augmentation de la conductivité électrique n'est pas systématique lors de l'ajout d'une quantité d'eau plus importante. Cela peut s'expliquer par la présence de plus en plus importante d'eau moléculaire, dont la conductivité ionique est nulle, et par la non prise en compte des sauts de protons dans notre modèle. Ces derniers ne se font pas principalement entre molécules d'eau, mais plutôt entre oxygènes du réseau silicaté. À ces effets peuvent également s'ajouter un effet de dilution des cations du silicate les plus mobiles qui va réduire leur contribution à la conduction en réduisant leur concentration molaire (voir la formule



La conductivité électrique a été calculée pour le MORB, l'andésite et la kimberlite à 1873 K. La conductivité électrique de la péridotite a été déterminée à 2273 K.

FIGURE 5.28 – Effet de la teneur en eau sur la conductivité électrique des silicates hydratés

de Green-Kubo éq (2.22)).

L'évolution de la conductivité électrique avec la teneur en eau pour le MORB pour différentes valeurs de la température est représentée sur la figure 5.29.

Plus la température est élevée, plus le maximum de conductivité tend à s'estomper. La présence d'un maximum de conductivité est également observé lorsque la conductivité est calculée à partir de la relation de Nernst-Einstein. Cette dernière est utile pour mettre en évidence la contribution des différents atomes à la conductivité électrique. Pour évaluer la contribution de l'eau ajoutée, nous avons aussi calculer la conductivité électrique de Nernst-Einstein en ne prenant pas en compte la contribution de l'eau ajoutée (cela revient à considérer qu'elle reste sous forme H₂O qui est une espèce neutre). Ce calcul permet de mettre en évidence la compétition entre augmentation de la diffusion des éléments du silicates et dilution.

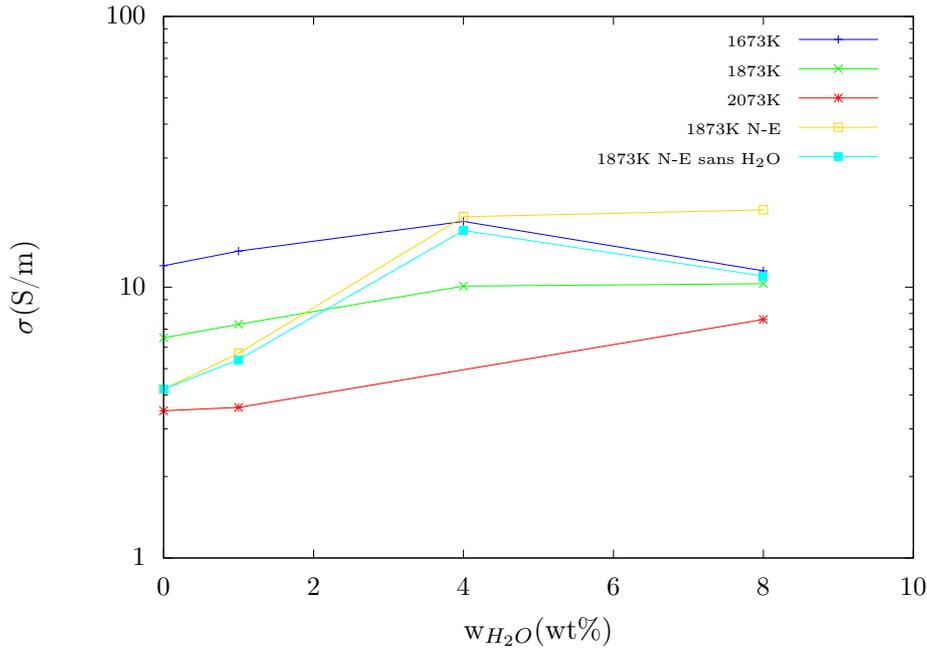
5.6.3 Coefficients de diffusion

Deux axes d'étude peuvent être développés concernant les coefficients de diffusion (équation (2.20)). D'une part, l'effet de l'eau sur la diffusion des cations du silicate et d'autre part, la diffusion de l'oxygène, avec la contribution des différentes espèces protonées au transport de l'oxygène.

Diffusion des atomes du silicate

L'évolution du coefficient de diffusion des différents composants du silicate en fonction de la teneur en eau est présentée sur la figure 5.30. Les tables de résultats peuvent être trouvées en annexe B.4.

Ces résultats mettent en évidence un effet global d'augmentation de la diffusion des éléments du silicate lors de l'ajout d'eau. Cette augmentation reste cependant limitée, en dehors du cas de l'oxygène, à moins d'un facteur 4 pour 8 wt% d'eau ajoutée. L'oxygène est un cas particulier puisque la diffusion moyenne des atomes d'oxygène est une combinaison des diffusions des différentes espèces protonées ou non. De plus, ces résultats montrent



La conductivité a été calculée à $P=5$ kbar (1 bar pour le liquide sec). La courbe jaune a été obtenue par la relation de Nernst-Einstein sans prendre en compte la contribution des H_2O ajoutées. Pour cela, nous n'avons pas pris en compte la contribution des atomes d'hydrogène et pris un nombre d'atomes d'oxygène égal à celui du liquide sec, en prenant comme coefficient de diffusion celui associé à O^{2-}

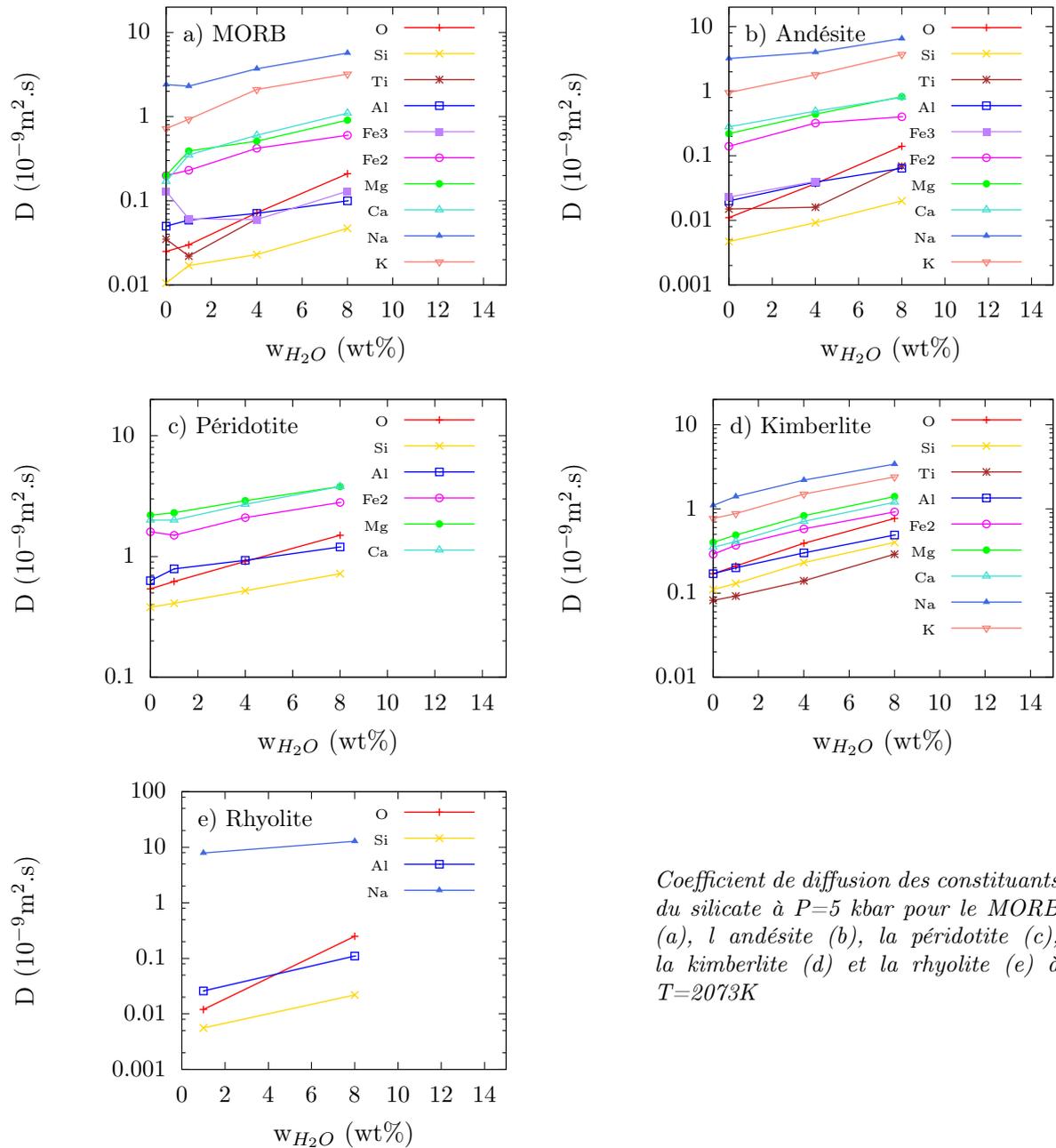
FIGURE 5.29 – Conductivité électrique du MORB hydraté

une représentation quasi-affine de la diffusion des cations avec la teneur en eau dans la représentation semi-logarithmique, ce qui témoigne d'une évolution exponentielle.

Diffusion des espèces protonées

Nous avons représenté l'évolution du coefficient de diffusion des différentes espèces protonées en fonction de la teneur en eau totale sur la figure 5.31. En raison de durées de vie ou de teneurs en eau trop faibles, il n'est pas toujours possible d'acquies une statistique suffisante pour le calcul des coefficients de diffusion correspondants (notamment dans le cas de H_3O^+). Les tables de résultats sont données en annexe B.5.

Avec ces résultats nous pouvons établir sans ambiguïté une hiérarchie dans la diffusion des espèces protonées. Ainsi, O^{2-} diffuse moins que OH^- , qui diffuse moins que H_2O , qui a un coefficient de diffusion comparable à celui de H_3O^+ . Si l'on met cette dernière espèce à part du fait de sa très faible abondance relative, nous pouvons donc en conclure que le transport de l'oxygène dans un silicate hydraté se fait principalement par l'intermédiaire de H_2O . Cette observation a par ailleurs été faite expérimentalement par Behrens et al. (2007). Ce constat se vérifie d'autant plus que la polymérisation du silicate est importante, puisque dans le cas de la rhyolite le coefficient de diffusion de H_2O est plus grand de deux ordres de grandeur que celui de O^{2-} . Cette hiérarchie peut être mise en relation avec l'insertion de ces différentes espèces dans la structure du réseau silicaté (figure 5.20). Nous pouvons alors remarquer que moins une espèce est liée au réseau, plus son coefficient de diffusion est important. Le coefficient de diffusion de OH^- , intermédiaire entre celui de O^{2-} et de H_2O , s'explique alors par la présence de groupements hydroxyles libres, mais également par la propension des groupements OH^- à se lier préférentiellement aux cations modificateurs, dont la diffusion est plus rapide que celle des cations formateurs auxquels sont préférentiellement liés les O^{2-} . La légère différence entre le coefficient de diffusion de H_3O^+ et celui de H_2O peut être attribuée à la faible association qui peut exister entre



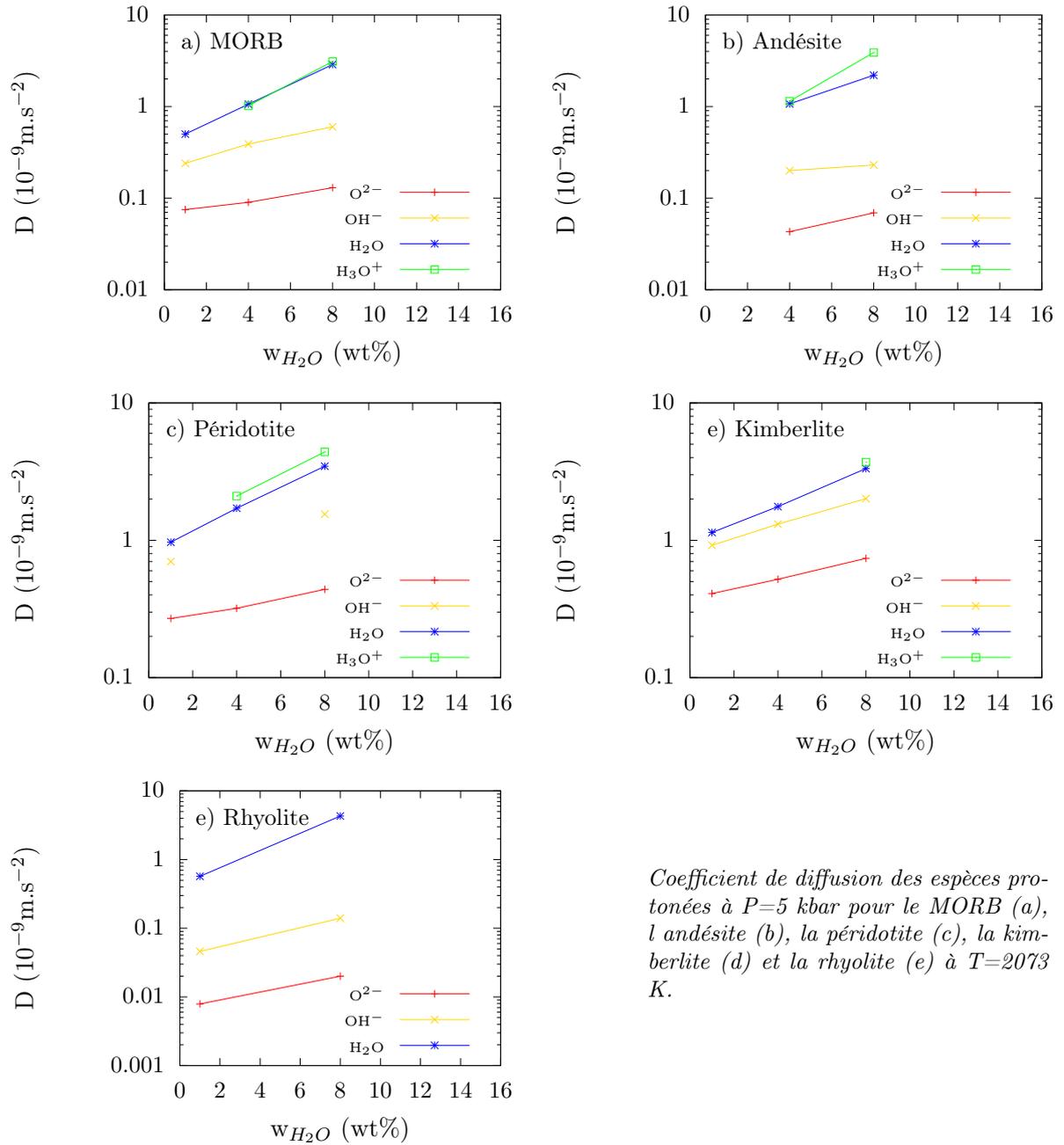
Coefficient de diffusion des constituants du silicate à $P=5$ kbar pour le MORB (a), l andésite (b), la péridotite (c), la kimberlite (d) et la rhyolite (e) à $T=2073K$

FIGURE 5.30 – Diffusion des atomes dans un silicate hydraté

H_2O et les ions formateurs (figure 5.20). Ces observations suggèrent que H_3O^+ agit comme un transporteur d'hydrogène, puisqu'il peut transporter trois atomes d'hydrogène avec un coefficient de diffusion important.

Enfin, nous avons également étudié l'évolution du coefficient de diffusion des différentes espèces protonées en fonction de la température réciproque (figure 5.32).

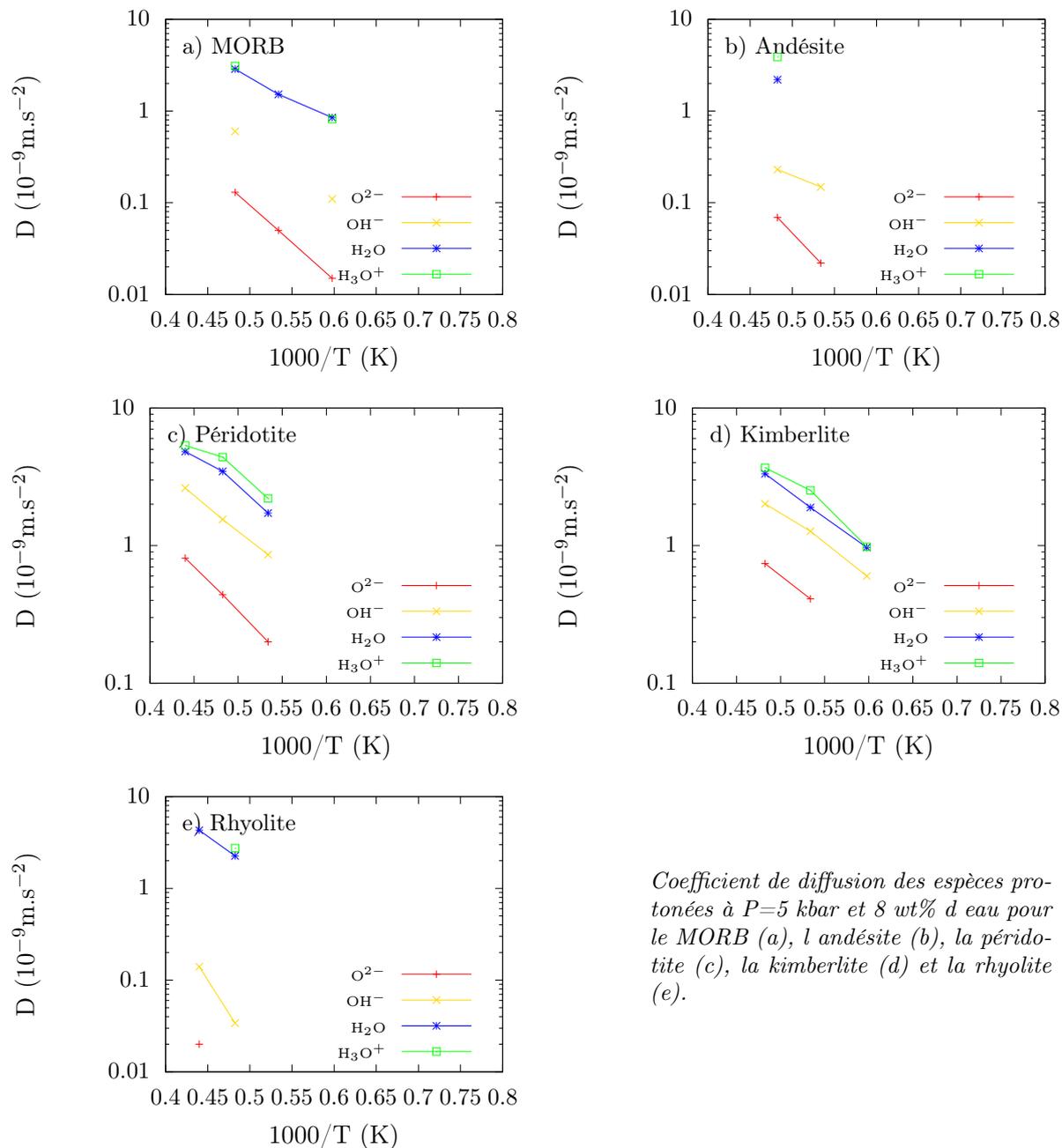
Nous pouvons observer un comportement plutôt Arrhénién du coefficient de diffusion sur la plage de température explorée. Nous pouvons également remarquer que l'énergie d'activation associée est plus faible pour H_2O que pour OH^- , qui est elle-même plus faible que pour O^{2-} . Cette représentation nous permet enfin de nous intéresser à l'effet de la composition du silicate sur le coefficient de diffusion des espèces protonées. Nous pouvons ainsi observer que l'écart entre le coefficient de diffusion de H_2O et celui de OH^- croît avec la teneur en SiO_2 , alors qu'en même temps l'écart entre OH^- et O^{2-} diminue. Cela s'explique par la teneur en éléments modificateurs, qui décroît lorsque la teneur en SiO_2 augmente. Et plus



Coefficient de diffusion des espèces protonées à $P=5$ kbar pour le MORB (a), l'andésite (b), la péridotite (c), la kimberlite (d) et la rhyolite (e) à $T=2073$ K.

FIGURE 5.31 – Diffusion de l'oxygène et des espèces protonées

la teneur en ion modificateur diminue, plus la proportion de groupements hydroxyles liée à des cations formateurs augmente, ce qui diminue leur coefficient de diffusion.



Coefficient de diffusion des espèces protonées à $P=5$ kbar et 8 wt% d'eau pour le MORB (a), l'andésite (b), la péridotite (c), la kimberlite (d) et la rhyolite (e).

FIGURE 5.32 – Effet de la température sur la diffusion des espèces protonées dans un silicate

Conclusion

Dans cette thèse, nous présentons une approche basée sur la dynamique moléculaire pour étudier les propriétés physico-chimiques des silicates fondus, qu'ils soient secs ou hydratés. Le nouveau champ de force que nous avons utilisé rend compte de la covalence de la liaison entre l'atome d'oxygène et les cations des silicates. Ce champ de force reproduit avec une très bonne précision la structure atomique, les propriétés thermodynamiques et les coefficients de transport des liquides silicatés pour une large gamme de compositions naturelles, de température et de pression. L'accord observé avec les données expérimentales pour les coefficients de transport est une réelle avancée dans l'étude des liquides silicatés par dynamique moléculaire classique, car ceux-ci étaient jusqu'alors mal décrits par cette méthode. Ces simulations ont également montré qu'il n'existait pas de relation simple entre ces coefficients de transport. Notre approche a aussi apporté des données sur les magmas de différents corps célestes, comme la Lune, Mars ou Mercure. Ces données sont importantes car elles ouvrent de nouvelles perspectives pour mieux comprendre l'évolution des océans magmatiques primitifs des planètes telluriques et leur volcanisme passé, ou actuel dans le cas de la Terre. De plus, ce champ de force est prometteur pour l'étude des minéraux du manteau et de leur fusion partielle, puisqu'il permet de décrire la cristallisation du basalte à haute température et haute pression. Bien qu'il ne reproduise pas, lors de cette cristallisation, la diversité des phases du MORB à l'état solide, la courbe de fusion et l'équation d'état du cristal simulé sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. Une transition liquide-solide spontanée est par ailleurs rarement observée en dynamique moléculaire.

Nous avons par la suite développé un nouveau champ de force pour l'eau pure associé à celui conçu pour les silicates. Ce champ de force qui permet de reproduire l'autoprotolyse de l'eau donne, malgré les contraintes sur le potentiel d'interaction qui doit être compatible avec celui du silicate, une description satisfaisante de l'eau pure aussi bien dans les conditions standards que dans des conditions extrêmes de pression et de température. Associant ces deux champs de force, nous avons alors développé un potentiel d'interaction pour les silicates hydratés transférable sur une large gamme de composition de silicates. Nous nous sommes ainsi intéressés au diagramme de phase du système eau-silicate, en mettant en évidence l'existence d'un point critique, la spéciation de l'eau dans les silicates fondus et les effets de l'eau sur la densité, la viscosité, la conductivité électrique et les coefficients de diffusion des liquides silicatés. Ces différentes propriétés présentent un bon accord global avec les données expérimentales. Au niveau atomique l'effet de l'eau sur les silicates fondus, notamment l'association de l'eau moléculaire ou des groupements hydroxyles avec les différents cations du silicate, montre que la dépolymérisation du liquide induite par l'eau est assez limitée, contrairement à ce que suggèrent les interprétations des expériences réalisées dans les verres. Nous avons de même mis en évidence la présence d'ions H_3O^+ sous la forme d'intermédiaires réactionnels, ainsi que le rôle prédominant de l'eau moléculaire dans le transport de l'oxygène dans les silicates fondus.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses, car l'eau est omniprésente dans l'évolution des magmas, de leur genèse en profondeur à leur émission en surface. Avant d'être incorporée dans les magmas, l'eau est présente dans les minéraux, notamment au niveau de la croûte océanique et de la zone de transition. L'utilisation de notre champ de force avec

l'algorithme de génération de polycristaux développé par notre équipe permettrait d'observer l'insertion de l'eau et des ions hydroxyles dans ces cristaux ainsi que leurs effets sur les joints de grain. Il est bien connu que la présence d'eau (même en traces) abaisse drastiquement la température de fusion. Le processus de fusion partielle pourrait être observé à l'échelle atomique grâce à la dynamique moléculaire. La caractérisation du liquide (plus ou moins riche en eau) issu de cette fusion partielle au niveau des zones de subduction est également envisageable, de même que son interaction avec des phases cristallines lorsque le liquide percole à travers le manteau.

Le prolongement naturel de nos travaux serait une étude systématique sur une plus large gamme de température et de pression pour étudier l'évolution des magmas dans le manteau. De plus, des travaux récents montrent que des traces d'eau sont présentes sur Mars, mais aussi à l'intérieur de la Lune. L'approche par dynamique moléculaire pourrait apporter des données aux géophysiciens pour évaluer l'importance de l'eau dans l'évolution géologique et le volcanisme des planètes telluriques.

Parmi les composants de ces liquides, l'eau n'est pas la seule espèce moléculaire dont le cycle est particulièrement important, entre autres pour la biosphère. Comme l'eau, le carbone sous forme oxydée est un élément volatil et présent sous deux formes dans le manteau : dioxyde de carbone CO_2 ou carbonate CO_3^{2-} . Notre équipe s'est intéressée à l'étude des magmas carbonés et aux carbonates fondus. La dernière étape pour obtenir un modèle réaliste décrivant les silicates de compositions naturelles est donc le développement d'un champ de force reproduisant l'interaction des silicates hydratés avec le dioxyde de carbone et les carbonates. La mise en évidence des effets croisés entre eau et dioxyde de carbone serait alors possible, effets portant tant sur leurs solubilités respectives que sur leur spéciation. À titre d'exemple, mieux comprendre les propriétés de ces magmas permettrait de donner des éléments de réflexion pour interpréter les anomalies de conductivités observées dans l'asthénosphère.

Enfin, une étape déterminante dans le volcanisme est l'exsolution des gaz dissous conduisant à la formation de bulles qui entraînent les magmas avec elles. En abaissant la tension de surface des silicates fondus comme nous l'avons montré dans cette thèse, l'eau va favoriser la formation de ces bulles, que ce soit dans le manteau profond ou dans les chambres magmatiques. Notre champ de force permet d'étudier le processus de nucléation des bulles et l'assimilation par celles-ci des divers éléments volatils (CO_2 , gaz nobles...). Cette assimilation dépend de la solubilité des gaz rares dans les bulles et les silicates hydratés. L'expansion de ces bulles lors de l'éruption est par ailleurs un facteur clé dans le processus de fragmentation des magmas, caractérisée par la vésicularité (i.e. la proportion du volume occupée par les bulles de gaz). L'eau joue donc un rôle majeur dans le phénomène de dégazage, étape ultime de la différenciation chimique du manteau.

Le champ de force développé dans cette thèse sera donc un outil précieux pour comprendre les différentes étapes du processus de différenciation chimique du manteau des planètes telluriques.

Annexe A

Propriétés des silicates anhydres

A.1 Viscosité

Viscosité du MORB

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
1673	0	3.5	300.	12.	0.84
	1	2.5	200.	13.	0.84
	3	3.5	180.	19.	0.89
	5	3.5	195.	18.	0.90
1873	0	0.6	60.	10.	0.79
	1	1.05	150.	7.	0.74
	3	0.64	60.	11.	0.76
	5	0.92	70.	13.	0.79
2073	8	0.92	58.	16.	0.79
	0	0.22	25.	9.	0.72
	1	0.18	21.	9.	0.70
	3	0.16	12.	13.	0.76
2273	5	0.13	7.	19.	0.79
	8	0.165	8.5	19.	0.79
	12	0.185	8.	23.	0.77
	0	0.072	2.0	36.	0.70
2673	10	0.0064	2.5	26.	0.68
	15	0.082	3.0	27.	0.74
	20	0.10	3.1	32.	0.74
	10	0.0265	0.66	40.	0.58
3273	15	0.0285	0.60	48.	0.58
	20	0.0315	0.50	63.	0.60
	25	0.045	0.80	68.	0.70
	30	0.10	2.5	40.	0.70
3273	30	0.022	0.23	96.	0.55
	35	0.028	0.32	88.	0.66
	40	0.041	0.54	76.	0.58

Viscosité du NVP (mercure)

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
1673	0	2.6	320.	8.	0.83
	3	6.6	440.	15.	0.87
	5	5.0	360.	14.	0.85
	8	11.0	600.	18.	0.87
1873	0	1.0	140.	7.	0.77
	3	1.3	140.	9.	0.77
	5	1.15	110.	10.	0.76
2073	8	0.55	30.	18.	0.82
	0	0.28	30.	9.	0.77
	3	0.23	30.	8.	0.70
	5	0.19	13.	15.	0.77
	8	0.24	16.	15.	0.72

Viscosité de l'andésite

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
1673	0	35.0	3000.	12.	0.95
	3	11.0	450.	24.	0.95
	5	4.5	270.	17.	0.91
	8	9.5	605.	16.	0.87
	12	9.8	450.	22.	0.89
1873	0	1.7	160.	11.	0.86
	3	1.7	140.	12.	0.82
	5	1.50	82.	18.	0.87
	8	0.90	40.	23.	0.92
	12	1.16	60.	19.	0.83
2073	0	0.40	35.	11.	0.86
	3	0.30	20.	15.	0.85
	5	0.30	18.	17.	0.83
	8	0.29	18.	16.	0.78
	12	0.24	12.	20.	0.78

Viscosité de la péridotite

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
2273	0	0.022	1.35	16.	0.55
	3	0.0285	1.30	22.	0.55
	5	0.0305	1.00	31.	0.70
	8	0.0345	1.00	35.	0.70
	12	0.051	1.50	34.	0.62
	16	0.0665	1.73	38.	0.70
	20	0.10	2.5	40.	0.75
2473	0	0.0152	0.79	19.	0.46
	3	0.020	0.79	25.	0.46
	5	0.022	0.73	30.	0.46
	8	0.0245	0.58	42.	0.65
	12	0.028	0.58	48.	0.65
	16	0.035	0.67	52.	0.70
	20	0.0465	0.9	52.	0.65
2673	0	0.0107	0.40	27.	0.53
	3	0.014	0.35	40.	0.53
	5	0.0155	0.31	50.	0.48
	8	0.018	0.32	56.	0.48
	12	0.021	0.34	62.	0.50
	16	0.0238	0.34	70.	0.51
	20	0.030	0.45	67.	0.62

Viscosité de la komatite

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
2273	0	0.0310	2.7	11.	0.60
	3	0.0420	2.5	17.	0.60
	5	0.0420	2.	21.	0.60
	8	0.0460	1.9	24.	0.60
	12	0.0530	1.7	31.	0.75
	16	0.0680	1.85	37.	0.75
20	0.1000	2.6	38.	0.75	
2473	0	0.0210	1.8	12.	0.45
	3	0.0230	1.	23.	0.60
	5	0.0250	0.9	28.	0.55
	8	0.0280	0.8	35.	0.55
	12	0.0320	0.8	40.	0.65
	16	0.0400	0.9	44.	0.65
20	0.0580	1.4	41.	0.65	
2673	0	0.0135	0.65	21.	0.45
	3	0.0155	0.40	39.	0.55
	5	0.0170	0.40	43.	0.50
	8	0.188	0.35	54.	0.50
	12	0.0230	0.42	55.	0.53
	16	0.0240	0.35	69.	0.53
20	0.0310	0.49	63.	0.53	

Viscosité du verre lunaire *black*

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
1673	0	5.9	310.	19.	0.87
	3	20.	765.	26.	0.91
	5	25.	1000.	25.	0.91
	8	130.0	2950.	44.	0.94
1873	0	0.70	50.	14.	0.80
	3	1.4	80.	18.	0.81
	5	4.0	200.	20.	0.84
	8	7.0	300.	23.	0.86
2073	0	0.11	6.	18.	0.76
	3	0.18	9.2	20.	0.77
	5	0.32	15.5	21.	0.80
8	0.5	20.	25.	0.81	

Viscosité du verre lunaire *green*

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
1673	0	0.9	100.	9.	0.77
	3	1.95	130.	15.	0.83
	5	3.05	142.	21.	0.88
	8	4.7	195.	24.	0.91
1873	0	0.24	28.	9.	0.70
	3	0.41	40.	10.	0.70
	5	0.29	1.5	19.	0.82
	8	0.45	22.	20.	0.80
2073	0	0.08	8.	10.	0.66
	3	0.09	6.	15.	0.68
	5	0.10	5.	20.	0.73
	8	0.105	4.0	26.	0.78

Viscosité du verre lunaire *orange*

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
1673	0	5.	325.	15.	0.86
	3	7.5	325.	23.	0.90
	5	22.0	850.	26.	0.91
	8	30.0	11550.	26.	0.91
1873	0	0.32	25.	13.	0.77
	3	0.95	80.	12.	0.77
	5	1.4	85.	16.	0.80
8	2.1	90.	23.	0.85	
2073	0	0.12	12.	10.	0.65
	3	0.16	10.	16.	0.72
	5	0.15	8.	19.	0.72
	8	0.25	11.	23.	0.74

Viscosité de l'Adirondack (Mars)

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
1673	0	1.1	100.	11.	0.83
	3	1.8	100.	18.	0.89
	5	4.3	200.	22.	0.89
	8	8.0	330.	24.	0.90
	12	4.5	160.	28.	0.90
1873	0	0.42	45.	9.	0.76
	3	0.31	22.	14.	0.80
	5	0.40	24.	17.	0.78
	8	0.55	25.	22.	0.84
	12	0.55	22.	25.	0.84
2073	0	0.11	10.	11.	0.74
	3	0.11	7.	16.	0.74
	5	0.125	7.	18.	0.74
	8	0.115	4.5	26.	0.80
	12	0.16	6.	27.	0.76

Viscosité de l'Irvine (Mars)

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
1673	0	2.0	220.	9.	0.80
	3	3.8	220.	17.	0.88
	5	3.8	200.	19.	0.87
	8	10.0	600.	17.	0.87
	12	25.	950.	26.	0.90
1873	0	0.45	40.	11.	0.81
	3	0.41	25.	16.	0.81
	5	0.55	35.	16.	0.80
	8	0.6	36.	17.	0.78
	12	0.9	41.	22.	0.82
2073	0	0.15	17.	9.	0.72
	3	0.135	9.	15.	0.74
	5	0.135	9.	15.	0.74
	8	0.160	8.0	20.	0.74
	12	0.170	8.0	21.	0.74

Viscosité du Backstay (Mars)

T(K)	P(GPa)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
1673	0	4.5	450.	10.	0.84
	3	4.5	280.	16.	0.89
	5	3.8	220.	13.	0.88
	8	4.6	200.	23.	0.90
	12	5.0	200.	25.	0.87
1873	0	0.45	40.	11.	0.82
	3	0.35	25.	14.	0.80
	5	0.70	55.	13.	0.78
	8	0.57	30.	19.	0.80
	12	0.6	30.	20.	0.79
2073	0	0.20	22.	9.	0.76
	3	0.20	17.	12.	0.73
	5	0.16	10.	16.	0.74
	8	0.13	6.5	20.	0.74
	12	0.18	9.0	20.	0.73

A.2 Conductivité électrique

Les conductivités électriques suivantes sont exprimées en S/m.

Conductivité électrique du MORB

P(GPa)	1673	1873	2073
0	3.5	6.5	12.0
1	2.5		12.0
3	1.5	5.2	
5		3.8	12.0
8		3.8	
12			

Conductivité électrique de l'Adirondack (Mars)

P(GPa)	1673	1873	2073
0	3.6	8.0	18.0
3	1.5	7.5	14.0
5	1.4	7.0	12.0
8	0.5	5.5	14.0

Conductivité électrique de l'andésite

P(GPa)	1673	1873	2073
0	2.1	4.2	8.5
3	0.5	2.4	7.0
5	0.5	3.0	6.5
8	0.45	2.4	9.0

Conductivité électrique du Backstay (Mars)

P(GPa)	1673	1873	2073
0	3.4	6.0	13.5
3	1.2	6.0	13.5
5	1.2	4.0	11
8	0.7	4.0	13

Conductivité électrique de la komatite

P(GPa)	2273	2473	2673
0	44	54	78
3	42	56	78
5	42	58	78
8	42	58	78
12	40	58	78
16	38	62	78
20	34	62	78

Conductivité électrique de l'Irvine (Mars)

P(GPa)	1673	1873	2073
0	3.1	7.5	16
3	1.3	6	14
5	0.9	5.4	11
8	0.7	5.1	13

Conductivité électrique de la péri-dotite

P(GPa)	2273	2473	2673
0	56	71	90
3	56	75	97
5	50	72	97
8	50	72	90
12	48	72	90
16	38	66	90
20	35	62	88

Conductivité électrique du verre lunaire *black*

P(GPa)	1673	1873	2073
0	2.0	5.0	11.0
3	0.6	4.5	13.0
5	0.15	3.0	14.0
8	0.15	1.4	10.0

Conductivité électrique du verre lunaire *green*

P(GPa)	1673	1873	2073
0	4.7	11.5	22
3	2.9	9	19
5	1.5	8	18
8	0.8	7.8	17

Conductivité électrique du NVP (Mercure)

P(GPa)	1673	1873	2073
0	2.5	5.0	10
3	1.4	5.1	10.2
5	1.4	5.0	11
8	1.0	5.1	13

Conductivité électrique du verre lunaire *orange*

P(GPa)	1673	1873	2073
0	2.3	9.5	15
3	1.3	6.5	13.5
5	0.4	4.5	14.5
8	0.6	2.5	12

A.3 Diffusion des atomes du silicate

Les coefficients de diffusion suivants sont exprimés en 10^{-9} m²/s.

Diffusion dans le MORB

T(K)	P(GPa)	D _O	D _{Si}	D _{Ti}	D _{Al}	D _{FeII}	D _{FeIII}	D _{Mg}	D _{Ca}	D _{Na}	D _K
1673	0	1.0.10 ⁻²	2.0.10 ⁻³	5.1.10 ⁻³	2.2.10 ⁻²	2.2.10 ⁻²	5.0.10 ⁻²	9.5.10 ⁻²	7.0.10 ⁻²	1.0	0.45
	1	1.0.10 ⁻²	2.0.10 ⁻³	4.4.10 ⁻³	2.3.10 ⁻²	6.8.10 ⁻²	5.0.10 ⁻²	8.0.10 ⁻²	5.0.10 ⁻²	0.68	0.11
	3	7.0.10 ⁻³	2.0.10 ⁻³	2.5.10 ⁻³	1.6.10 ⁻²	3.3.10 ⁻²	2.7.10 ⁻²	4.9.10 ⁻²	3.0.10 ⁻²	0.2	8.2.10 ⁻²
1873	0	2.5.10 ⁻²	1.05.10 ⁻²	3.5.10 ⁻²	5.0.10 ⁻²	0.2	0.13	0.2	0.17	2.4	0.72
	3	2.9.10 ⁻²	1.35.10 ⁻²	2.5.10 ⁻²	4.6.10 ⁻²	0.13	0.125	0.18	0.12	0.75	0.25
	5	2.2.10 ⁻²	1.1.10 ⁻²	1.2.10 ⁻²	4.3.10 ⁻²	9.2.10 ⁻²	8.0.10 ⁻²	0.12	6.6.10 ⁻²	0.37	0.107
	8	2.7.10 ⁻²	1.30.10 ⁻²	1.30.10 ⁻²	3.4.10 ⁻²	7.5.10 ⁻²	6.0.10 ⁻²	8.0.10 ⁻²	4.7.10 ⁻²	0.20	6.0.10 ⁻²
2073	0	6.3.10 ⁻²	3.4.10 ⁻²	6.0.10 ⁻²	0.13	0.3	0.32	0.6	0.6	3.8	1.2
	1	8.0.10 ⁻²	4.4.10 ⁻²	9.0.10 ⁻²	0.13	0.41	0.42	0.58	0.58	2.8	0.6
	5	0.1	6.1.10 ⁻²	6.8.10 ⁻²	0.14	0.35	0.31	0.43	0.28	0.95	0.35
	12	0.11	6.9.10 ⁻²	4.8.10 ⁻²	0.13	0.18	0.17	0.24	0.11	0.30	0.10

Diffusion dans l'andésite

T(K)	P(GPa)	D _O	D _{Si}	D _{Ti}	D _{Al}	D _{FeII}	D _{FeIII}	D _{Mg}	D _{Ca}	D _{Na}	D _K
1673	0	2.0.10 ⁻³	7.5.10 ⁻⁴	4.0.10 ⁻³	3.8.10 ⁻³	4.0.10 ⁻²	5.9.10 ⁻³	7.0.10 ⁻²	1.0.10 ⁻¹	2.2	5.5.10 ⁻¹
	3	2.4.10 ⁻³	1.1.10 ⁻³	7.0.10 ⁻⁴	3.8.10 ⁻³	2.2.10 ⁻²	5.0.10 ⁻³	3.5.10 ⁻²	2.6.10 ⁻²	2.8.10 ⁻¹	6.0.10 ⁻²
	5	2.2.10 ⁻³	1.05.10 ⁻³	1.3.10 ⁻³	3.6.10 ⁻³	1.05.10 ⁻²	2.1.10 ⁻²	2.1.10 ⁻³	1.2.10 ⁻²	1.25.10 ⁻¹	2.0.10 ⁻²
	8	2.5.10 ⁻³	1.0.10 ⁻³	5.5.10 ⁻⁴	3.4.10 ⁻³	9.5.10 ⁻³	1.7.10 ⁻³	1.6.10 ⁻²	5.0.10 ⁻³	4.5.10 ⁻²	1.35.10 ⁻²
1873	0	1.05.10 ⁻²	4.7.10 ⁻³	1.5.10 ⁻²	2.0.10 ⁻²	1.4.10 ⁻¹	2.3.10 ⁻²	2.2.10 ⁻¹	2.8.10 ⁻¹	3.2	9.5.10 ⁻¹
	3	1.6.10 ⁻²	7.3.10 ⁻³	1.4.10 ⁻²	2.9.10 ⁻²	9.0.10 ⁻²	2.9.10 ⁻²	1.8.10 ⁻¹	1.3.10 ⁻¹	9.0.10 ⁻¹	2.1.10 ⁻¹
	5	1.4.10 ⁻²	7.0.10 ⁻³	7.5.10 ⁻³	2.1.10 ⁻²	7.0.10 ⁻²	2.3.10 ⁻²	1.35.10 ⁻¹	7.0.10 ⁻²	3.2.10 ⁻¹	1.3.10 ⁻¹
	8	1.7.10 ⁻²	9.4.10 ⁻³	6.5.10 ⁻³	2.5.10 ⁻²	5.5.10 ⁻²	1.7.10 ⁻³	1.0.10 ⁻¹	4.6.10 ⁻²	2.2.10 ⁻¹	7.5.10 ⁻²
2073	0	4.0.10 ⁻²	2.2.10 ⁻²	4.4.10 ⁻²	7.9.10 ⁻²	3.8.10 ⁻¹	6.0.10 ⁻²	5.9.10 ⁻¹	8.0.10 ⁻¹	4.7	2.2
	3	5.1.10 ⁻²	2.8.10 ⁻²	3.9.10 ⁻²	8.6.10 ⁻²	3.3.10 ⁻¹	9.0.10 ⁻²	4.6.10 ⁻¹	3.4.10 ⁻¹	1.6	6.2.10 ⁻¹
	5	5.8.10 ⁻²	3.2.10 ⁻²	3.7.10 ⁻²	8.8.10 ⁻²	2.6.10 ⁻¹	9.0.10 ⁻²	3.9.10 ⁻¹	2.2.10 ⁻¹	9.0.10 ⁻¹	3.6.10 ⁻¹
	8	6.7.10 ⁻²	3.9.10 ⁻²	3.1.10 ⁻²	9.8.10 ⁻²	1.7.10 ⁻¹	9.0.10 ⁻²	3.0.10 ⁻¹	1.6.10 ⁻¹	5.4.10 ⁻¹	2.0.10 ⁻¹

Diffusion dans l'Adirondack (Mars)

T(K)	P(GPa)	D _O	D _{Si}	D _{Ti}	D _{Al}	D _{FeII}	D _{FeIII}	D _{Mg}	D _{Ca}	D _{Na}	D _K
1673	0	9.5.10 ⁻³	4.2.10 ⁻³	3.3.10 ⁻³	1.4.10 ⁻²	0.0	6.9.10 ⁻²	1.1.10 ⁻¹	1.2.10 ⁻¹	1.0	2.0.10 ⁻¹
	3	6.0.10 ⁻³	3.1.10 ⁻³	2.2.10 ⁻³	1.0.10 ⁻²	0.0	2.6.10 ⁻²	4.7.10 ⁻²	3.0.10 ⁻²	1.9.10 ⁻¹	6.5.10 ⁻²
	5	6.0.10 ⁻³	3.1.10 ⁻³	1.7.10 ⁻³	8.9.10 ⁻³	0.0	2.1.10 ⁻²	3.2.10 ⁻²	1.5.10 ⁻²	1.1.10 ⁻¹	2.7.10 ⁻²
	8	3.3.10 ⁻³	3.1.10 ⁻³	7.5.10 ⁻⁴	4.2.10 ⁻³	0.0	8.2.10 ⁻³	1.3.10 ⁻²	5.6.10 ⁻³	3.0.10 ⁻²	3.0.10 ⁻³
1873	0	3.4.10 ⁻²	1.9.10 ⁻²	2.8.10 ⁻²	5.3.10 ⁻²	0.0	2.1.10 ⁻¹	3.3.10 ⁻¹	3.6.10 ⁻¹	2.0	0.7
	3	3.7.10 ⁻²	2.2.10 ⁻²	1.8.10 ⁻²	5.3.10 ⁻²	0.0	1.5.10 ⁻¹	2.1.10 ⁻¹	1.4.10 ⁻¹	5.8.10 ⁻¹	2.5.10 ⁻¹
	5	3.9.10 ⁻²	2.4.10 ⁻²	1.5.10 ⁻²	5.3.10 ⁻²	0.0	1.1.10 ⁻¹	1.8.10 ⁻¹	1.0.10 ⁻¹	3.7.10 ⁻¹	1.5.10 ⁻¹
	8	3.5.10 ⁻²	2.0.10 ⁻²	1.3.10 ⁻²	3.8.10 ⁻²	0.0	7.4.10 ⁻²	9.7.10 ⁻²	5.2.10 ⁻²	1.7.10 ⁻¹	9.1.10 ⁻²
2073	0	1.0.10 ⁻¹	6.1.10 ⁻²	7.7.10 ⁻²	1.6.10 ⁻¹	0.0	5.6.10 ⁻¹	7.9.10 ⁻¹	7.9.10 ⁻¹	3.4	1.4
	3	1.2.10 ⁻¹	7.5.10 ⁻²	8.0.10 ⁻²	1.6.10 ⁻¹	0.0	3.5.10 ⁻¹	5.2.10 ⁻¹	3.9.10 ⁻¹	1.2	7.0.10 ⁻¹
	5	1.2.10 ⁻¹	7.3.10 ⁻²	7.2.10 ⁻²	1.5.10 ⁻¹	0.0	3.2.10 ⁻¹	4.1.10 ⁻¹	2.9.10 ⁻¹	8.3.10 ⁻¹	3.8.10 ⁻¹
	8	1.35.10 ⁻¹	8.4.10 ⁻²	3.3.10 ⁻²	1.6.10 ⁻¹	0.0	2.5.10 ⁻¹	3.3.10 ⁻¹	2.0.10 ⁻¹	5.0.10 ⁻¹	2.8.10 ⁻¹

Diffusion dans le Backstay (Mars)

T(K)	P(GPa)	D _O	D _{Si}	D _{Ti}	D _{Al}	D _{FeII}	D _{FeIII}	D _{Mg}	D _{Ca}	D _{Na}	D _K
1673	0	5.1.10 ⁻³	2.4.10 ⁻³	5.7.10 ⁻³	9.5.10 ⁻³	0.0	5.7.10 ⁻²	9.4.10 ⁻²	1.0.10 ⁻¹	1.5	4.0.10 ⁻¹
	3	4.8.10 ⁻³	2.3.10 ⁻³	2.0.10 ⁻³	6.1.10 ⁻³	0.0	3.2.10 ⁻²	4.6.10 ⁻²	3.0.10 ⁻²	2.7.10 ⁻¹	6.5.10 ⁻²
	5	6.0.10 ⁻³	3.0.10 ⁻³	2.6.10 ⁻³	8.0.10 ⁻³	0.0	2.6.10 ⁻²	3.9.10 ⁻²	1.6.10 ⁻²	1.2.10 ⁻¹	4.8.10 ⁻²
	8	4.4.10 ⁻³	2.2.10 ⁻³	1.2.10 ⁻³	5.9.10 ⁻³	0.0	1.3.10 ⁻²	2.0.10 ⁻²	8.6.10 ⁻³	4.6.10 ⁻²	1.4.10 ⁻²
1873	0	2.1.10 ⁻²	1.1.10 ⁻²	1.7.10 ⁻²	3.8.10 ⁻²	0.0	1.8.10 ⁻¹	2.8.10 ⁻¹	3.25.10 ⁻¹	2.45	4.0.10 ⁻¹
	3	3.4.10 ⁻²	2.0.10 ⁻²	2.0.10 ⁻²	5.4.10 ⁻²	0.0	1.7.10 ⁻¹	2.3.10 ⁻¹	1.7.10 ⁻¹	8.6.10 ⁻¹	3.5.10 ⁻¹
	5	3.0.10 ⁻²	1.7.10 ⁻²	1.45.10 ⁻²	4.2.10 ⁻²	0.0	1.1.10 ⁻¹	1.5.10 ⁻¹	9.2.10 ⁻²	4.4.10 ⁻¹	1.8.10 ⁻¹
	8	3.6.10 ⁻²	2.0.10 ⁻²	1.2.10 ⁻²	4.5.10 ⁻²	0.0	8.5.10 ⁻²	1.2.10 ⁻¹	6.2.10 ⁻²	2.45.10 ⁻¹	1.0.10 ⁻¹
2073	0	6.9.10 ⁻²	4.25.10 ⁻²	6.9.10 ⁻²	1.1.10 ⁻¹	0.0	5.0.10 ⁻¹	6.5.10 ⁻¹	7.5.10 ⁻¹	4.0	2.0
	3	9.2.10 ⁻²	5.5.10 ⁻²	5.3.10 ⁻²	1.45.10 ⁻¹	0.0	4.0.10 ⁻¹	5.1.10 ⁻¹	3.8.10 ⁻¹	1.6	7.0.10 ⁻¹
	5	1.05.10 ⁻¹	6.1.10 ⁻²	5.3.10 ⁻²	1.4.10 ⁻¹	0.0	3.3.10 ⁻¹	4.5.10 ⁻¹	3.0.10 ⁻¹	1.0	4.7.10 ⁻¹
	8	1.15.10 ⁻¹	7.2.10 ⁻²	5.3.10 ⁻²	1.5.10 ⁻¹	0.0	2.7.10 ⁻¹	3.6.10 ⁻¹	2.0.10 ⁻¹	5.9.10 ⁻¹	3.1.10 ⁻¹

Diffusion dans l'Irvine (Mars)

T(K)	P(GPa)	D _O	D _{Si}	D _{Ti}	D _{Al}	D _{FeII}	D _{FeIII}	D _{Mg}	D _{Ca}	D _{Na}	D _K
1673	0	9.7.10 ⁻³	4.9.10 ⁻³	7.5.10 ⁻³	1.4.10 ⁻²	0.0	7.8.10 ⁻²	1.1.10 ⁻¹	1.05.10 ⁻¹	1.2	3.8.10 ⁻¹
	3	5.9.10 ⁻³	3.3.10 ⁻³	2.9.10 ⁻³	8.5.10 ⁻³	0.0	3.0.10 ⁻²	4.0.10 ⁻²	2.7.10 ⁻²	2.2.10 ⁻¹	8.5.10 ⁻²
	5	4.2.10 ⁻³	2.2.10 ⁻³	1.4.10 ⁻³	6.6.10 ⁻³	0.0	1.7.10 ⁻²	2.5.10 ⁻²	1.3.10 ⁻²	9.0.10 ⁻²	2.0.10 ⁻²
	8	3.1.10 ⁻³	1.6.10 ⁻³	8.0.10 ⁻⁴	4.5.10 ⁻³	0.0	9.0.10 ⁻³	1.3.10 ⁻²	6.0.10 ⁻³	3.0.10 ⁻²	1.3.10 ⁻²
1873	0	3.1.10 ⁻²	1.6.10 ⁻²	2.2.10 ⁻²	4.9.10 ⁻²	0.0	2.0.10 ⁻¹	3.0.10 ⁻¹	2.8.10 ⁻¹	2.1	8.0.10 ⁻¹
	3	3.1.10 ⁻²	1.9.10 ⁻²	1.9.10 ⁻²	4.9.10 ⁻²	0.0	1.4.10 ⁻¹	2.2.10 ⁻¹	1.3.10 ⁻¹	6.8.10 ⁻¹	2.7.10 ⁻¹
	5	3.2.10 ⁻²	1.9.10 ⁻²	1.3.10 ⁻²	4.0.10 ⁻²	0.0	9.4.10 ⁻²	1.5.10 ⁻¹	8.5.10 ⁻²	3.5.10 ⁻¹	1.4.10 ⁻¹
	8	3.6.10 ⁻²	2.05.10 ⁻²	1.3.10 ⁻²	4.4.10 ⁻²	0.0	8.0.10 ⁻²	1.15.10 ⁻¹	5.5.10 ⁻²	2.1.10 ⁻¹	1.0.10 ⁻¹
2073	0	1.0.10 ⁻¹	6.0.10 ⁻²	7.0.10 ⁻²	1.75.10 ⁻¹	0.0	5.6.10 ⁻¹	7.7.10 ⁻¹	8.0.10 ⁻¹	3.6	1.6
	3	1.0.10 ⁻¹	6.0.10 ⁻²	6.5.10 ⁻²	1.5.10 ⁻¹	0.0	3.8.10 ⁻¹	4.8.10 ⁻¹	4.8.10 ⁻¹	1.4	6.1.10 ⁻¹
	5	1.15.10 ⁻¹	7.1.10 ⁻²	6.0.10 ⁻²	1.5.10 ⁻¹	0.0	3.1.10 ⁻¹	4.2.10 ⁻¹	2.8.10 ⁻¹	9.4.10 ⁻¹	4.2.10 ⁻¹
	8	1.1.10 ⁻¹	6.9.10 ⁻²	5.4.10 ⁻²	1.35.10 ⁻¹	0.0	2.25.10 ⁻¹	2.9.10 ⁻¹	1.75.10 ⁻¹	5.1.10 ⁻¹	2.2.10 ⁻¹

Diffusion dans le verre lunaire *black*

T(K)	P(GPa)	D _O	D _{Si}	D _{Ti}	D _{Al}	D _{FeII}	D _{FeIII}	D _{Mg}	D _{Ca}	D _{Na}	D _K
1673	0	4.5.10 ⁻³	2.1.10 ⁻³	1.7.10 ⁻³	6.5.10 ⁻³	0.0	3.55.10 ⁻²	6.50.10 ⁻²	3.4.10 ⁻²	2.8.10 ⁻¹	6.6.10 ⁻²
	3	2.0.10 ⁻³	1.05.10 ⁻³	0.7.10 ⁻³	3.5.10 ⁻³	0.0	1.25.10 ⁻²	1.85.10 ⁻²	5.0.10 ⁻³	5.7.10 ⁻²	1.15.10 ⁻²
	5	1.0.10 ⁻³	0.8.10 ⁻³	0.23.10 ⁻³	1.4.10 ⁻³	0.0	6.2.10 ⁻³	0.95.10 ⁻²	3.3.10 ⁻³	1.6.10 ⁻²	5.0.10 ⁻⁴
	8	1.0.10 ⁻³	0.6.10 ⁻³	0.27.10 ⁻³	2.1.10 ⁻³	0.0	3.4.10 ⁻³	0.58.10 ⁻²	1.2.10 ⁻³	1.0.10 ⁻³	6.0.10 ⁻⁴
1873	0	2.4.10 ⁻²	1.3.10 ⁻²	1.35.10 ⁻²	4.1.10 ⁻²	0.0	0.14	0.21	0.135	0.80	0.28
	3	1.8.10 ⁻²	1.05.10 ⁻²	8.5.10 ⁻³	4.1.10 ⁻²	0.0	8.10 ⁻²	0.13	5.5.10 ⁻²	0.21	0.115
	5	1.1.10 ⁻²	6.5.10 ⁻³	3.8.10 ⁻³	1.8.10 ⁻²	0.0	4.5.10 ⁻²	6.5.10 ⁻²	2.3.10 ⁻²	0.14	4.2.10 ⁻²
	8	8.0.10 ⁻³	4.6.10 ⁻³	2.4.10 ⁻³	1.3.10 ⁻²	0.0	2.0.10 ⁻²	3.5.10 ⁻²	9.5.10 ⁻³	5.8.10 ⁻²	1.0.10 ⁻²
2073	0	0.105	6.5.10 ⁻²	7.5.10 ⁻²	0.19	0.0	0.46	0.67	0.45	1.5	0.7
	3	8.0.10 ⁻²	4.9.10 ⁻²	4.7.10 ⁻²	0.13	0.0	0.26	0.38	0.21	0.55	0.28
	5	7.0.10 ⁻²	4.5.10 ⁻²	3.5.10 ⁻²	0.12	0.0	0.19	0.27	0.13	0.28	0.16
	8	5.2.10 ⁻²	3.5.10 ⁻²	2.3.10 ⁻²	8.0.10 ⁻²	0.0	0.12	0.17	7.0.10 ⁻²	0.19	0.09

Diffusion dans le verre lunaire *green*

T(K)	P(GPa)	D_O	D_{Si}	D_{Ti}	D_{Al}	D_{FeII}	D_{FeIII}	D_{Mg}	D_{Ca}	D_{Na}	D_K
1673	0	$1.65.10^{-2}$	$8.5.10^{-3}$	$8.0.10^{-3}$	$2.6.10^{-2}$	0.0	$1.05.10^{-1}$	$1.65.10^{-1}$	$1.5.10^{-1}$	0.0	0.0
	3	$1.05.10^{-2}$	$5.4.10^{-3}$	$3.0.10^{-3}$	$1.7.10^{-2}$	0.0	$4.5.10^{-2}$	$7.0.10^{-2}$	$3.7.10^{-2}$	0.0	0.0
	5	$7.0.10^{-3}$	$3.8.10^{-3}$	$1.8.10^{-3}$	$1.05.10^{-2}$	0.0	$2.4.10^{-2}$	$3.9.10^{-2}$	$1.65.10^{-2}$	0.0	0.0
	8	$4.2.10^{-3}$	$2.15.10^{-3}$	$1.2.10^{-3}$	$6.1.10^{-3}$	0.0	$8.5.10^{-3}$	$1.5.10^{-2}$	$5.0.10^{-3}$	0.0	0.0
1873	0	$5.7.10^{-2}$	$3.2.10^{-2}$	$4.9.10^{-2}$	$8.9.10^{-2}$	0.0	$3.2.10^{-1}$	$4.6.10^{-1}$	$4.3.10^{-1}$	0.0	0.0
	3	$4.8.10^{-2}$	$2.8.10^{-2}$	$2.65.10^{-2}$	$7.1.10^{-2}$	0.0	$1.75.10^{-1}$	$2.5.10^{-1}$	$1.5.10^{-1}$	0.0	0.0
	5	$4.8.10^{-2}$	$2.8.10^{-2}$	$2.0.10^{-2}$	$6.5.10^{-2}$	0.0	$1.3.10^{-1}$	$1.9.10^{-1}$	$1.05.10^{-1}$	0.0	0.0
	8	$4.8.10^{-2}$	$2.9.10^{-2}$	$2.0.10^{-2}$	$6.0.10^{-2}$	0.0	$9.4.10^{-2}$	$1.35.10^{-1}$	$6.8.10^{-2}$	0.0	0.0
2073	0	$1.4.10^{-1}$	$8.9.10^{-2}$	$1.2.10^{-1}$	$2.2.10^{-1}$	0.0	$6.5.10^{-1}$	$9.5.10^{-1}$	$9.0.10^{-1}$	0.0	0.0
	3	$1.45.10^{-1}$	$9.1.10^{-2}$	$8.4.10^{-2}$	$2.05.10^{-1}$	0.0	$4.5.10^{-1}$	$6.2.10^{-1}$	$4.3.10^{-1}$	0.0	0.0
	5	$1.45.10^{-1}$	$9.1.10^{-2}$	$7.4.10^{-2}$	$1.8.10^{-1}$	0.0	$3.6.10^{-1}$	$4.9.10^{-1}$	$3.1.10^{-1}$	0.0	0.0
	8	$1.50.10^{-1}$	$9.1.10^{-2}$	$7.1.10^{-2}$	$1.8.10^{-1}$	0.0	$2.75.10^{-1}$	$3.6.10^{-1}$	$2.1.10^{-1}$	0.0	0.0

Diffusion dans le verre lunaire *orange*

T(K)	P(GPa)	D_O	D_{Si}	D_{Ti}	D_{Al}	D_{FeII}	D_{FeIII}	D_{Mg}	D_{Ca}	D_{Na}	D_K
1673	0	$6.6.10^{-3}$	$4.1.10^{-3}$	$1.6.10^{-3}$	$1.25.10^{-2}$	0.0	$4.1.10^{-2}$	$9.0.10^{-2}$	$4.9.10^{-2}$	$7.0.10^{-1}$	0.0
	3	$3.75.10^{-3}$	$2.1.10^{-3}$	$0.52.10^{-3}$	$1.00.10^{-2}$	0.0	$1.9.10^{-2}$	$3.4.10^{-2}$	$1.55.10^{-2}$	$1.5.10^{-1}$	0.0
	5	$2.3.10^{-3}$	$1.3.10^{-3}$	$0.33.10^{-3}$	$6.00.10^{-3}$	0.0	$0.9.10^{-2}$	$2.05.10^{-2}$	$0.60.10^{-2}$	$6.5.10^{-2}$	0.0
	8	$1.8.10^{-3}$	$1.0.10^{-3}$	$0.18.10^{-3}$	$3.00.10^{-3}$	0.0	$0.55.10^{-2}$	$0.95.10^{-2}$	$0.31.10^{-2}$	$2.0.10^{-2}$	0.0
1873	0	$4.1.10^{-2}$	$2.8.10^{-2}$	$1.4.10^{-2}$	$8.5.10^{-2}$	0.0	$1.9.10^{-1}$	$3.7.10^{-1}$	$2.8.10^{-1}$	2.50	0.0
	3	$2.4.10^{-2}$	$1.60.10^{-2}$	$6.9.10^{-3}$	$5.3.10^{-2}$	0.0	$0.87.10^{-1}$	$1.6.10^{-1}$	$8.0.10^{-2}$	0.50	0.0
	5	$2.0.10^{-2}$	$1.30.10^{-2}$	$4.0.10^{-3}$	$4.0.10^{-2}$	0.0	$0.60.10^{-1}$	$1.1.10^{-1}$	$4.6.10^{-2}$	0.35	0.0
	8	$1.45.10^{-2}$	$1.00.10^{-2}$	$2.65.10^{-3}$	$2.35.10^{-2}$	0.0	$3.1.10^{-2}$	$5.6.10^{-2}$	$1.9.10^{-2}$	0.13	0.0
2073	0	$1.4.10^{-1}$	$9.2.10^{-2}$	$5.3.10^{-2}$	$2.7.10^{-1}$	0.0	$4.2.10^{-1}$	$8.5.10^{-1}$	$6.7.10^{-1}$	4.1	0.0
	3	$1.05.10^{-1}$	$7.0.10^{-2}$	$3.3.10^{-2}$	$2.0.10^{-1}$	0.0	$2.9.10^{-1}$	$1.6.10^{-1}$	$2.7.10^{-1}$	1.5	0.0
	5	$1.05.10^{-1}$	$7.1.10^{-2}$	$2.8.10^{-2}$	$1.7.10^{-1}$	0.0	$2.5.10^{-1}$	$4.0.10^{-1}$	$2.1.10^{-1}$	1.05	0.0
	8	$0.85.10^{-1}$	$6.5.10^{-2}$	$2.1.10^{-2}$	$1.6.10^{-1}$	0.0	$1.65.10^{-1}$	$2.5.10^{-1}$	$1.15.10^{-1}$	0.55	0.0

Diffusion dans la péridotite

T(K)	P(GPa)	D_O	D_{Si}	D_{Ti}	D_{Al}	D_{FeII}	D_{FeIII}	D_{Mg}	D_{Ca}	D_{Na}	D_K
	0	0.38	0.25	0.08	0.16	0.0	1.8	6.8	1.15	0.0	0.0
	3	0.37	0.24	0.075	0.14	0.0	1.3	4.5	0.65	0.0	0.0
	5	0.37	0.24	0.06	0.14	0.0	1.1	3.9	0.50	0.0	0.0
2273	8	0.37	0.24	0.055	0.12	0.0	0.85	2.8	0.35	0.0	0.0
	12	0.37	0.24	0.042	0.105	0.0	0.62	2.2	0.25	0.0	0.0
	16	0.3	0.19	0.03	0.08	0.0	0.47	1.55	0.16	0.0	0.0
	20	0.22	0.14	0.028	0.06	0.0	0.30	1.05	0.10	0.0	0.0
	0	0.68	0.45	0.14	0.25	0.0	2.8	10.0	1.8	0.0	0.0
	3	0.63	0.41	0.12	0.21	0.0	2.0	7.2	1.1	0.0	0.0
	5	0.63	0.40	0.10	0.21	0.0	1.7	5.6	0.8	0.0	0.0
2473	8	0.68	0.45	0.10	0.21	0.0	1.5	5.0	0.65	0.0	0.0
	12	0.58	0.38	0.07	0.17	0.0	1.0	3.5	0.40	0.0	0.0
	16	0.58	0.37	0.07	0.155	0.0	0.85	3.0	0.32	0.0	0.0
	20	0.45	0.30	0.05	0.115	0.0	0.61	2.0	0.21	0.0	0.0
	0	1.1	0.80	0.25	0.40	0.0	4.0	15	2.6	0.0	0.0
	3	1.1	0.70	0.20	0.40	0.0	3.1	11.0	1.6	0.0	0.0
	5	1.0	0.69	0.18	0.33	0.0	2.7	9.0	1.2	0.0	0.0
2673	8	1.0	0.68	0.15	0.32	0.0	2.1	7.4	0.9	0.0	0.0
	12	1.0	0.68	0.15	0.31	0.0	1.8	6.0	0.69	0.0	0.0
	16	0.9	0.60	0.12	0.26	0.0	1.4	4.8	0.55	0.0	0.0
	20	0.8	0.52	0.11	0.21	0.0	1.1	3.9	0.42	0.0	0.0

Diffusion dans la komatite

T(K)	P(GPa)	D_O	D_{Si}	D_{Ti}	D_{Al}	D_{FeII}	D_{FeIII}	D_{Mg}	D_{Ca}	D_{Na}	D_K
	0	0.38	0.25	0.08	0.16	0.0	1.8	6.8	1.15	0.0	0.0
	3	0.37	0.24	0.075	0.14	0.0	1.3	4.5	0.65	0.0	0.0
	5	0.37	0.24	0.06	0.14	0.0	1.1	3.9	0.50	0.0	0.0
2273	8	0.37	0.24	0.055	0.12	0.0	0.85	2.8	0.35	0.0	0.0
	12	0.37	0.24	0.042	0.105	0.0	0.62	2.2	0.25	0.0	0.0
	16	0.3	0.19	0.03	0.08	0.0	0.47	1.55	0.16	0.0	0.0
	20	0.22	0.14	0.028	0.06	0.0	0.30	1.05	0.10	0.0	0.0
	0	0.68	0.45	0.14	0.25	0.0	2.8	10.0	1.8	0.0	0.0
	3	0.63	0.41	0.12	0.21	0.0	2.0	7.2	1.1	0.0	0.0
	5	0.63	0.40	0.10	0.21	0.0	1.7	5.6	0.8	0.0	0.0
2473	8	0.68	0.45	0.10	0.21	0.0	1.5	5.0	0.65	0.0	0.0
	12	0.58	0.38	0.07	0.17	0.0	1.0	3.5	0.40	0.0	0.0
	16	0.58	0.37	0.07	0.155	0.0	0.85	3.0	0.32	0.0	0.0
	20	0.45	0.30	0.05	0.115	0.0	0.61	2.0	0.21	0.0	0.0
	0	1.1	0.80	0.25	0.40	0.0	4.0	15	2.6	0.0	0.0
	3	1.1	0.70	0.20	0.40	0.0	3.1	11.0	1.6	0.0	0.0
	5	1.0	0.69	0.18	0.33	0.0	2.7	9.0	1.2	0.0	0.0
2673	8	1.0	0.68	0.15	0.32	0.0	2.1	7.4	0.9	0.0	0.0
	12	1.0	0.68	0.15	0.31	0.0	1.8	6.0	0.69	0.0	0.0
	16	0.9	0.60	0.12	0.26	0.0	1.4	4.8	0.55	0.0	0.0
	20	0.8	0.52	0.11	0.21	0.0	1.1	3.9	0.42	0.0	0.0

Diffusion dans le basalte NVP (Mercure)

T(K)	P(GPa)	D _O	D _{Si}	D _{Ti}	D _{Al}	D _{FeII}	D _{FeIII}	D _{Mg}	D _{Ca}	D _{Na}	D _K
1673	0	5.0.10 ⁻³	2.3.10 ⁻³	3.0.10 ⁻³	1.1.10 ⁻²	0.0	3.1.10 ⁻²	0.25	4.7.10 ⁻²	0.11	0.0
	3	3.9.10 ⁻³	2.1.10 ⁻³	2.1.10 ⁻³	7.0.10 ⁻³	0.0	1.5.10 ⁻²	0.13	1.5.10 ⁻²	2.5.10 ⁻²	0.0
	5	5.5.10 ⁻³	2.8.10 ⁻³	1.7.10 ⁻³	9.0.10 ⁻³	0.0	1.6.10 ⁻²	1.05.10 ⁻¹	1.0.10 ⁻²	9.0.10 ⁻³	0.0
	8	4.1.10 ⁻³	2.1.10 ⁻³	6.0.10 ⁻⁴	6.5.10 ⁻³	0.0	8.0.10 ⁻³	5.6.10 ⁻²	2.5.10 ⁻²	4.2.10 ⁻³	0.0
1873	0	1.8.10 ⁻²	9.5.10 ⁻³	1.2.10 ⁻²	3.9.10 ⁻²	0.0	1.0.10 ⁻¹	0.70	0.14	0.25	0.0
	3	2.2.10 ⁻²	1.2.10 ⁻²	1.0.10 ⁻²	3.5.10 ⁻²	0.0	7.0.10 ⁻²	0.45	6.0.10 ⁻²	7.0.10 ⁻²	0.0
	5	2.2.10 ⁻²	1.3.10 ⁻²	6.5.10 ⁻³	3.5.10 ⁻²	0.0	4.5.10 ⁻²	0.33	3.8.10 ⁻²	3.5.10 ⁻²	0.0
	8	3.0.10 ⁻²	1.8.10 ⁻²	8.0.10 ⁻³	4.2.10 ⁻²	0.0	4.3.10 ⁻²	0.28	2.5.10 ⁻²	2.15.10 ⁻²	0.0
2073	0	6.0.10 ⁻²	3.5.10 ⁻²	4.0.10 ⁻²	0.1	0.0	0.18	1.5	0.35	0.35	0.0
	3	7.5.10 ⁻²	4.6.10 ⁻²	3.1.10 ⁻²	0.12	0.0	0.18	1.1	0.17	0.13	0.0
	5	8.5.10 ⁻²	5.5.10 ⁻²	3.1.10 ⁻²	0.13	0.0	0.15	1.0	0.12	8.5.10 ⁻²	0.0
	8	0.105	6.5.10 ⁻²	3.5.10 ⁻²	0.15	0.0	0.13	0.84	8.0.10 ⁻²	5.4.10 ⁻²	0.0

Annexe B

Propriétés des silicates hydratés

B.1 Équation d'état

Pour le MORB, l'andésite et la péridotite, l'équation d'état a été ajustée en contraignant la valeur de K' à celle du liquide sec à la même température. Comme nous n'avons pas cette équation d'état pour la rhyolite et la kimberlite sèches, l'ajustement est sous-contraint pour ces deux compositions et doit être pris avec précaution quant aux valeurs de K_{T_0} et K' obtenues.

Composition	w_{H_2O}	T_0 (K)	n_{ref}^0 (g.cm ⁻³)	K_{T_0} (GPa)	K'
MORB	1wt%	1673	20.8	2.60	5.2
	4wt%	1673	18.5	2.45	5.2
	8wt%	1673	15.7	2.26	5.2
andésite	1wt%	1673	17.4	2.45	5.8
	4wt%	1673	14.3	2.31	5.8
	8wt%	1673	12.0	2.12	5.8
péridotite	1wt%	2273	17.2	2.58	5.8
	4wt%	2273	14.2	2.39	5.8
	8wt%	2273	10.8	2.16	5.8
kimberlite	1wt%	1673	32.9	3.08	4.7
	4wt%	1673	28.6	2.92	5.2
	8wt%	1673	21.6	2.70	5.94
rhyolite	1wt%	2273	6.8	1.96	9.1
	4wt%	2273	8.0	1.85	6.8
	8wt%	2273	5.7	1.68	7.1

B.2 Viscosité

Viscosité du MORB hydraté

w_{H_2O}	T(K)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
	1673	2.42	221	11	0.84
1wt%	1873	0.36	34	11	0.88
	2073	0.13	14	9	0.76
4wt%	1673	1.00	128	7.8	0.81
	1873	0.27	40	7	0.79
	2073	0.10	20	5	0.64
8wt%	1673	0.41	120	3	0.68
	1873	0.12	28	4	0.72
	2073	0.049	12	4	0.71

Viscosité de l'andésite hydratée

w_{H_2O}	T(K)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
	1673	10.9	835	13	0.90
1wt%	1873	2.30	337	7	0.75
	2073	0.48	102	5	0.59
4wt%	1673	3.53	361	10	0.99
	1873	0.97	150	6	0.79
	2073	0.21	32	7	0.74
8wt%	1673	1.32	259	5	0.84
	1873	0.38	86	4	0.75
	2073	0.081	20	4	0.70

Viscosité de la péridotite hydratée

w_{H_2O}	T(K)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
	1673	0.33	39	8	0.69
1wt%	1873	0.062	4	16	0.76
	2073	0.038	4	10	0.53
	2273	0.018	1.3	14	0.56
4wt%	1673	0.15	40	3.8	0.50
	1873	0.047	5	9	0.64
	2073	0.022	2.2	10	0.53
	2273	0.014	0.93	15	0.57
8wt%	1673	0.070	20	3.5	0.46
	1873	0.022	3	7	0.57
	2073	0.014	2	7	0.44
	2273	0.011	2	6	0.30

Viscosité de la kimberlite hydratée

w_{H_2O}	T(K)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
	1673	0.16	13	12	0.68
1wt%	1873	0.049	5	10	0.45
	2073	0.020	1	2	0.65
4wt%	1673	0.065	5	13	0.69
	1873	0.024	2	12	0.60
	2073	0.014	1	14	0.51
8wt%	1673	0.028	3	9	0.55
	1873	0.013	1	13	0.52
	2073	0.0083	0.4	20	0.50

Viscosité de la rhyolite hydratée

w_{H_2O}	T(K)	η (Pa.s)	τ (ps)	G(GPa)	α
	1873				
1wt%	2073	14.0	860	16	0.99
	2273	2.05	176	12	0.85
4wt%	1873				
	2073	6.27	536	12	0.95
	2273	1.64	199	8.2	0.79
8wt%	1873	14.2	1459	10	0.998
	2073	1.70	218	8	0.97
	2273	0.40	58	7	0.96

B.3 Conductivité électrique

Les conductivités électriques suivantes, exprimées en S/m, ont été calculés à la pression de 5kbar.

Conductivité électrique du MORB hydraté

T(K)	1wt%	4wt%	8wt%
1673	3.62		7.59
1873	7.30	10.1	10.3
2073	13.6	17.5	11.5

Conductivité électrique de la péridotite hydratée

T(K)	1wt%	4wt%	8wt%
1673	11.7	15.1	
1873	28.3	27.3	22.1
2073	40.8	49.0	39.7
2273	61.2	62.8	48.2

Conductivité électrique de l'andésite hydratée

T(K)	1wt%	4wt%	8wt%
1673		3.45	
1873	3.59	5.99	8.50
2073	7.37	10.6	17.1

Conductivité électrique de la kimberlite hydratée

T(K)	1wt%	4wt%	8wt%
1673	6.41	11.5	18.4
1873	21.1	20.0	33.0
2073	38.0	50.0	52.5

Conductivité électrique de la rhyolite hydratée

T(K)	1wt%	4wt%	8wt%
1873			
2073	4.92		5.02
2273	5.87	6.50	8.15

B.4 Diffusion des atomes dans les silicates hydratés

Les coefficients de diffusion suivants, exprimés en 10^{-9} m²/s, ont été calculés à la pression de 5kbar.

Diffusion dans le MORB hydraté

w_{H_2O}	T(K)	D_O	D_{Si}	D_{Ti}	D_{Al}	D_{FeII}	D_{FeIII}	D_{Mg}	D_{Ca}	D_{Na}	D_K	D_H
	1673	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$	$7.1 \cdot 10^{-2}$	0.102	0.125	0.133		$3.1 \cdot 10^{-2}$
1wt%	1873	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$1.68 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$4.9 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-2}$	0.234	0.387	0.353	2.3	0.93	0.110
	2073	0.101	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$9.1 \cdot 10^{-2}$	0.151	0.169	0.603	0.799	0.889	3.36	1.59	0.332
	1673	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$2.16 \cdot 10^{-2}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$	0.101	0.202	0.254	2.22	0.75	0.108
4wt%	1873	$7.2 \cdot 10^{-2}$	$2.29 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$	0.421	0.507	0.603	3.7	2.09	3.3
	2073	0.168	$6.8 \cdot 10^{-2}$	0.128	0.179	0.179	0.815	1.17	1.11	5.9	2.9	0.660
	1673	$9.2 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$	$1.80 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$	0.292	0.443	0.541	3.6	1.38	0.403
8wt%	1873	0.210	$5.7 \cdot 10^{-2}$		0.104	0.128	0.599	0.905	1.12	5.7	3.2	0.87
	2073	0.418	0.125	0.213	0.309	0.227	1.23	1.54	1.88	7.7	6.5	1.62

Diffusion dans l'andésite hydratée

w_{H_2O}	T(K)	D_O	D_{Si}	D_{Ti}	D_{Al}	D_{FeII}	D_{FeIII}	D_{Mg}	D_{Ca}	D_{Na}	D_K	D_H
	1673											
1wt%	1873											
	2073											
	1673	$1.09 \cdot 10^{-2}$	$2.06 \cdot 10^{-3}$		$7.9 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	0.104	0.133	0.254	2.07	0.991	$7.5 \cdot 10^{-2}$
4wt%	1873	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	0.318	0.443	0.491	4.0	1.81	0.233
	2073	0.102	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$	0.122	0.120	0.585	0.975	1.11	6.0	3.2	0.528
	1673	$6.8 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-2}$	$1.68 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-2}$	0.209	0.298	0.48	4.2	2.35	0.367
8wt%	1873	0.144	$1.98 \cdot 10^{-2}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-2}$		0.396	0.824	0.802	6.5	3.7	0.717
	2073	0.306	$7.0 \cdot 10^{-2}$	0.139	0.212	0.177	1.09	1.53	1.77	5.8	5.7	1.41

Diffusion dans la péridotite hydratée

w_{H_2O}	T(K)	D_O	D_{Si}	D_{Ti}	D_{Al}	$D_{Fe^{II}}$	$D_{Fe^{III}}$	D_{Mg}	D_{Ca}	D_{Na}	D_K	D_H
1wt%	1673	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$1.98 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	0.138	0.239	0.175	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
	1873	0.137	$8.3 \cdot 10^{-2}$	0.161	0.50	0.710	0.644	0.298	0.298	0.298	0.298	0.298
	2073	0.321	0.187	0.395	0.955	1.40	0.948	0.878	0.878	0.878	0.878	0.878
	2273	0.623	0.409	0.789	1.52	2.32	1.99	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
4wt%	1673	$8.8 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$	0.27	0.433	0.415	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
	1873	0.252	0.124	0.213	0.721	0.994	0.88	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77
	2073	0.503	0.252	0.532	1.11	1.85	1.51	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
	2273	0.908	0.516	0.932	2.11	2.92	2.67	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85
8wt%	1673	0.503	0.173	0.323	1.05	1.50	1.54	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
	1873	0.940	0.386	0.720	1.74	2.51	2.05	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49
	2073	1.51	0.723	1.23	2.80	3.8	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
	2273	1.51	0.723	1.23	2.80	3.8	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9

Diffusion dans la kimberlite hydratée

w_{H_2O}	T(K)	D_O	D_{Si}	D_{Ti}	D_{Al}	$D_{Fe^{II}}$	$D_{Fe^{III}}$	D_{Mg}	D_{Ca}	D_{Na}	D_K	D_H
1wt%	1673	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	0.587	0.152	0.114	0.491	0.296	0.155	0.155
	1873	0.212	0.127	$9.18 \cdot 10^{-2}$	0.202	0.374	0.492	0.410	1.39	0.884	0.472	0.472
	2073	0.485	0.310	0.232	0.462	0.787	1.06	0.901	2.54	1.91	1.00	1.00
4wt%	1673	0.134	$7.4 \cdot 10^{-2}$	$4.7 \cdot 10^{-2}$	0.117	0.223	0.311	0.267	0.97	0.630	0.336	0.336
	1873	0.388	0.230	0.143	0.297	0.577	0.826	0.714	2.18	1.51	0.791	0.791
	2073	0.765	0.465	0.392	0.640	1.17	1.57	1.39	3.9	2.72	1.67	1.67
8wt%	1673	0.361	0.173	0.110	0.201	0.422	1.31	0.737	1.31	0.737	1.31	0.737
	1873	0.774	0.40	0.285	0.494	0.92	1.38	1.24	3.4	2.39	1.57	1.57
	2073	1.34	0.74	0.62	0.825	1.80	2.27	2.14	5.7	4.3	2.70	2.70

Diffusion dans la rhyolite hydratée

w_{H_2O}	T(K)	D_O	D_{Si}	D_{Ti}	D_{Al}	D_{FeII}	D_{FeIII}	D_{Mg}	D_{Ca}	D_{Na}	D_K	D_H
	1873											
1wt%	2073	$2.61.10^{-3}$	$1.44.10^{-3}$		$5.7.10^{-3}$					6.2		$3.8.10^{-2}$
	2273	$1.21.10^{-2}$	$5.6.10^{-3}$		$2.61.10^{-2}$					7.9		0.169
	1873											
4wt%	2073											
	2273											
	1873											
8wt%	2073	0.130	$7.4.10^{-3}$		$3.5.10^{-2}$					10.0		0.869
	2273	0.254	$2.24.10^{-2}$		0.111					12.8		1.59

B.5 Diffusion des espèces protonées dans les silicates

Les coefficients de diffusion suivants, exprimés en $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, ont été calculés à la pression de 5kbar.

Diffusion dans le MORB

w_{H_2O}	T(K)	$D_{O^{2-}}$	D_{OH^-}	D_{H_2O}	$D_{H_3O^+}$
1wt%	1673	$6.1 \cdot 10^{-3}$			
	1873	$2.24 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-2}$	0.206	
	2073	$7.5 \cdot 10^{-2}$	0.243	0.495	
4wt%	1673	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$	0.18	0.31
	1873	$3.3 \cdot 10^{-2}$		0.552	0.80
	2073	$9.0 \cdot 10^{-2}$	0.393	1.06	1.02
8wt%	1673	$1.47 \cdot 10^{-2}$	0.105	0.85	0.815
	1873	$5.0 \cdot 10^{-2}$		1.52	
	2073	0.129	0.596	2.87	3.1

Diffusion dans l'andésite

w_{H_2O}	T(K)	$D_{O^{2-}}$	D_{OH^-}	D_{H_2O}	$D_{H_3O^+}$
1wt%	1673				
	1873				
	2073				
4wt%	1673				
	1873	$1.44 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	0.50	
	2073	$4.3 \cdot 10^{-2}$	0.199	1.07	1.14
8wt%	1673				
	1873				
	2073				

Diffusion dans la péridotite

w_{H_2O}	T(K)	$D_{O^{2-}}$	D_{OH^-}	D_{H_2O}	$D_{H_3O^+}$
1wt%	1673	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$9.4 \cdot 10^{-2}$	0.184	
	1873	0.118	0.309	0.361	
	2073	0.265	0.702	0.970	
	2273				
4wt%	1673	$5.2 \cdot 10^{-2}$	0.206	0.412	
	1873	0.158	0.531	0.965	1.17
	2073	0.324		1.71	2.12
	2273		1.75	2.85	
8wt%	1673				
	1873	0.199	0.862	1.72	2.20
	2073	0.440	1.55	3.5	4.4
	2273	0.809	2.62	4.8	5.3

Diffusion dans la kimberlite

w_{H_2O}	T(K)	$D_{O^{2-}}$	D_{OH^-}	D_{H_2O}	$D_{H_3O^+}$
1wt%	1673	$4.7 \cdot 10^{-2}$	0.124	0.242	
	1873	0.177	0.413	0.760	
	2073	0.407	0.924	1.14	
4wt%	1673	$8.9 \cdot 10^{-2}$	0.291	0.434	0.49
	1873	0.260	0.731	1.09	1.45
	2073	0.521	1.31	1.76	
8wt%	1673		0.598	0.906	0.981
	1873	0.410	1.27	1.89	2.52
	2073	0.744	2.01	3.3	3.7

Diffusion dans la rhyolite

w_{H_2O}	T(K)	$D_{O^{2-}}$	D_{OH^-}	D_{H_2O}	$D_{H_3O^+}$
1wt%	1873				
	2073	$1.75 \cdot 10^{-3}$		0.275	
	2273	$7.9 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$	0.565	
4wt%	1873				
	2073				
	2273				
8wt%	1873				
	2073		$3.4 \cdot 10^{-2}$	2.26	2.75
	2273	$2.00 \cdot 10^{-2}$	0.135	4.3	

Annexe C

Protocole de simulation

La démarche suivie lors d'une expérience numérique s'apparente à celle de véritables expériences.

Prééquilibration

Dans un premier temps, une configuration du système avec la composition voulue est générée en plaçant les atomes sur un réseau (plus facile à générer qu'une configuration désordonnée). Cette configuration initiale étant fortement hors équilibre, il est nécessaire de stabiliser le système avec une simulation dans l'ensemble NVE. Cette simulation doit faire une résolution fine des équations du mouvement pour éviter une explosion de l'énergie du système. Pour cela un pas de temps réduit doit être utilisé (0.1 fs), avec pendant une période d'équilibration un *rescaling* des vitesses des particules à chaque pas de temps pour fixer la température. Pour s'assurer que la configuration initiale particulière prise ici n'influera pas sur le comportement du système, il est possible de faire une simulation de 1 ns dans l'ensemble NPT à haute température (~ 4000 K) avec une pression de 10 kbar pour limiter l'extension de volume due à l'expansion thermique.

Thermalisation

Une fois la mémoire de la condition initiale effacée, le système peut être équilibré à la température et à la pression souhaitées. Cela se fait en procédant à une évolution de 2 ns dans l'ensemble NPT.

Calcul de propriétés

Une fois que le système a été équilibré aux conditions thermodynamique souhaitées, la détermination des différentes propriétés peut être faites dans l'ensemble NVE (ou NVT selon la situation). Au préalable, il est nécessaire d'adapter le volume du système pour qu'il corresponde au volume moyen du système à l'issue de la thermalisation (pour que les pressions en NPT et NVE/NVT soient les mêmes). Cette adaptation peut le cas échéant se faire en plusieurs étapes. Un *rescaling* régulier des vitesses pendant une brève période d'équilibration (~ 1 ns) permet en plus d'ajuster l'énergie du système pour que la température du système corresponde à la température souhaitée.

Table des figures

1.1	Structure interne et composition de la Terre	10
1.2	Schéma d'une dorsale océanique	12
1.3	Cycle géologique de l'eau	13
1.4	Affleurement de prasinite	15
1.5	Inclusion de ringwoodite dans un diamant	16
1.6	Exemple de météorite (chondrite)	16
1.7	Réaction de dissociation de l'eau dans un silicate	19
2.1	Calcul de la viscosité	27
2.2	Autocorrélation du tenseur des contraintes	28
2.3	Calcul du coefficient de diffusion	30
2.4	Calcul de la conductivité électrique	31
2.5	Calcul de la constante diélectrique de l'eau à l'ambiante	32
2.6	Détermination de la solubilité	33
2.7	Calcul de la tension de surface	34
3.1	Atomes considérés dans le champ de force	36
3.2	Énergie potentielle d'interaction Si-O	36
3.3	Vue du sol martien (NASA)	38
3.4	Vue des plaines volcaniques du nord de Mercure (NASA)	39
3.5	Vue de la mer des pluies sur la Lune (NASA)	39
3.6	Équation d'état du MORB simulé	41
3.7	Équation d'état des magmas terrestres simulés	42
3.8	Équation d'état des magmas extra-terrestres simulés	44
3.9	Comparatif des équations d'état des liquides silicatés simulés	45
3.10	Décomposition de la $G_X(r)$ du MORB (d'après Dufils et al. (2017))	46
3.11	Évolution de la $G_X(r)$ du MORB (d'après Dufils et al. (2017))	47
3.12	Décomposition de la $G_X(r)$ du basalte martien Adirondack	48
3.13	Décomposition de la $G_X(r)$ du verre lunaire <i>black</i>	49
3.14	Évolution de la coordinence dans le MORB avec la pression	50
3.15	Évolution de la coordinence du magnésium avec la pression	51
3.16	Évolution de la coordinence du titane avec la pression	51
3.17	Évolution de la coordinence du fer ^{II} avec la pression	52
3.18	Exemples de maille élémentaire du cristal pérovskite	53
3.19	Visualisation d'un MORB sous phase cristalline	53
3.20	Densité de la phase pérovskite du MORB simulé	54
3.21	Cycle de compression et décompression d'un MORB à 3273 K	54
3.22	Courbe de fusion du MORB simulé	55
3.23	Évolution de la viscosité du MORB avec la pression	56
3.24	Évolution de la viscosité des magmas terrestres avec la pression	57
3.25	Évolution de la viscosité des magmas extra-terrestres avec la pression	58
3.26	Évolution de la viscosité du MORB avec la température à 1 bar	59
3.27	Évolution de la viscosité des magmas terrestres avec la température à 1 bar	59

3.28	Évolution de la viscosité des magmas extra-terrestres avec la température à 1 bar	61
3.29	Évolution de la viscosité des magmas étudiés avec la température à 1 bar	62
3.30	Évolution de la conductivité électrique du MORB avec la pression	63
3.31	Évolution de la conductivité électrique des magmas terrestres avec la pression	63
3.32	Évolution de la conductivité électrique des magmas extra-terrestres avec la pression	64
3.33	Évolution de la conductivité électrique du MORB avec la température à 1 bar	65
3.34	Évolution de la conductivité électrique des magmas terrestres avec la température à 1 bar	65
3.35	Évolution de la conductivité électrique des magmas extra-terrestres avec la température à 1 bar	67
3.36	Évolution de la conductivité électrique des magmas étudiés avec la température à 1 bar	68
3.37	Évolution du coefficient de diffusion des constituants du MORB avec la température	68
3.38	Évolution du coefficient de diffusion des constituants du MORB avec la pression	69
3.39	Évolution du coefficient de diffusion du magnésium avec la température	70
3.40	Évolution du coefficient de diffusion du titane avec la température	70
3.41	Évolution du coefficient de diffusion du fer avec la température	71
3.42	Évolution de la conductivité électrique en fonction de la conductivité de Nernst-Einstein pour le MORB	71
3.43	Évolution du produit $\eta \times \sigma$ avec la température pour le MORB	72
4.1	Réaction d'autoprotolyse de l'eau	76
4.2	La molécule d'eau	77
4.3	Interaction O-H	77
4.4	Interaction H-H	78
4.5	Espèces hydratées de la plus basique à la plus acide	80
4.6	Effet du rayon de coupure sur la spéciation (cas de H ₂ O)	81
4.7	Histogramme des distances et angles intramoléculaire et du moment dipolaire	82
4.8	Isobare P=1 bar de l'eau pure	84
4.9	Isothermes de l'eau pure	85
4.10	Propriétés de l'eau partiellement ionisée	85
4.11	g(r) de l'eau pure à 1673 K et 10 kbar	86
4.12	g(r) de l'eau pure dans les conditions standards	87
4.13	Évolution des g(r) de l'eau pure avec la température et la pression	88
5.1	Potentiel d'interaction H-Si	90
5.2	Différentes formes du groupement OH dans un silicate	91
5.3	Effet de la pression sur la solubilité de l'eau dans les liquides silicatés	93
5.4	Effet de la température sur la solubilité de l'eau dans les liquides silicatés	94
5.5	Diagramme de phase du système eau-silicate dans le plan pression-composition	95
5.6	Diagramme de phase du système eau silicate dans le plan température-composition à 1 kbar	96
5.7	Effet de la pression sur la composition d'une phase aqueuse en contact avec un MORB	96
5.8	Effet de la pression sur la tension de surface eau-silicate	97
5.9	Profil de concentration des espèces hydratées dans un mélange diphasique eau-silicate	98
5.10	Effet de la température sur la tension de surface eau-silicate	99
5.11	Effet de la teneur en eau sur la répartition eau moléculaire/groupement hydroxyle	100

5.12	Effet de la teneur en eau sur la constante de dissociation	101
5.13	Effet de la température sur la constante de dissociation à 5 kbar et 8 wt% en eau	101
5.14	Effet de la pression sur la constante de dissociation à 2073 K.	102
5.15	Effet de la teneur en eau sur la répartition des groupements hydroxyles . . .	104
5.16	Effet de la température sur la répartition des groupements hydroxyles . . .	105
5.17	Équation d'état des silicates hydratés	106
5.18	Évolution du volume des boîtes de simulation avec la quantité d'eau ajoutée	107
5.19	Évolution du volume molaire partiel avec la température à P=5 kbar	108
5.20	Décomposition de la g(r) O-Si et O-Mg en fonction des espèces protonées .	109
5.21	Évolution de la g(r) O-O en fonction de la teneur en eau	110
5.22	Évolution de la g(r) O-H en fonction de la teneur en eau	110
5.23	Décomposition de la g(r) O-H en fonction des espèces protonées	111
5.24	Effet de la teneur en eau sur la connectivité du silicate	112
5.25	Viscosité des silicates hydratés	113
5.26	Effet de la teneur en eau sur la viscosité des silicates hydratés	114
5.27	Conductivité électrique des silicates hydratés	115
5.28	Effet de la teneur en eau sur la conductivité électrique des silicates hydratés	116
5.29	Conductivité électrique du MORB hydraté	117
5.30	Diffusion des atomes dans un silicate hydraté	118
5.31	Diffusion de l'oxygène et des espèces protonées	119
5.32	Effet de la température sur la diffusion des espèces protonées dans un silicate	120

Liste des tableaux

3.1	Paramètres du potentiel	37
3.2	Composition des silicates anhydres à 1000 atomes	40
3.3	Composition des silicates anhydres à 3000 atomes	40
3.4	Paramètres de l'équation d'état de Birch-Murnhagam des silicates anhydres	40
3.5	Composition chimique des phases liquide et solide dans le MORB simulé . .	55
4.1	Paramètres des interactions à deux corps	79
4.2	Paramètres des interactions à trois corps	80
4.3	Propriétés de différents modèles d'eau dans les conditions standards	82
5.1	Paramètres de l'interaction eau-silicate	90
5.2	Composition des silicates anhydres à 1000 atomes	91
5.3	Composition des silicates hydratés à 2000 atomes	92

Bibliographie

- Agee, C. (1998). Crystal-liquid density inversions in terrestrial and lunar magmas. *Earth and Planetary Interiors*, 107 :63–74.
- Agee, C. and Walker, D. (1988). Static compression and olivine flotation of ultrabasic silicate liquid. *Journal of Geophysical Research*, 93 :3437–3449.
- Agee, C. and Walker, D. (1993). Olivine flotation in mantle melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 114 :315–324.
- Alfé, D., Gillan, M., and Price, G. (2002). Composition and temperature of the earth’s core constrained by combining ab initio calculations and seismic data. *Earth and Planetary Science Letters*, 195 :91–98.
- Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (1987). *Computer simulation of liquids*. Charendon press oxford edition.
- Ando, R., Ohtani, E., Suzuki, A., Rubie, D., and Funakoshi, K. (2003). Pressure Dependency of Viscosities of MORB Melts. *AGU Fall Meeting*, V31D-0958.
- Andrault, D., Pesce, G., Bouhifd, M., Bolfan-Casanova, N., Hénot, J.-M., and Mezouar, M. (2014). Melting of subducted basalt at the core-mantle boundary. *Science*, 344 :892–894.
- Angell, C., Cheeseman, P., and Kadiyala, R. (1987). Diffusivity and thermodynamic properties of diopside and jadeite melts by computer simulation studies. *Chemical Geology*, 62 :83–91.
- Badyal, Y., Sabounji, M.-L., Price, D., Shastri, S., and Haeffner, D. (2000). Electron distribution in water. *The Journal of Chemical Physics*, 112 :9206–9208.
- Bajgain, S., Ghosh, D., and Karki, B. (2015). Structure and density of basaltic melts at mantle conditions from first-principles simulations. *Nature Communications*, 6 :1–7.
- Bauchy, M., Guillot, B., Micoulaut, M., and Sator, N. (2013). Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas : a numerical investigation. *Chemical Geology*, 346 :47–56.
- Behrens, H. and Yamashita, S. (2008). Water speciation in hydrous sodium tetrasilicate and hexasilicate melts : constraints from high temperature NIR spectroscopy. *Chemical Geology*, (256) :306–315.
- Behrens, H., Zhang, Y., Leschik, M., Wiedenbeck, M., Heide, G., and Frischat, G. (2007). Molecular H₂O as carrier for oxygen diffusion in hydrous silicate melts. *Earth and Planetary Science Letters*, 254 :69–76.
- Belmonte, D., Ottonello, G., and Vertuschi, Z. (2014). Ab initio thermodynamic and thermophysical properties of sapphirine end-members in the join Mg₄Al₈Si₂O₂₀-Mg₃Al₁₀SiO₂₀. *American Mineralogist*, 99 :1449–1461.

- Benoit, M., Ispas, S., Jund, P., and Julien, R. (2000). Model of silica glass from combined classical and ab-initio molecular-dynamics simulations. *European Physics Journal B*, 13 :631–636.
- Berendsen, H., Grigera, J., and Straatsma, T. (1987). The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 91 :6269–6271.
- Berendsen, H., Postma, J., van Gunsteren, W., and Hermans, J. (1981). Interaction models for water in relation to protein hydration. *Intermolecular Forces*, pages 331–342.
- Botcharnikov, R., Behrens, H., and Holtz, F. (2006). Solubility and speciation of C-O-H fluids in andesitic melt at T=1100-1300°C and P=200 and 500 MPa. *Chemical Geology*, (229) :125–143.
- Brooker, R., Sparks, R., Kavanagh, J., and Field, M. (2011). The volatile content of hypabasalt kimberlite magmas : some constraints from experiments on natural rock compositions. *Bulletin of Volcanology*, 73 :959–981.
- Bureau, H. and Keppler, H. (1999). Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle : experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, (165) :187–196.
- Chen, C., DePaolo, D., Nakada, S., and Shieh, Y.-N. (1993). Relationship between eruption volume and neodymium isotopic composition at Unzen volcano. *Nature*, 362 :831–834.
- Chertkova, N. and Yamashita, S. (2015). In situ spectroscopic study of water speciation in the depolymerized Na₂Si₂O₅ melt. *Chemical Geology*, (409) :149–156.
- Chevrel, M., Baratoux, D., Hess, K.-U., and Dingwell, D. (2014). Viscous flow behavior of tholeiitic and alkaline Fe-rich martian basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124 :348–365.
- Chevrel, M., Giordano, D., Potuzak, M., Courtial, P., and Dingwell, D. (2013). Physical properties of CaAl₂Si₂O₈-CaMgSi₂O₆-FeO-Fe₂O₃ melts : Analogues for extra-terrestrial basalt. *Chemical Geology*, 346 :93–105.
- Circone, S. and Agee, C. (1996). Compressibility of molten high-Ti mare glass : Evidence for crystal-liquid density inversions in the lunar mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 :2709–2720.
- Cody, G., Mysen, B., and Lee, S. (2005). Structure vs. composition : A solid-state ¹H and ²⁹Si NMR study of quenched glasses along the Na₂O-SiO₂-H₂O join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 :2373–2384.
- Colucci, S., Battaglia, M., and Trigila, R. (2016). A thermodynamical model for the surface tension of silicate melts in contact with H₂O gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175 :113–127.
- Courtial, P., Ohtani, E., and Dingwell, D. (1997). High-temperature densities of some mantle melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 :3111–3119.
- Crépeisson, C., Morard, G., Bureau, H., Prouteau, G., Morizet, Y., Petitgirard, S., and Sanel, C. (2014). Magma trapped at the continental lithosphere-asthenosphere boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 394 :105–112.
- Criscenti, L., Kubicki, J., and Brantley, S. (2006). Silicate glass and mineral dissolution : calculated reaction paths and activation energies for hydrolysis of a q³ si by h₃o⁺ using ab initio methods. *Journal of Physical Chemistry A*, 110 :198–206.

- Dai, L., Jiang, J., Li, H., Hu, H., and Hui, K. (2015). Electrical conductivity of hydrous natural basalts at high temperatures and pressures. *Journal of Applied Geophysics*, 112 :290–297.
- de Wit, M., de Ronde, C., Tredoux, M., Roering, C., Hart, R., Armstrong, R., Green, R., Peberdy, E., and Hart, R. (1992). Formation of an Archaean continent. *Nature*, 357 :553–562.
- Delaye, J.-M., Louis-Achille, V., and Ghaleb, D. (1997). Modeling oxyde glasses with born-mayer-huggins potentials : effect of composition on structural changes. *Journal of Non-crystalline Solids*, 210 :232–242.
- Dewaele, A. and Sanloup, C. (2005). *L'interieur de la Terre et des planètes*.
- Di Genova, D., Romano, C., Alletti, M., Misiti, V., and Scarlato, P. (2014). The effect of CO₂ and H₂O on Etna and Fondo Riccio (Phlegrean Fields) liquid viscosity, glass transition temperature and heat capacity. *Chemical Geology*, 377 :72–86.
- Dingwell, D., Courtial, P., Giordano, D., and Nichols, A. (2004). Viscosity of peridotite liquid. *Earth and Planetary Science Letters*, 226 :127–138.
- Dingwell, D. and Webb, S. (1989). Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes. *Physical Chemistry and Mineralogy*, 16 :508–516.
- Drake, M. and Righter, K. (2002). Determining the composition of the Earth. *Nature*, 416 :39–44.
- Drewitt, J., Sanloup, C., Bytchkov, A., Brassamin, S., and Henet, L. (2013). Structure of (Fe_xCa_{1-x})_y(SiO₂)_{1-y} liquids and glasses from high-energy X-ray diffraction : Implications for the structure of natural basaltic magmas. *Physical Review B*, 87 :1–10.
- Duan, X. (2014a). A general model for predicting the solubility behavior of. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (125) :582–609.
- Duan, X. (2014b). A model for calculating the viscosity of natural iron-bearing silicate melts over a wide range of temperatures, pressures, oxygen fugacities, and compositions. *American Mineralogist*, 99 :2378–2388.
- Dufils, T., Folliet, N., Mantisi, B., Sator, N., and Guillot, B. (2017). Properties of magmatic liquids by molecular dynamics simulation : The example of a morb melt. *Chemical Geology*, 461 :34–46.
- Eriksson, P., Mazumder, R., Catuneanu, O., Bumby, A., and Ilondo, B. (2006). Precambrian continental freeboard and geological evolution : A time perspective. *Earth-Science Reviews*, 79 :165–204.
- et al., H. M. (2004). Basaltic rocks analyzed by the Spirit rover in the Gusev crater. *Science*, 305 :842–845.
- Fontaine, F., Neuville, D., Ildefonse, B., and Mainprice, D. (2008). Influence of melt viscosity of balatic and andesitic composition on seismic attenuation in partially molten gabbronorite. *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 167 :223–229.
- Frenkel, D. and Smith, B. (1996). *Understanding molecular simulation, from algorithms to applications*. Academic press san diego edition.
- Gaillard, F. (2004). Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melts under pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 218 :215–228.

- Gaillard, F. and Iacono-Marziano, G. (2005). Electrical conductivity of magma in the course of crystallization controlled by their residual liquid composition. *Journal of Geophysical Research*, 110 :1–12.
- Ganster, P., Benoit, M., Kob, W., and Delaye, J.-M. (2004). Structural properties of a calcium alumino-silicate glass from molecular dynamics simulations : a finite size effect study. *Journal of Chemical Physics*, 120 :10172–10181.
- Gardner, J. and Ketcham, R. (2011). Bubble nucleation in rhyolite and dacite melts : temperature dependence of surface tension. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162 :929–943.
- Ghiorso, M. (2004). An equation of state of silicate melts. parts I, III, IV. *American Journal of Sciences*, 304 :637–678, 752–810, 811–838.
- Gillan, M., Alfè, D., and Michaelides, A. (2016). Perspective : How good is DFT for water? *The Journal of Chemical Physics*, 144 :1–32.
- Giordano, D. and Dingwell, D. (2003). Viscosity of hydrous Etna basalt : implications for Plinian-style basaltic eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 65(1) :8–14.
- Giordano, D., Russel, J., and Dingwell, D. (2008). Viscosity of magmatic liquids : a model. *Earth and Planetary Science Letters*, 271 :123–134.
- Goguel, J. (1980). Utilisation de la gravimétrie en géologie structurale. *Géophysique*, 17 :59–78.
- Guillot, B. (2002). A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *Journal of Molecular Liquids*, 1001 :219–260.
- Guillot, B. and Guissani, Y. (1998). Quantum effects in simulated water by the Feynman-Hibbs approach. *Journal of Chemical Physics*, 108 :10162–10174.
- Guillot, B. and Sator, N. (2007a). A computer simulation study of natural silicate melt. part i : Low pressure properties. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 71 :1249–1265.
- Guillot, B. and Sator, N. (2007b). A computer simulation study of natural silicate melt. part ii : High pressure properties. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 71 :4538–4556.
- Guo, X. (2013). *Density and compressibility of FeO-bearing silicate melt : Relevance to magma behavior in the Earth*. PhD thesis.
- Guo, X., Chen, Q., and Ni, H. (2016). Electrical conductivity of hydrous silicate melts and aqueous fluids : measurement and applications. *science China Earth Sciences*, 59 :889–900.
- Gupta, P. K. and Meuwly, M. (2013). Dynamics and vibrational spectroscopy of water at hydroxylated silica surfaces. *Faraday Discussions*, 167 :329–346.
- Haar, L., Gallagher, J., and Kell, G. (1984). Steam tables.
- Hirose, K., Takafuji, N., Sata, N., and Ohishi, Y. (2005). Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 237 :239–251.
- Hirschmann, M. (2006). Water, melting and the deep Earth H₂O cycle. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, 34 :629–653.
- Hirschmann, M. and Kohlstedt, D. (2012). Water in Earth’s mantle. *Physics Today*, pages 40–45.

- Huang, C. and Cormack, A. (1990). The structure of sodium silicate glass. *Journal of Chemical Physics*, 93 :8180–8186.
- Hui, H. and Zhang, Y. (2007). Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 71 :403–416.
- Hui, H., Zhang, Y., Xu, Z., and Behrens, H. (2008). Pressure dependence of the speciation of dissolved water in rhyolitic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 :3229–3240.
- Humphrey, W., Dalke, A., and Schulten, K. (1996). VMD : Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14 :33–38.
- Ichikawa, K., Kameda, Y., Yamaguchi, T., Wakita, H., and Misawa, M. (1990). Neutron-diffraction investigation of the intramolecular structure of a water molecule in the liquid phase at high temperatures. *Molecular Physics*, 73 :79–86.
- Ihinger, P., Zhang, Y., and Stolper, E. (1999). The speciation of dissolved water in rhyolitic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(21) :3567–3578.
- Jeon, J., Lefohn, A., and Voth, G. (2003). An improved Polarflex water model. *Journal of Chemical Physics*, 118 :7504–7518.
- Jorgensen, W., Chandrasekhar, J., Madura, J., Impey, R., and Klein, M. (1983). Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79 :926–935.
- Karki, B. and Stixrude, L. (2010). First-principles study of enhancement of transport properties of silica melt by water. *Physical Review Letters*, 104 :n/a–n/a.
- Kell, G. (1967). Precise representation of volume properties of water at one atmosphere. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 12 :66–69.
- Keppler, H. (2003). Water solubility in carbonatite melts. *American Mineralogist*, 88 :1822–1824.
- Keppler, H. (2014). Earth’s deep water reservoir. *Nature*, 507 :174–175.
- Khitarov, N., Lebedev, Y., Slutsky, A., Dorfman, A., Soldatov, I., and Revin, N. (1976). The pressure dependence of the viscosity of basalts melts. *Geochemical Interiors*, 13 :126–133.
- Khitarov, N., Ledebev, Y., Dorfman, A., and Bagdasarov, N. (1979). Effect of temperature, pressure and volatiles on the surface tension of molten basalt. *Geochemical Interiors*, 16 :78–86.
- Koutselos, A. and Mason, E. (1986). Correlation and prediction of dispersion coefficients for isoelectronic systems. *Journal of Chemical Physics*, 85 :2154–2160.
- Krynicky, K., Green, C., and Sawyer, D. (1978). Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 66 :199–208.
- Kubicki, J., Blake, G., and Apitz, S. (2015). Ab initio calculations on aluminosilicate q^3 species : Implications for atomic structures of mineral surfaces and dissolution mechanisms of feldspars. *American Mineralogist*, 81 :789–799.
- Kubicki, J. and Lasaga, A. (1988). Molecular dynamics simulations of SiO_2 melt and glass : ionic and covalent model. *American Mineralogist*, 73 :945–955.
- Kubicki, J. and Sykes, D. (1995). Molecular orbital calculations on the vibrational spectra of q^3 t-(oh) species and the hydrolysis of a three-membered aluminosilicate ring. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 :4791–4797.

- Kubo, R. (1966). The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29 :255–284.
- Kumagai, N., Kawamura, K., and Yokokawa, T. (1994). An interatomic potential model for H₂O : Applications to water and ice polymorphs. *Molecular Simulations*, 12 :177–186.
- Lacks, D., Rear, D., and Orman, V. (2007). Molecular dynamics investigation of viscosity, chemical diffusivities and partial molar volume of liquids along the mgO-sio₂ join as function of pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 :1312–1323.
- Lamoureux, G., MacKerell, Jr, A., and Roux, B. (2003). A simple polarizable model of water based on classical Drude oscillators. *Journal of Chemical Physics*, 119 :5185–5197.
- Lange, R. and Carmichael, I. (1987). Densities of Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ liquids : new measurements and derived partial molar properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 :2931–2946.
- LaTourrette, T., Wassenburg, G., and Fahey, A. (1996). Self diffusion of Mg, Ca, Ba, Nd, Yd, Ti, Zr, and U in haplobasaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 :1329–1340.
- Laumonier, M., Gaillard, F., and Sifré, D. (2015). The effect of pressure and water concentration on the electrical conductivity of dacitic melts : implication for magnetotelluric imaging in subduction areas. *Chemical Geology*, 418 :66–76.
- Le Losq, C., Cody, G., and Mysen, B. (2015a). Alkali influence on the water speciation and the environment of protons in silicate glasses revealed by ¹H MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 100 :466–473.
- Le Losq, C., Cody, G., and Mysen, B. (2015b). Complex IR spectra of OH⁻ groups in silicate glasses : Implications for the use of the 4500cm⁻¹ IR peak as a marker of OH⁻ groups concentration. *American Mineralogist*, 100 :945–950.
- Le Losq, C., Moretti, R., and Neuville, D. (2013). Speciation and amphoteric behavior of water in aluminosilicate melts and glasses : high-temperature Raman spectroscopy and relaxation equilibria. *European Journal of Mineralogy*, 25 :770–790.
- Le Losq, C., Mysen, B., and Cody, G. (2015c). Water and magmas : insights about the water solution mechanisms in alkali silicate melts from infrared, Raman, and ²⁹Si solid-state NMR spectroscopies. *Progress in Earth and Planetary Science*, pages 2–22.
- Leshner, C., Hervig, R., and Tinker, D. (1996). Self diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 :405–413.
- Lesne, P., Scaillet, B., Pichavant, M., Iacono-Marziano, G., and Beny, J. (2011). The H₂O solubility of alkali basaltic melts : an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, (162) :133–151.
- Liebske, C., Schmickler, B., Terasaki, H., Poe, B., Suzuki, A., Funakoshi, K., Ando, R., and Rubie, D. (2005). Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa : Implications for magma ocean viscosities. *Earth and Planetary Science Letters*, 240 :589–604.
- Liu, Y., Nekvasil, H., and Long, H. (2002). Water dissolution in albite melts : Constraints from ab initio nmr calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 :4149–4163.
- Lowry, R., Henderson, P., and Nolan, J. (1982). Tracer diffusion of some alkali, alkaline-Earth and transition element ions in a basaltic and an andesitic melt, and the implications concerning the melt structure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80 :254–261.

- Malfait, W., Seifert, R., Petitgirard, S., Mezouar, M., and Sanchez-Valle, C. (2014). The density of andesitic melts and the compressibility of dissolved water in silicate melts at crustal and upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 393 :31–38.
- Malfait, W. and Xue, X. (2014). Hydroxyl speciation in felsic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (140) :606–620.
- Martin, G. B., Ghiorso, M., and Spera, F. (2012). Transport properties and equation of state of 1-bar eutectic melt in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. *American Mineralogist*, 97 :1155–1164.
- Matsui, M. (1996). Molecular dynamics simulation of structure, bulk moduli, and volume thermal expansivities of silicate liquids in the system CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 . *Chemical Research Letters*, 23 :395–398.
- Mibe, K., Kanzaki, M., Kawamoto, T., Matsukage, K., Fei, Y., and Ono, S. (2007). Second critical endpoint in the peridotite- H_2O system. *Journal of Geochemical Research*, 112 :n/a–n/a.
- Miller, G., Stolper, E., and Ahrens, T. (1991). The equation of state of a molten komatiite 1. Shock wave compression to 36 GPa. *Journal of Geophysical Research*, 96 :11831–11848.
- Misiti, V., Vetere, F., Freda, C., Scarlato, P., Behrens, H., Mangiacarpa, A., and Dingwell, D. (2011). A general viscosity model of Campi Flegrei (Italy) melts. *Chemical Geology*, 290 :50–59.
- Mitchell, A. and Nellis, W. (1982). Equation of state and electrical conductivity of water and ammonia shocked to the 100 GPa (1 Mbar) pressure range. *Journal of Chemical Physics*, 76 :6273–6281.
- Mongalo, L., Lopis, A., and Venter, G. (2016). Molecular dynamics simulations of the structural properties and electrical conductivities of CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 melts. *Journal of Non-crystalline Solids*, 452 :194–202.
- Mookherjee, M., Stixrude, L., and Karki, B. (2008a). Hydrous silicate melt at high pressure. *Nature*, 452 :983–986.
- Mookherjee, M., Stixrude, L., and Karki, B. (2008b). Hydrous silicate melt at high pressure. *Nature*, 452 :983–986.
- Moretti, R., Le Losq, C., and Neuville, D. (2014). The amphoteric behavior of water in silicate melts from the point of view of their ionic-polymeric constitution. *Chemical Geology*, (367) :23–33.
- Morgan, N. and Spera, F. (2001). Glass transition, structural relaxation, and theories of viscosity : a molecular dynamics study of amorphous $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 :4029–4041.
- Moussallam, Y., Morizet, Y., and Gaillard, F. (2016). H_2O - CO_2 solubility in low SiO_2 -melts and the unique mode of kimberlite degassing and emplacement. *Earth and Planetary Science Letters*, (447) :151–160.
- Murase, T. and McBirney, A. (1973). Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures. *Geological Society of America Bulletin*, 84 :3563–3592.
- Mysen, B. (2012). Silicate-COH melt and fluid structure, their physicochemical properties, and partitioning of nominally refractory oxides between melts and fluids. *Lithos*, 148 :228–246.

- Mysen, B. and Richet, P. (2005). Silicate Glasses and Melts : Properties and Structure. *Unknown*, 107 :1041–1044.
- Nada, H. and van der Eerden, J. (2003). An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point : A six-site model of H₂O . *The Journal of Physical Chemistry*, 118 :11720–11725.
- Nelson, S. and Carmichael, I. (1979). Partial molar volumes of oxide components in silicate liquids. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 71 :117–124.
- Neuville, D., Courtial, P., Dingwell, D., and Richet, P. (1993). Thermodynamic and rheological properties of rhyolite and andesite melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113 :572–581.
- Nixon, P. and Boyd, F. (1973). *Petrogenesis of the granular and sheared ultramafic nodule suite. in : Kimberlites.*
- Nowak, M. and Behrens, H. (1995). The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(16) :3445–3450.
- O'Dwyer Brown, L. (2012). *Rheology of silicate liquids at high pressures.* PhD thesis.
- Ohlhorst, S., Behrens, H., and Holtz, F. (2001). Compositional dependance of molar absorptivities of near-infrared PH- and H₂O bands in rhyolitic to basaltic glasses. *Chemical Geology*, (174) :5–20.
- Ohtani, E. (2005). Water in the mantle. *Elements*, 1 :25–30.
- Ohtani, E. and Maeda, M. (2001). Density of basaltic melt at high pressure and stability of the melt at the base of the lower mantle . *Earth and Planetary Science Letters*, 193 :69–75.
- Ono, S., Ohishi, Y., Isshiki, M., and Watanukil, T. (2005). In situ X-Ray observations of phase assemblages in peridotite and basalt compositions of lower mantle conditions : implications for density of subducted oceanic plate. *Journal of Geophysical Research*, 110 :1–11.
- Otonello, G., Attene, M., Belmonte, D., Vertuschi, Z., and Natali, M. (2013). Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system at high P and T through polymer chemistry and convex-hull techniques. *Chemical Geology*, 346 :81–92.
- Pan, D., Spanu, L., Harrison, B., Sverjensky, D., and Galli, G. (2013). Dielectric properties of water under extrem conditions and transport of carbonates in the deep Earth. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 110 :6646–6650.
- Pearson, D., Brenker, F., Nestola, F., McNeil, J., Nasdale, L., Hutchison, M., Matveev, S., Mather, K., Silversmit, G., Schmitz, S., Vekemans, B., and Vincze, L. (2014). Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507 :221–224.
- Pöhlmann, M., Benoit, M., and Kob, W. (2004). First-principles molecular-dynamics simulations of a hydrous silicate melt : structural properties and hydrogen diffusion mechanism. *Physical Review B*, 70 :184209–184222.
- Pommier, A., Gaillard, F., and Pichavant, M. (2010). Time-dependent changes of the electrical conductivity of basaltic melts with redox state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 :1653–161671.

- Pommier, A., Leinenweber, K., and Tasaka, M. (2015). Experimental investigation of the electrical behavior of olivine during partial melting under pressure and application to the lunar mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 425 :242–255.
- Pradhan, G., Fiquet, G., Siebert, J., Auzende, A.-L., Morard, G., Antonangeli, D., and Garbarino, G. (2015). Melting of MORB at core-mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, (431) :247–255.
- Presnall, D., Simmons, C., and Porath, H. (1972). Changes in electrical conductivity of a synthetic basalt during melting. *Journal of Geophysical Research*, 77 :5665–5672.
- Rai, C. and Manghnani, M. (1978). Electrical conductivity of ultramafic rocks to 1820 Kelvin. *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 17 :6–13.
- Rai, N., Perrillat, J.-P., Mezouar, M., Colin, A., Petitgirard, S., and van Westrenen, W. (2017). *In-situ* viscosimetry of primitive lunar magmas at high pressure and high temperature. *Communication from the author, to be published*.
- Reynolds, J. and Langmuir, C. (1997). Petrological systematics of the Mid-Atlantic Ridge south of Kane : implications for ocean crust formation. *Journal of Geophysical Research Planets*, 115 :1–15.
- Richet, P., Lejeune, A.-M., Holtz, F., and Roux, J. (1996). Water and the viscosity of andesite melts. *Chemical Geology*, 128 :185–197.
- Richet, P., Whittington, A., Holtz, F., Behrens, H., Ohlhorst, S., and Wilke, M. (2000). Water and the density of silicate glasses. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 138 :337–347.
- Ricolleau, A., Perrillat, J.-P., Fiquet, G., Daniel, I., Addad, A., Menguy, N., Cardon, H., Mezouar, M., and Guignot, N. (2010). Phase relations and equation of state of a natural MORB : implications for the density profile of subducted oceanic crust in the Earth's lower mantle. *Journal of Geophysical Research*, 115 :1–15.
- Rivers, M. and Carmichael, I. (1987). Ultrasonic studies of silicate melts. *Journal of Geophysical Research*, 92 :9247–9270.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Suzuki, A., and Katayama, Y. (2009). Measurement of hydrous peridotite magma density at high pressure using the X-ray absorption method. *Earth and Planetary Science Letters*, 287 :293–297.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Suzuki, A., and Katayama, Y. (2010a). Density of dry peridotite magma at high pressure using an X-ray absorption method. *American Mineralogist*, 95 :144–147.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Suzuki, A., Katayama, Y., and Zhao, D. (2010b). Density of high-Ti basalt magma at high pressure and origin of heterogeneities in the lunar mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 299 :285–289.
- Sakamaki, T., Suzuki, A., and Ohtani, E. (2006). Stability of hydrous melt at the base of the earth's upper mantle. *Nature*, 439 :192–194.
- Sakamaki, T., Suzuki, A., Ohtani, E., Terasaki, H., Urakawa, S., Katayama, Y., Funakoshi, K.-I., Wang, Y., Hemlund, J., and Ballmer, M. (1998). Ponded melt at the boundary between the lithosphere and the asthenosphere. *Natural Geoscience*, 107 :1041–1044.
- Sanchez-Valle, C., Mantegazzi, D., Bass, J., and Reusser, E. (2013). Equation of state, refractive index and polarizability of compressed water to 7 GPa and 673 K. *Journal of Chemical Physics*, 138 :054505.

- Sanderson, R. (1983). Electronegativity and bond energy. *Journal of the American Chemical Society*, 105 :2259–2261.
- Sanderson, R. (1986). Electronegativity and bonding of transitional elements. *Inorganic Chemistry*, 25 :3518–3522.
- Sanderson, R. (1988). Principles of electronegativity part i. general nature. *Journal of Chemical Education*, 65 :112–118.
- Sanloup, C., Drewitt, J., Konôkova, Z., Dallady-Simpson, P., Morton, D., Rai, N., van Westrenen, W., and Morgenroth, W. (2013). Structural change in molten basalt at deep mantle conditions. *Nature*, 503 :104–108.
- Schmidt, B. and Behrens, H. (2008). Water solubility in phonolite melts : Influence of melt composition and temperature. *Chemical Geology*, (256) :259–268.
- Schwegler, E., Galli, G., Gygi, F., and Hood, R. Q. (2001). Dissociation of water under pressure. *Physical Review Letters*, 87 :265501–265504.
- Sehlke, A. and Whittington, A. (2015). Rheology of lava flows on Mercury : An analog experimental study. *Journal of Geophysical Research Planets*, 120 :1924–1955.
- Sehlke, A. and Whittington, A. (2016). The viscosity of planetary tholeiitic melts : a configurational entropy model. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 191 :277–299.
- Shaw, H. (1969). Rheology of basalt in the melting range. *Journal of Petrology*, 10 :510–535.
- Shen, A. and Keppler, H. (1995). Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000°C and 10 kbar : direct observation of H₂O in a diamond-anvil cell. *American Mineralogist*, 80 :1335–1338.
- Shen, A. and Keppler, H. (1997). Direct observation of complete miscibility in the albite-H₂O system. *nature*, 385 :710–712.
- Silvestrelli, P. and Parrinello, M. (1999). Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles. *Journal of Chemical Physics*, 111 :3572–3580.
- Skinner, L., Huang, C., Schlesinger, D., Pettersson, L., Nilsson, A., and Benmore, C. (2013). Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of ambient water from X-ray diffraction measurements with a wide Q-range. *Journal of Chemical Physics*, 138 :074506.
- Smith, J. and Agee, C. (1997). Compressibility of molten "green glass" and crystal-liquid density crossovers in low-Ti lunar magma. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 :2139–2145.
- Smith, W. and Forester, T. R. (1996). DL_POLY 2.0 a general-purpose parallel molecular dynamics package. *Journal of Molecular Graphics*, 14 :136–141.
- Soper, A. (2000). The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. *Chemical Physics*, 258 :121–137.
- Spera, F., Ghiorso, M., and Nevins, D. (2011). Structure, thermodynamics and transport properties of liquid mgsio₃ : comparison of molecular models and laboratory results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 :1272–1296.
- Spiekermann, G., Wilke, M., and Jahn, S. (2016). Structural and dynamical properties of supercritical h₂o-sio₂ fluids studied by ab initio molecular dynamics. *Chemical Geology*, 426 :85–94.

- Spirk, M., Hutter, J., and Parrinello, M. (1996). *Ab initio* molecular dynamics simulation of liquid water : Comparison of three gradient-corrected density functionals. *Journal of Chemical Physics*, 105 :1142–1152.
- Stillinger, F. and Rahman, A. (2003). Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 60 :1545–1557.
- Stockstill-Cahill, K., McCoy, T., Nittler, L., Weider, S., and II, S. H. (2012). Magnesium-rich crustal compositions on Mercury : Implications for magmatism from petrologic modeling. *Journal of Geophysical Research Planets*, 117 :1–13.
- Sun, N., Stixrude, L., de Koker, N., and Karki, B. (2011). First-principles molecular dynamics simulations of diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) liquid to high pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 :3792–3802.
- Suzuki, A. and Ohtani, E. (2003). Density of peridotite melts at high pressure. *Physical Chemistry of Minerals*, 30 :449–456.
- Sykes, D. and Kubicki, J. (1993). A model for H_2O solubility mechanisms in albite melts from infrared spectroscopy and molecular orbital calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 :1039–1052.
- Tamic, N., Behrens, H., and Holtz, F. (2001). The solubility of H_2O and CO_2 in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ fluid phase. *Chemical Geology*, (174) :333–347.
- Taylor, R., Dang, L., and Garrett, B. (1996). Molecular dynamics simulations of the liquid/vapor interface of SPC/E water . *The Journal of Physical Chemistry*, 100 :11720–11725.
- Tielens, F., Gervais, C., Lambert, J.-F., Mauri, F., and Costa, D. (2008). *Ab initio* study of the hydroxylated surface of amorphous silica : A representative model. *Chemistry of Materials*, 20 :3336–3344.
- Tinker, D., Leshner, C., and Hutcheon, I. (2003). Self-diffusion of Si and O in diopside-anorthite melt at high pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 :133–142.
- Trubitsyn, V. and Trubitsyn, A. (2014). Numerical model for the generation of the ensemble of lithospheric plates and their penetration through the 660-km boundary. *Physics of the Solid Earth*, 50 :853–864.
- Tyburczy, J. and Waff, H. (1983). Electrical conductivity of molten basalt and andesite to 25 kilobars pressure : geophysical significance and implications for charge transport and melt structure. *Journal of Geophysical Research*, 88 :2413–2430.
- Uhlmann, D., Klein, L., Kritchevsky, G., and Hopper, R. (1974). The formation of lunar glasses. *Lunar Science Conference, 5th, Houston, Tex., March 18-22, 1974, Proceedings*, 3 :2317–2331.
- van Kan Parker, M., Agee, C., Duncan, M., and van Westrenen, W. (2011). Compressibility of molten Apollo 17 orange glass and implications for density crossovers in the lunar mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 :1161–1172.
- van Kan Parker, M., Sanloup, C., Sator, N., Guillot, B., Tronche, E., Perrillat, J.-P., Mezouar, M., Rai, N., and van Westrenen, W. (2012). Neutral buoyancy of titanium-rich melts in the deep lunar interior. *Nature Geoscience*, 5 :186–189.
- Vander Kaaden, K., Agee, C., and McCubbin, F. (2015). Density and compressibility of the molten lunar picritic glasses : Implications for the role of Ti and Fe in the structures of silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149 :1–20.

- Vander Kaaden, K. and McCubbin, F. (2016). The origin of bobinites on Mercury : An experimental study of the northern volcanic plain lavas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 173 :246–263.
- Villeneuve, N., Neuville, D., Boivin, P., Bachèrelly, P., and Richet, P. (2008). Magma crystallization and viscosity : a study of molten basalts from the Ption de la Fournaise volcano (La Réunion island). *Chemical Geology*, 256 :245–251.
- Volcadlo, L., Brodholt, J., Alfè, D., Gillan, M., and Price, G. (2000). Ab initio free energy calculations on the polymorphs of iron at core conditions. *Physics of earth and Planetary Interiors*, 117 :123–137.
- Vozoff, V. (1990). Magnetotellurics : principles and practice. *Journal of Earth System Science*, 99 :441–471.
- Vuilleumier, R., Sator, N., and Guillot, B. (2009). Computer modeling of natural silicate melts : What can we learn from *ab-initio* simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 :6313–6339.
- Waasmeier, D. and Kirfel, A. (1995). Densities of Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ liquids : new measurements and derived partial molar properties. *Acta Crystallography*, A51 :416–431.
- Weast, R., editor (1997). *Handbook of Chemistry and Physics*.
- Webb, S. and Dingwell, D. (1993). Compressibility of titanosilicate melts. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 118 :157–168.
- Wilding, M., Benmore, C., and Weber, J. (2010). Changes in the local environment surrounding magnesium ions in fragile MgO-SiO₂. *Europhysical Letters*, 89 :NaN–NaN.
- Wu, Y., Tepper, H., and Voth, G. (2006). Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *The Journal of Chemical Physics*, 124 :024503.
- Xu, X. and Goddard, W. (2004). Bonding properties of the water dimer : a comparative study of density functional theories. *Journal of Physical Chemistry*, 108 :2305–2313.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (1999). Nmr characteristics of possible oxygen sites in aluminosilicate glasses and melts : An ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 :10816–10830.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2004). Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts : Constraints from ¹H and ²⁹Si NMR and ab initio calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 :5027–5057.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2006). Depolymerization of water in aluminosilicate glasses : Direct evidence from ¹H-²⁷Al heteronuclear correlation NMR. *American Mineralogist*, 91 :1922–1926.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2008). Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside-anorthite join : A comprehensive one- and two-dimensional ¹H and ²⁷Al NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 :2331–2348.
- Yamashita, S. (1999). Experimental study of the effect of temperature on water solubility in natural rhyolite melt to 100 MPa. *Journal of Petrology*, 40 :1497–1507.
- Yoshino, T. and Katsura, T. (2013). Electrical conductivity of mantle minerals : role of water in conductivity anomalies. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, 41 :605–628.

- Zeidler, A. and al. (2014). High-pressure transformation of SiO₂ glass from a tetrahedral to an octahedral network : a joint approach using neutron diffraction and molecular dynamics. *Physical Review Letters*, 113 :135501–1–5.
- Zhang, Z. and Duan, Z. (2005). Prediction of the PVT properties of water over a wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 149 :335–354.

Étude des propriétés physico-chimiques des magmas hydratés par dynamique moléculaire

Résumé : Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés aux propriétés des magmas ainsi qu'aux effets de l'eau sur celles-ci en utilisant la dynamique moléculaire classique. Après avoir mis en avant l'importance de l'eau dans les phénomènes géologiques et présenté quelques bases de dynamique moléculaire, nous présentons un champ de force pour les liquides silicatés anhydres. Nous utilisons ce champ de force pour étudier l'équation d'état, la structure et les propriétés de transport (viscosité, conductivité électrique, coefficient de diffusion) de liquides silicatés de composition aussi bien terrestre qu'extra-terrestre. Ces résultats sont systématiquement comparés avec les données de la littérature. Nous développons ensuite un champ de force pour l'eau pure compatible avec celui proposé pour les silicates. La validité de ce champ de force est étudiée par comparaison avec des résultats expérimentaux, de simulations ab-initio et d'autres champs de force classiques. Nous ajoutons enfin une interaction eau-silicate aux deux champs de forces précédents pour obtenir un champ de force décrivant les silicates hydratés. Celui-ci est utilisé pour étudier les propriétés des mélanges eau-silicate (solubilité, tension de surface). La structure et les propriétés des silicates hydratés sont ensuite étudiées, notamment la spéciation de l'eau, la densité, la viscosité, la conductivité électrique et les coefficients de diffusion. La structure locale autour des espèces protonées (OH^- , H_2O et H_3O^+) et leurs coefficients de diffusion sont également déterminés. Ces différents résultats sont là encore comparés aux données existantes dans la littérature.

Mots clefs : Dynamique moléculaire classique, équation d'état, structure du liquide, coefficients de transport, liquides silicatés, liquides silicatés hydratés.

Study of the physico-chemical properties of hydrous magmatic melts by molecular dynamics simulations

Abstract : In this manuscript, we focused on the properties of magmas and the effects of water on these properties using classical molecular dynamics simulations. After having pointed out the importance of water in geological processes and presented some basic principles of molecular dynamics simulations, we present a force field for dry silicate melts. We use this force field to study the equation of state, the structure and the transport properties (viscosity, electrical conductivity, diffusion coefficient) of silicate melts of terrestrial and extra-terrestrial compositions. These results are systematically compared with data of the literature.

We then develop a force field for pure water compatible to the one proposed for silicates. The validity of this force field is investigated by comparison with experimental studies, ab-initio simulations and other MD simulations using classical force fields.

At last we add a water-silicate interaction to the two former force fields in order to describe hydrous silicate melts. This force field is used to study the properties of water-silicate mixtures (solubility, surface tension). The structure and properties of hydrous silicate melts are evaluated as well as the speciation of water, the density, the viscosity, the electrical conductivity and the diffusion coefficients. The local structure around protonated species (OH^- , H_2O and H_3O^+) and their diffusion coefficients are also determined. All these results are compared with available data of the literature.

Keywords : classical molecular dynamics simulation, equation of state, liquid structure, transport coefficients, silicate melts, hydrous silicate melts.
