



HAL
open science

Propriétés physico-chimiques des silicates et des carbonates fondus par dynamique moléculaire

Nicolas Sator

► **To cite this version:**

Nicolas Sator. Propriétés physico-chimiques des silicates et des carbonates fondus par dynamique moléculaire. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Sorbone Université, 2023. tel-04168826

HAL Id: tel-04168826

<https://theses.hal.science/tel-04168826>

Submitted on 22 Jul 2023

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.

SORBONNE UNIVERSITÉ
Faculté des Sciences et Ingénierie

Mémoire d'habilitation à diriger des recherches

Spécialité : PHYSIQUE

Présenté par
Nicolas SATOR

Propriétés physico-chimiques des silicates et des carbonates fondus par dynamique moléculaire

Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (Sorbonne Université)

soutenu le mardi 4 juillet 2023 devant le jury composé de :

Ali BOUHIFD	-	rapporteur
Jean-Marc DELAYE	-	rapporteur
Daniel NEUVILLE	-	examinateur
Agilio PADUA	-	rapporteur
Marco SAITTA	-	examinateur
Chrystèle SANLOUP	-	examinatrice

Avant-propos

Ce mémoire d’habilitation à diriger des recherches rassemble en les résumant mes travaux sur les liquides silicatés ou carbonatés réalisés au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (Sorbonne Université) avec Bertrand Guillot et nos jeunes collaborateurs, étudiants, doctorants et postdocs.

Depuis le début de ma carrière, le fil directeur de mes activités de recherche est la physique des liquides modélisés par dynamique moléculaire classique. À l’aide de cette puissante technique de simulation numérique, je me suis intéressé aux propriétés de fluides aussi divers que la matière nucléaire, les suspensions colloïdales et, plus récemment, les magmas. Le cadre unifié qu’offre la modélisation par dynamique moléculaire permet en effet de calculer des grandeurs physiques qui caractérisent un fluide tant à l’échelle atomique qu’à l’échelle macroscopique et de comprendre ses propriétés thermodynamiques et dynamiques à l’aune de sa structure microscopique.

Ma thèse sous la direction de Xavier Campi et d’Hubert Krivine (LPTMS, Paris-Sud) portait ainsi sur la correspondance entre le diagramme de phase d’un fluide simple et sa structure en terme d’amas de particules, avec des applications à la fragmentation de noyaux atomiques observée dans les accélérateurs d’ions lourds. Pendant mon postdoc dans l’équipe d’Antonio Coniglio (Université de Naples), c’est à la gélification des suspensions colloïdales et au lien entre propriétés dynamiques et formation d’amas percolants que j’ai consacré mes travaux de recherche. À partir de 2005, après mon recrutement comme maître de conférences au LPTMC à l’Université Pierre et Marie Curie, devenue Sorbonne Université, j’ai développé une longue collaboration avec Bertrand Guillot. Bénéficiant de son expertise en physico-chimie et de ses connaissances approfondies en sciences de la Terre, j’ai changé d’objet d’étude et de domaine scientifique pour m’intéresser aux propriétés des liquides silicatés ou carbonatés. De la physique nucléaire à la géochimie en passant par la matière molle : changement de système étudié, changement de culture, mais même approche scientifique basée sur les simulations de dynamique moléculaire et sur un profond intérêt pour les échanges fructueux avec des expérimentateurs de ces disciplines.

Changement d’échelle également, car si nous modélisons les magmas au niveau atomique ils jouent un rôle essentiel à l’échelle de la Terre et des autres planètes telluriques. Le chapitre [A](#) présente brièvement le contexte indispensable pour comprendre la suite de ce mémoire : comment se forment les magmas dans le manteau terrestre ? comment interviennent-ils dans la dynamique du manteau et dans les cycles biogéochimiques de l’eau et du carbone ? quelles sont les conditions thermodynamiques dans lesquelles ils évoluent ? et enfin quelles sont les propriétés clés qui doivent être déterminées par des expériences et des simulations pour mieux comprendre leurs comportements ? Au chapitre [B](#), nous expliquons notre approche scientifique et donnons une vue d’ensemble de nos travaux (présentation synthétique et liste de publications) et une description sommaire des champs de force que nous avons développés. Les chapitres suivants sont consacrés à l’exposition de nos principaux résultats sur les silicates fondus (chapitre [C](#)), les carbonates fondus (chapitre [D](#)) et sur ces liquides porteurs de volatils : H_2O , CO_2 et gaz rares (chapitre [E](#)). Chacun de ces chapitres est complété par un article publié avec un étudiant ou une étudiante dont nous avons dirigé les recherches. Enfin, une conclusion générale et des perspectives sont proposées au chapitre [F](#).

Table des matières

A	Une brève introduction sur les magmas	1
1	Genèse et rôles des magmas dans la géodynamique	1
1.1	Un manteau terrestre bien solide	1
1.2	... et pourtant (parfois) il fond!	4
1.3	Magmatisme et volcanisme : une grande variété de liquides silicatés ou carbonatés	5
2	Propriétés physiques des liquides silicatés ou carbonatés	11
2.1	Expériences et simulations de dynamique moléculaire	11
2.2	Thermodynamique, structure et propriétés de transport	15
B	Développer des champs de force en dynamique moléculaire	23
1	Les trois piliers de notre approche	23
2	Vue d'ensemble	25
3	Le cœur de la dynamique moléculaire : le champ de force	28
3.1	Pour les silicates fondus	28
3.2	Pour les carbonates fondus	31
3.3	Pour les volatils dans un silicate ou un carbonate	33
3.4	Détails techniques des simulations MD	36
C	Les silicates fondus	37
1	Propriétés thermodynamiques et structure microscopique	37
1.1	Densité et équation d'état	37
1.2	Structure microscopique	40
2	Propriétés de transport	42
2.1	Coefficients de diffusion	43
2.2	Conductivité électrique	45
2.3	Viscosité	47
3	Variété des compositions et complexité des comportements : les silicates planétaires	49
D	Les carbonates fondus	69
1	Propriétés thermodynamiques et structure microscopique	69
1.1	Densité et équation d'état	69
1.2	Structure microscopique	71
1.3	Tension de surface	72
2	Propriétés de transport	74
2.1	Coefficients de diffusion	74
2.2	Conductivité électrique	74
2.3	Viscosité	77
3	Le système $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$	79
E	Les magmas porteurs de volatils : H_2O, CO_2 et gaz rares	97
1	Du CO_2 dans les silicates : solubilité et vésicularité	97
1.1	Une solubilité du CO_2 élevée : prédiction théorique et confirmation expérimentale	98
1.2	Propriétés des silicates porteurs de CO_2	102
1.3	Vésicularité du CO_2 dans les silicates	103
2	Des gaz rares dans les magmas	104
2.1	Solubilité des gaz rares dans les silicates	104

2.2	Solubilité des gaz rares dans les carbonates	106
3	Les magmas hydratés	107
3.1	L'eau dans les silicates	107
3.2	L'eau dans les carbonates : mesure de la densité de carbonates hydratés	129
F	Conclusion et perspectives	131
1	Propriétés physico-chimiques des mélanges silicates-carbonates : développement d'un champ de force avec transfert de charge	132
2	Distribution en taille des exoplanètes : solubilité de H ₂ dans les silicates	133
	Bibliographie	135

Une brève introduction sur les magmas

Sommaire

1	Genèse et rôles des magmas dans la géodynamique	1
1.1	Un manteau terrestre bien solide	1
1.2	... et pourtant (parfois) il fond!	4
1.3	Magmatisme et volcanisme : une grande variété de liquides silicatés ou carbonatés	5
2	Propriétés physiques des liquides silicatés ou carbonatés	11
2.1	Expériences et simulations de dynamique moléculaire	11
2.2	Thermodynamique, structure et propriétés de transport	15

Les liquides silicatés ou carbonatés sont les principaux constituants des magmas qui, prenant naissance en profondeur dans les roches du manteau terrestre, jouent un rôle si important dans la dynamique de la Terre depuis sa formation : de l’océan magmatique qui recouvrait notre planète sur des milliers de kilomètres de profondeur dans ces premières dizaines de millions d’années, au volcanisme qui continue de façonner sa surface, parfois de manière spectaculaire, en passant par les cycles biogéochimiques, en particulier ceux de l’eau et du carbone transportés par les magmas du manteau vers l’atmosphère.

Dans cette trop brève introduction¹ nous proposons au lecteur peu familier avec les sciences de la Terre une description succincte du manteau terrestre et des principales caractéristiques des magmas sur Terre et sur les autres planètes telluriques du système solaire, voire sur les exoplanètes (section 1). Cette première section permettra de préciser les domaines de température, de pression et de composition chimique des liquides silicatés ou carbonatés d’intérêt géophysique et de présenter les principales propriétés physico-chimiques qu’il est nécessaire de connaître pour mieux comprendre le comportement et le rôle des magmas. À la section 2 nous recenserons les grandeurs physico-chimiques étudiées dans ce travail de recherche et les différentes méthodes, expérimentales ou numériques, mises en œuvre pour les mesurer ou les calculer, en précisant les avantages et les limites de ces approches. Tout en insistant sur leur complémentarité essentielle, c’est un des principaux messages de ce mémoire.

1 Genèse et rôles des magmas dans la géodynamique

1.1 Un manteau terrestre bien solide

L’analyse des données sismologiques associée à des expériences de minéralogie a permis de construire le modèle en couche de la Terre, dit PREM (Preliminary Reference Earth Model [Dziewonski 1981]). Comme l’illustre la figure A.1, placé entre la croûte et le noyau, à des profondeurs comprises entre 20 km et 2900 km, le manteau terrestre est solide et représente 84 % du volume et 67 % de la masse de notre planète. Ces grandes profondeurs et le transport de la chaleur à travers le manteau² impliquent d’importants gradients de pression et de température de la surface terrestre à la base du manteau : de 1 bar (soit $P \simeq 0$ GPa)

1. Le lecteur trouvera une très bonne introduction sur « L’intérieur de la Terre et des planètes » dans le livre d’Agnès Dewaele et de Chrystèle Sanloup [Dewaele 2005].

2. Ce flux de chaleur provient de l’énergie primitive accumulée lors de la formation de la Terre par accréation de planétésimaux et surtout de l’énergie libérée par les éléments radioactifs présents dans le manteau et la croûte.

à 136 GPa et de 300 K à ~ 4000 K. Compte tenu de la densité des roches qui le constituent, la pression lithostatique dans le manteau augmente presque linéairement avec la profondeur d'environ

1 GPa (ou 10 kbar) pour 30 km,

un ordre de grandeur qu'il est souhaitable de garder en tête. L'évolution de la température moyenne avec la profondeur est, elle, donnée par le géotherme déterminé par des modèles qui reposent sur l'estimation des flux de chaleur et sur des données de minéralogie, en particulier les transitions de phase cristalline³. Ces gradients de pression et de température génèrent des mouvements convectifs des roches du manteau, qui entretiennent la dynamique de la tectonique des plaques et, comme nous allons le voir, provoquent les éruptions volcaniques et participent au cycle de l'eau et du carbone sur Terre.

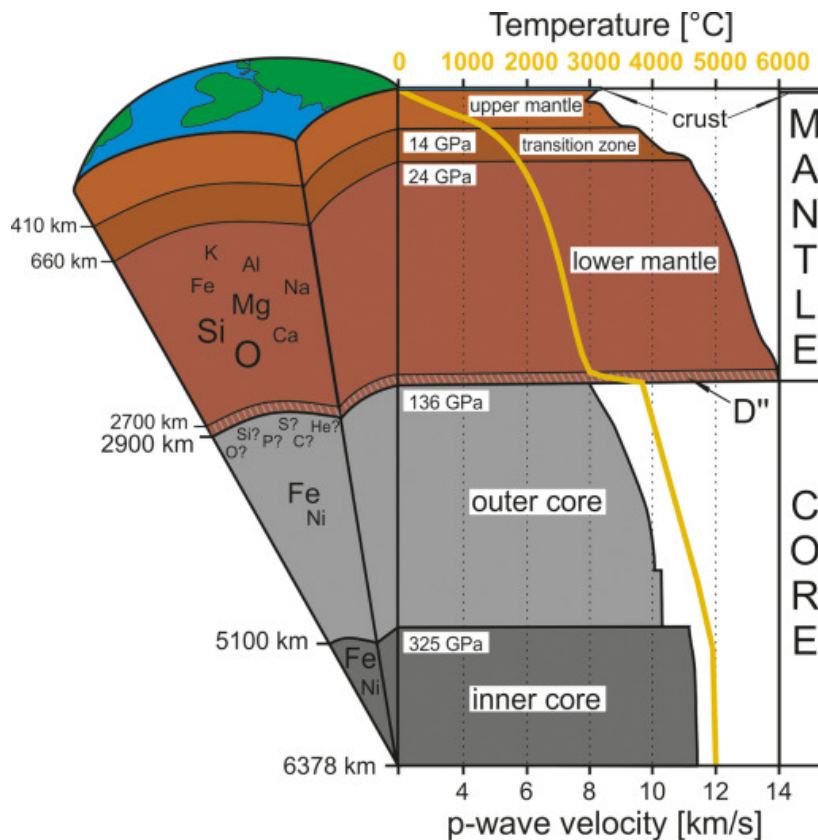


FIGURE A.1 – Coupe de la Terre indiquant ses différentes couches, leurs principaux éléments chimiques, ainsi que la pression (en GPa) et les profils de la température (en °C et en jaune) et de la vitesse des ondes (de compression) sismiques primaires en fonction de la profondeur. La « Low Velocity Zone », est marquée par le creux dans ce profil de vitesse à 150–220 km de profondeur (d'après [Mundl-Petermeier 2021]).

Des discontinuités des vitesses des ondes sismiques, mises en évidence à certaines profondeurs, s'expliquent par des changements de propriétés physiques des roches (essentiellement des transitions de phase cristalline des minéraux). Ces discontinuités, représentées sur la figure A.1, sont plus ou moins marquées selon les régions du manteau. Elles délimitent différentes enveloppes du manteau qui seront évoquées dans la suite de ce mémoire :

- L'isotherme 1573 K (à ~ 100 –300 km de profondeur, soit ~ 3 –10 GPa) marque la séparation entre les plaques **lithosphériques** et l'**asthénosphère**. Ces plaques, constituées par la croûte et une couche

3. Le géotherme dépend du modèle utilisé et est mal contraint (avec des incertitudes de ± 100 K). Quelques valeurs de température sont indiquées ci-dessous en fonction de la profondeur. La Terre se refroidissant, le géotherme a bien sûr évolué au cours de son histoire. Aujourd'hui encore le géotherme peut varier de plusieurs centaines de degrés entre le manteau (relativement froid) sous un continent et le manteau (plus chaud) sous une dorsale océanique.

supérieure rigide du manteau, transportent la chaleur de manière diffusive et reposent sur l'asthénosphère, une partie ductile et convective du manteau.

- Entre 150 km (5 GPa) et 220 km (7 GPa) de profondeur : La « **Low Velocity Zone** » (LVZ), dans laquelle la vitesse des ondes sismiques diminuent, dans la partie supérieure de l'asthénosphère.
- Entre ~ 400 km (14 GPa et 1750 K) et 660 km (24 GPa et 1900 K) de profondeur : La **zone de transition**. La séparation à 660 km de profondeur entre le manteau supérieur et le manteau inférieur correspond à une transition de phase cristalline des principaux minéraux du manteau, qui conserve à peu près la même composition chimique jusqu'à sa base.
- Entre ~ 2700 et 2900 km de profondeur (136 GPa et ~ 4000 K), à la base du manteau juste au-dessus du noyau : La **couche D''**. Cette enveloppe encore mal connue est le lieu d'échanges chimiques et thermiques avec le noyau. Elle recevrait des matériaux portés par des plaques de subduction et serait la source de panaches (remontées de matériel mantellique chaud) donnant naissance au volcanisme de point chaud, comme dans l'archipel d'Hawaï.

La sismologie et la pétrologie nous apprennent que le manteau est constitué de roches silicatées, tout comme notre lune et les autres planètes telluriques. Ainsi, la composition chimique *moyenne*⁴ des minéraux du manteau, supposée relativement homogène avec la profondeur, peut se décomposer en une liste d'oxydes (le pourcentage massique, wt%, est indiqué) [Allègre 1995] : SiO₂ (46 wt%), MgO (38 wt%), FeO ou Fe₂O₃ selon le degré d'oxydation du fer (7,5 wt%), Al₂O₃ (4 wt%), CaO (3,2 wt%), Na₂O (0,4 wt%), TiO₂ (0,2 wt%) et K₂O (0,03 wt%). Ces neuf éléments représentent environ 99 % (59 % pour l'oxygène uniquement) du nombre de tous les atomes présents dans le manteau.

Les éléments volatils : D'autres éléments présents dans le manteau ont été produits par la désintégration d'éléments radioactifs, c'est le cas d'isotopes des gaz rares, ou ont été apportés sur Terre par les planétésimaux, qui ont formé notre planète par accréation il y environ 4,5 milliards d'années, puis par des astéroïdes ou des météorites. Ces éléments sont intégrés dans la matrice silicatée en très faibles quantités, mais peuvent néanmoins jouer des rôles fondamentaux en sciences de la Terre et modifier drastiquement les propriétés des magmas. Certains d'entre eux sont appelés **volatils** en raison de leur facilité à s'évaporer ou plus généralement à être dans une phase fluide à la surface de la Terre [Behrens 2006]. C'est le cas principalement de l'hydrogène (eau), du carbone (CO₂), des gaz rares, de l'azote et du soufre. Dans la suite de ce mémoire nous nous intéresserons aux trois premiers :

- **L'eau** : Même avec une concentration moyenne très faible, estimée entre 100 et 1000 ppmw⁵ dans le manteau, l'intérieur de la Terre est en fait le principal réservoir d'eau, stockant 18^{+81}_{-15} fois la masse des océans [Peslier 2017] (ces incertitudes en disent long sur la difficulté d'une telle évaluation, surtout dans le manteau inférieur et dans le noyau). La répartition de l'eau dans le manteau n'est pas homogène, la zone de transition en contiendrait 1000 ppmw, le manteau supérieur de 50 à 200 ppmw et le manteau inférieur, seulement 20 ppmw [Hirschmann 2006], mais cette valeur est probablement sous-estimée. L'eau peut se trouver sous forme moléculaire (H₂O) ou d'ions hydroxyles (OH⁻) aux interstices entre les minéraux ou incorporée dans leurs structures cristallines.
- **Le carbone** : Le manteau est également le réservoir terrestre le plus important du carbone, dont la concentration moyenne est ~ 400 ppmw CO₂, avec des variations de 60 à 1800 ppmw selon les régions du manteau et une répartition en son sein encore mal connue [Dasgupta 2010]. À grande profondeur, 150 km (soit $P > 5$ GPa) le carbone est stocké sous des formes réduites : graphite, diamant, voire carbure. Entre 150 km (~ 5 GPa) et 90 km (~ 3 GPa), le carbone est principalement sous forme de carbonates de composition dolomitique (CaMg(CO₃)₂), avec une prédominance des phases riches en MgCO₃ (magnésite) en profondeur, entre 150 et 120 km, et des phases riches en CaCO₃ (calcite ou aragonite) à plus faible profondeur (voir la figure A.2).

4. Cette composition moyenne est typique de la roche la plus présente dans le manteau supérieur, la péridotite.

5. Partie par million en masse d'eau. De même la teneur en carbone est comptée plus loin en ppmw CO₂, i.e. rapportée à la masse de CO₂ et non de C.

- **Les gaz rares** : Leurs concentrations dans le manteau sont probablement très faibles. Sans électron de valence disponible, les gaz rares sont relativement inertes chimiquement (surtout He, Ne et Ar) ce qui rend leur comportement géochimique particulièrement simple à étudier (contrairement à celui de l'eau ou du dioxyde de carbone). Certains isotopes étant radiogéniques, leurs rapports isotopiques sont de précieux traceurs géochimiques pour localiser la région source d'un échantillon et étudier l'évolution de processus géophysiques, comme le dégazage du manteau terrestre.

1.2 ... et pourtant (parfois) il fond !

Comme le montre les études sismologiques et les diagrammes de phase de ses assemblages de minéraux, le manteau terrestre est globalement solide sur toute sa profondeur. Autrement dit, le géotherme est en général inférieur au solidus des matériaux mantelliques. Pourtant, localement, des roches entraînées par des mouvements convectifs ascendants peuvent fondre partiellement par décompression (qui peut être quasi-isotherme), leur température devenant supérieure au géotherme, elle peut dépasser celle du solidus⁶. Les minéraux constituant une roche ayant des températures de fusion différentes, la fusion est partielle et *a priori* incongruente (les compositions chimiques du liquide et du solide sont différentes). Dans les conditions thermodynamiques actuelles du manteau la fusion est relativement rare, on estime ainsi qu'environ 1 % du volume du manteau terrestre est fondu

Par ailleurs, la présence d'éléments volatils dans les roches, comme l'eau et le carbone, peut considérablement abaisser les températures de fusion des minéraux à une pression donnée, rendant potentiellement possible la fusion partielle de roches dans l'ensemble du manteau supérieur (jusqu'à 660 km de profondeur, soit ~ 24 GPa) [Dasgupta 2018]. En effet, une très faible quantité d'eau ou de carbone (quelques centaines de ppmw) suffit à faire chuter les températures de solidus de plusieurs centaines de degrés et à produire de petites quantités de liquide (typiquement < 1 % en volume de la roche) au sein de la matrice cristalline (voir références dans [Gaillard 2019]). De plus les éléments volatils sont souvent incompatibles et enrichissent le liquide formé, en particulier en eau ou en CO₂, ce qui peut conduire à des changements importants, voire drastiques, de ses propriétés physiques comme nous le verrons dans la suite.

Lors de la fusion partielle, le liquide est d'abord localisé aux joints de grain entre deux cristaux. Il peut y rester piégé, mais si sa densité est inférieure à celle des roches environnantes le liquide aura tendance à monter dans le manteau par poussée d'Archimède. Au cours de son ascension la fusion augmentant par décompression, le liquide pourra occuper des volumes macroscopiques et former un magma, c'est-à-dire un liquide silicaté et/ou carbonaté contenant éventuellement des cristaux et des gaz dissous (H₂O, CO₂...).

L'existence des magmas en profondeur : Si à la surface de la Terre les coulées de lave sont facilement observables lors d'une éruption volcanique, la présence de magma en profondeur est largement admise grâce à un ensemble d'observations et de mesures indirectes (voir par exemple [Dasgupta 2018]) :

- Des inclusions vitreuses piégées au sein d'une roche magmatique, collectée après une éruption volcanique, fournissent des informations sur la composition du liquide d'origine et sur les conditions thermodynamiques juste avant sa trempe. Ces inclusions proviennent essentiellement de la lithosphère, mais certaines sont contenues dans des diamants naturels venant du manteau inférieur.
- Des expériences en laboratoire établissent le diagramme de phase (solidus et liquidus en particulier) d'assemblages de minéraux d'intérêt géologique. La pétrologie permet ainsi de remonter aux compositions chimiques du magma produit par fusion partielle de ces roches dans certaines conditions thermodynamiques (c'est-à-dire profondeur).
- Le ralentissement des ondes sismiques mesuré dans la « Low Velocity Zone » entre 150 km et 220 km de profondeur, est fréquemment expliqué par la présence de liquides silicatés ou carbonatés [Hirschmann 2010].

6. Le magmatisme de point chaud, comme celui qui produit les éruptions des îles volcaniques d'Hawaï, serait dû à des chauffements localisés à la tête de panaches prenant leur source dans le manteau profond.

- L'interprétation de données magnétotelluriques mettent en évidence des valeurs anormalement élevées de la **conductivité électrique** en profondeur, et en particulier au niveau de la « Low Velocity Zone », qui peuvent s'expliquer par la présence de petites quantités de carbonates fondus, bien plus conducteurs que la roche et même que les liquides silicatés [Gaillard 2008, Sifré 2014, Hammouda 2015].

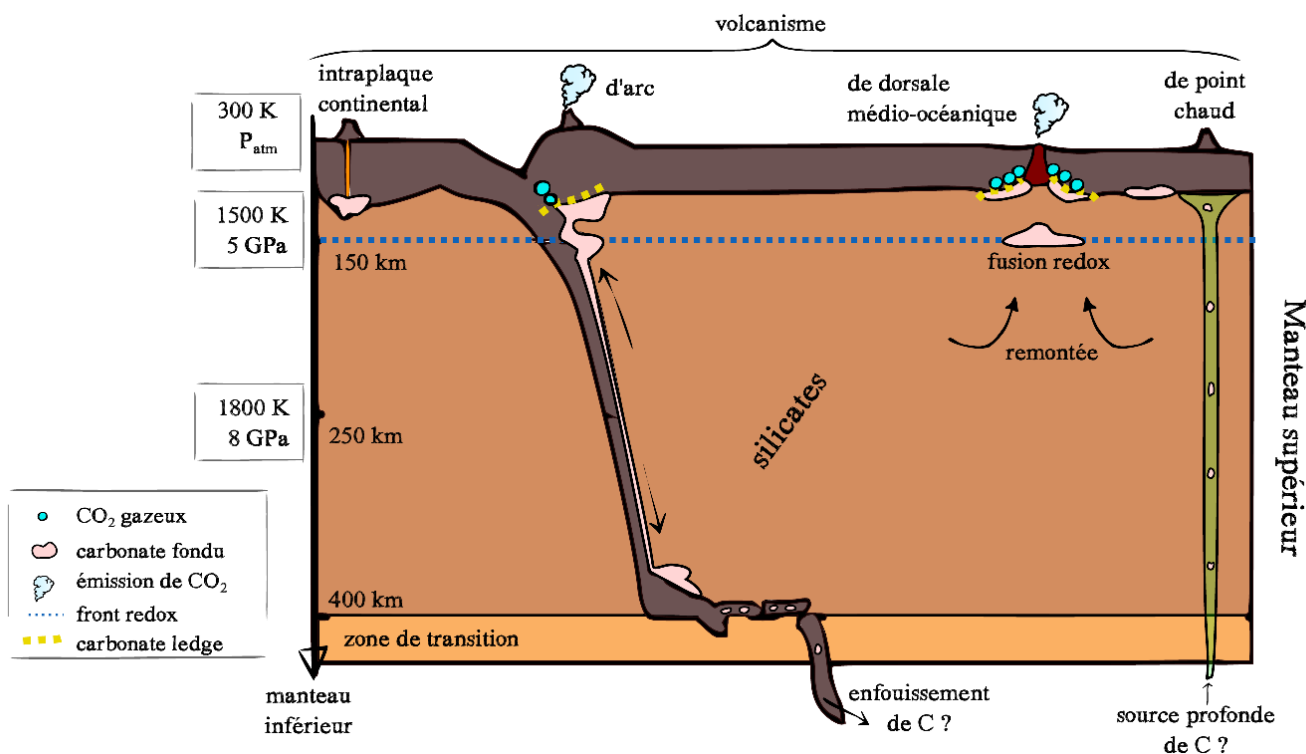


FIGURE A.2 – *Volcanisme et cycle du carbone dans le manteau supérieur : des carbonates fondus en profondeur au dégazage dans l'atmosphère. Une plaque de subduction est également représentée. Les minéraux de carbonate sont prédominants entre la limite appelée « carbonate ledge », à 90 km de profondeur (~ 3 GPa) et le front redox à 150 km de profondeur (~ 5 GPa). La « Low Velocity Zone », est entre 150 et 220 km de profondeur. Cette figure est extraite de la thèse d'Elsa Desmaele, d'après [Hammouda 2015].*

1.3 Magmatisme et volcanisme : une grande variété de liquides silicatés ou carbonatés

Bien que n'occupant qu'une infime fraction ($\sim 1\%$) du manteau terrestre, les magmas jouent un rôle fondamental dans la géodynamique actuelle, de leur contribution aux cycles biogéochimiques terrestres au volcanisme en passant par la tectonique des plaques. Et dans sa jeunesse la Terre, comme toutes les planètes telluriques du système solaire, ou en dehors, était intégralement formée d'un océan magmatique. Dans cette section nous décrivons brièvement les principales manifestations des magmas, en insistant sur les propriétés physico-chimiques (en gras dans le texte) des liquides silicatés ou carbonatés qui doivent être connues en fonction de la pression, de la température et de la composition, pour mieux comprendre les phénomènes géophysiques dans lesquels ils sont impliqués. Et, comme nous l'évoquerons ensuite, ces liquides ont également un intérêt industriel pour la conception des verres et des piles à combustible à carbonate fondu. Nous verrons enfin qu'à partir de la composition chimique moyenne du manteau solide, celle des liquides silicatés ou carbonatés varie largement.

a) Migration des magmas dans le manteau et volcanisme

De sa naissance en profondeur dans le manteau jusqu'à son éventuelle éruption et à son refroidissement en une roche magmatique, un magma a un comportement dynamique qui dépend fortement de ses propriétés physiques :

- La mobilité du magma dans le manteau : L'ascension d'un magma dépend essentiellement de sa **densité**, qui doit être inférieure à celle de la roche environnante pour atteindre la surface terrestre, et de sa **viscosité**. Ces deux grandeurs doivent donc être connues dans les conditions thermodynamiques imposées à une certaine profondeur⁷. Étant moins visqueux d'une vingtaine d'ordres de grandeur que les roches du manteau, les magmas transportent efficacement la matière et la chaleur à l'intérieur des planètes telluriques. Ils participent ainsi activement à la dynamique du manteau (tectonique des plaques) et à la différenciation chimique de la Terre.

Les liquides carbonatés sont a priori peu répandus dans le manteau terrestre comparés aux liquides silicatés [Gaillard 2008], mais leur plus faible densité et leur grande fluidité (avec une viscosité aussi faible que celle de l'eau à l'ambiante) leur assurent une grande mobilité par rapport aux magmas silicatés. De plus leur conductivité électrique est plus élevée, d'un facteur 10 à 100, que celle des silicates dans les mêmes conditions thermodynamiques, ce qui en fait de bons candidats pour expliquer les conductivités électriques élevées mesurées dans la « Low velocity zone » [Gaillard 2008, Dasgupta 2010]. Déterminer la **conductivité électrique** des liquides silicatés et carbonatés en fonction de la pression et de la température est donc indispensable pour interpréter les données magnétotelluriques.

- La participation aux cycles biogéochimiques terrestres et le dégazage du manteau : Comme on l'a vu, les composés volatils (H_2O , CO_2 ...) favorisent la fusion partielle et sont extraits de la matrice cristalline vers le magma en profondeur. Pour comprendre ces processus il est nécessaire de connaître la **solubilité** de ces volatils dans le magma, c'est-à-dire la quantité maximale qui peut être dissoute dans des conditions thermodynamiques données, comment ces composés sont incorporés dans la structure microscopique du liquide, quelle est leur **spéciation** chimique, à quelle vitesse ils **diffusent** dans le liquide.

Ces volatils sont transportés efficacement par le magma à travers le manteau vers la surface. D'autant que la présence d'eau ou de CO_2 diminue la densité du liquide silicaté et augmente sa flottabilité en profondeur. Ces volatils, surtout l'eau, peuvent également avoir un effet drastique sur les propriétés de transport. La viscosité d'un magma faiblement hydraté (qq wt% H_2O) diminue fortement et cet effet est d'autant plus marqué que la température est faible et le fluide anhydre visqueux. Quantifier les **effets de l'eau et du CO_2 sur les propriétés des liquides silicatés** est donc de première importance pour modéliser leur migration dans le manteau.

Durant l'ascension, la pression diminuant, le magma peut devenir sursaturé en ces éléments volatils et des bulles (d'eau ou de dioxyde de carbone) se forment. À l'approche de la surface, ces grands volumes de gaz peuvent provoquer une éruption et sont alors relâchés dans l'atmosphère par le dégazage du magma⁸. Pour comprendre la formation de ces bulles il est indispensable d'estimer la **solubilité** de l'eau et du CO_2 et leur **tension de surface** dans le liquide silicaté. Des roches magmatiques refroidies suffisamment rapidement peuvent d'ailleurs conserver des vésicules de gaz dont le contenu et la fraction volumique qu'elles occupent (i.e la **vésicularité**) livrent de précieuses informations sur l'origine et l'histoire du magma. Et des traceurs comme des gaz rares présents dans le magma peuvent alors avoir tendance ou non à migrer dans les bulles. Ce processus doit être bien décrit pour comprendre le dégazage de la Terre. Par ailleurs, la tension de surface contrôle la distribution d'un liquide dans une matrice poreuse, par exemple au joint de grain d'un polycristal en profondeur dans le manteau

7. La mobilité d'un magma peut être évaluée par le rapport $\Delta n/\eta$, où $\Delta n = n_{\text{roches}} - n_{\text{magma}} > 0$ assure la flottabilité du magma et où η est sa viscosité [Connolly 2009].

8. Les plaques océaniques sont hydratées et recouvertes de carbonates provenant de la décomposition de la matière organique. Leur subduction entraîne dans le manteau des quantités d'eau et de carbone, créant un flux entrant de volatils à l'intérieur de la Terre (voir la figure A.2).

terrestre. Bien que moins fréquents dans le manteau, les carbonates fondus contribuent également et de manière évidente au transport et au cycle du carbone [Dasgupta 2013, Dasgupta 2018].

- Le transport des gaz rares, de précieux traceurs géochimiques : Lors de la fusion partielle des roches en profondeur, les gaz rares ont tendance à passer dans le liquide silicaté, puis dans des bulles d'eau ou de CO₂ qui se forment dans les magmas sursaturés et sont finalement rejetés dans l'atmosphère lors des éruptions volcaniques. Mais les mécanismes précis de leur transport du manteau profond à l'atmosphère sont encore débattus [Gonnermann 2009]. Il est donc important d'estimer la **solubilité et les coefficients de diffusion des gaz rares** dans un magma, et d'étudier comment ces gaz rares se répartissent entre le liquide silicaté (ou carbonaté) et les bulles de gaz (H₂O ou CO₂).
- Le volcanisme : La lave émise par les volcans à la surface de la Terre est aujourd'hui la manifestation la plus spectaculaire du magmatisme. Les types d'éruption, effusif ou explosif⁹, dépendent essentiellement des propriétés physico-chimiques des magmas et en particulier de leur **viscosité** et de leur **densité**, contrôlées par leur composition chimique et leur température. Plus précisément la volcanologie a mis en évidence de nombreux phénomènes (vésiculation, dégazage, mécanisme de fragmentation du magma. . .) qui nécessitent une connaissance précise des propriétés physico-chimiques des magmas à faible pression et haute température.

Aujourd'hui, les plus grandes quantités de lave ($\sim 21 \text{ km}^3$ par an, soit 90 % du volcanisme terrestre [Perfit 2000]) sont émises le long des 75 000 km de rides océaniques, qui forment des chaînes de volcans sous-marins où la croûte océanique est continûment produite (voir la figure A.2). D'autres formes de volcanisme plus spectaculaires sont bien connues, même si elles produisent de plus faibles quantités de lave. Ainsi, le volcanisme d'arc, souvent de type explosif, naît à l'aplomb des zones de subduction, par exemple le long de la cordillère des Andes, d'où le nom « andésite » d'une roche magmatique issue de ces laves.

Les laves émises aujourd'hui à la surface de la terre sont silicatées. Seul le volcan tanzanien Ol Doinyo Lengai émet une **carbonatite** : une lave qui contient au moins 50 wt% de carbonates et qui est pauvre en silice (SiO₂ < 20 wt%). Plus surprenant encore, il s'agit d'une natrocarbonatite, composée en majorité de carbonate de sodium, alors que les roches magmatiques carbonatées collectées à travers le monde sont principalement constituées de mélanges de carbonates de calcium et de magnésium appelés dolomite [Woolley 2005, Jones 2013]. Dans le passé de très grandes quantités de carbonates fondus ont en effet été émises par l'activité volcanique, comme le montre la pétrologie [Mitchell 2005, Woolley 2008].

Une fois refroidie, ces laves forment une grande diversité de roches ignées¹⁰ qui forment l'essentiel de la croûte terrestre. Et si la surface continentale émergée est principalement recouverte de roches sédimentaires, de « grandes provinces ignées » subsistent, comme les trapps du Deccan en Inde, vastes plateaux formés d'un empilement de coulées de lave basaltique émises il y a ~ 60 millions d'années.

b) Océan magmatique et planétologie

Les roches ne fondent pas seulement sous l'effet d'une décompression. Au contraire, un impact violent peut libérer suffisamment d'énergie pour les faire fondre¹¹. Ainsi, la Terre et les autres planètes telluriques se sont formées par l'accrétion de planétésimaux entrant en collision. Pendant une centaine de millions d'années, les roches en fusion forment alors un océan magmatique [Elkins-Tanton 2012]. Au sein de cette boule de magma, la différenciation chimique a engendré en son centre un noyau principalement constitué de l'élément le plus lourd, le fer (voir la figure A.3). Le refroidissement et la cristallisation progressive de l'océan

9. Dans le premier cas la lave fluide a tendance à couler le long des flancs du volcan, dans le second l'éruption d'une lave plus visqueuse et initialement riche en gaz dissous (H₂O et CO₂) est brusque et fragmentée.

10. Les roches magmatiques ou roches ignées sont formées par la solidification d'un magma en profondeur ou d'une lave à la surface de la Terre.

11. C'est le principe des compressions par onde de choc utilisées dans les techniques de compression dynamique pour atteindre les plus hautes pressions et températures en laboratoire (voir section 2.2).

magmatique a alors formé la croûte et le manteau silicatés. Du magma primitif serait encore piégé à la base du manteau dans la couche D" [Labrosse 2007]. Des impacts géants plus tardifs, comme celui qui a donné naissance à la Lune, ont également contribué à provoquer des épisodes volcaniques générant d'importantes effusions basaltiques [Elkins-Tanton 2005], voire de nouveaux océans magmatiques.

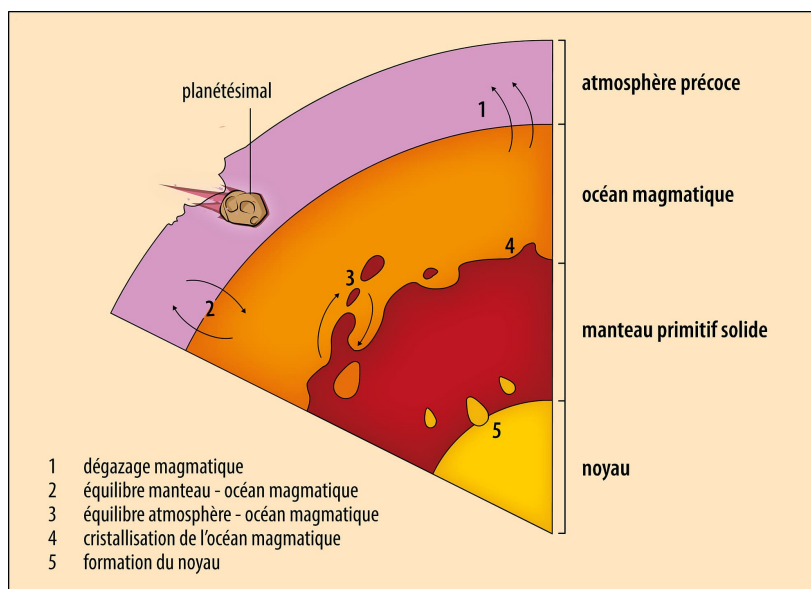


FIGURE A.3 – Représentation schématique d'un océan magmatique, sur laquelle il faut permuter les points 2 et 3 (Encyclopædia Universalis France).

Les modèles géophysiques qui décrivent la dynamique des océans magmatiques reposent bien entendu sur la connaissance des propriétés physico-chimiques des liquides silicatés aux hautes pression et température (voir par exemple [Hamano 2013, Monteux 2016]), en particulier la **densité**, la **viscosité** et la **capacité calorifique**. La **solubilité des gaz** (H_2O , CO_2 ...) dans ces liquides est également de première importance pour comprendre le dégazage d'un océan magmatique et la formation de l'atmosphère, qui a son tour modifie les conditions thermodynamiques en surface et conditionne l'évolution de l'océan magmatique.

Le magmatisme et le volcanisme concernent bien sûr toutes les planètes telluriques du système solaire et des exoplanètes. Sur la Lune et sur Mars, un volcanisme de silicates riches en fer était très actif dans leur jeunesse et peut-être encore « récemment ». Des écoulements de lave de moins de 100 millions d'années ont été identifiés sur la Lune [Braden 2014] et Mars pourrait encore avoir une activité volcanique [Hauber 2011]. Vénus, dont la croûte est formée d'une unique plaque tectonique est géologiquement active et présente une grande variété de volcanisme. Des roches ignées auraient d'ailleurs des compositions silicatées proches de celles de magmas terrestres [Treiman 2007] et un volcanisme carbonatitique pourrait expliquer les canaux d'érosion observés à la surface de Vénus [Williams-Jones 1998]. Les roches à la surface de Mercure diffèrent en composition de celles des autres planètes telluriques en étant riches en magnésium et pauvres en fer [Weider 2015]. De grandes hétérogénéités de composition pourraient être dues à différents degrés de fusion partielle provoquée par des séries d'impacts il y a plus de 3,7 milliards d'années [Vander Kaaden 2017].

Enfin, les récentes et nombreuses observations d'exoplanètes ont mis en évidence des planètes telluriques, certaines orbitant à proximité de leur étoile seraient couvertes d'un profond océan magmatique (voir par exemple [Samuel 2014]). Nous reviendrons sur ce point dans la conclusion de ce mémoire, au chapitre F.

c) Liquides silicatés ou carbonatés en sciences des matériaux

Si les liquides silicatés ou carbonatés jouent un rôle si important en sciences de la Terre et en planétologie, ils suscitent également un vif intérêt en sciences des matériaux.

Les silicates constituent les verres industriels (vitres, écrans et matrices vitreuses pour contenir des déchets nucléaires), dont le développement depuis des siècles est encore aujourd'hui source de nombreuses questions, tant sur les propriétés mécaniques, thermiques et optiques de ces matériaux que sur la nature fondamentale de la transition vitreuse. Précisons que les compositions de ces verres incluent des éléments qui ne sont pas (ou très peu) présents dans les compositions naturelles, comme le bore et le phosphore, et qui ne sont pas pris en compte par nos champs de force.

Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques des carbonates alcalins fondus (à pression atmosphérique) sont importantes en électrochimie. Étant des liquides très conducteurs ils sont utilisés dans les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC, « Molten-carbonate fuel cell »), qui fonctionnent à partir de 900 K environ et sont peu émettrices de CO₂ [Cassir 2013]. Les mélanges eutectiques d'alcalins (Li₂CO₃-K₂CO₃ et Li₂CO₃-Na₂CO₃) ont des propriétés de conduction remarquables pour des raisons qui restent peu claires. Une approche microscopique permettrait de comprendre les mécanismes sous-jacents et de mieux utiliser les propriétés de ces matériaux. De plus l'ajout d'une petite quantité d'alcalino-terreux (Ca, Mg...) est connue pour améliorer la longévité de ces batteries [Lair 2012]. Les propriétés physico-chimiques (**densité, viscosité, conductivité électrique** ...) de ces carbonates fondus ont déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales, qui pourraient être avantageusement complétées par une modélisation par simulations numériques.

d) Compositions chimiques des silicates et carbonates naturels

En abordant le rôle et les propriétés des magmas à la section précédente, la composition chimique a été évoquée à plusieurs reprises. En fait, les compositions des roches magmatiques collectées à la surface de la Terre et de la Lune ou analysées sur les autres planètes par les sondes spatiales et les astromobiles révèlent une très grande diversité. Les teneurs en silice, en titane, en magnésium ou en fer peuvent ainsi varier continûment sur de larges gammes.

La composition initiale du liquide dépend beaucoup de celle de la roche source, de sa teneur en volatils et de sa localisation dans le manteau, mais aussi des conditions thermodynamiques qui règnent à la surface et au sein de la planète. Ensuite, durant son ascension, la composition (et donc les propriétés physico-chimiques) du magma peuvent évoluer considérablement, suite aux fusions partielles successives, aux différenciations du magma, voire à des cristallisations fractionnées, et d'une manière générale aux interactions avec les roches environnantes du manteau.

Pour prendre en compte la diversité des silicates naturels, il est indispensable de considérer les oxydes les plus abondants : SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O et K₂O. Certains d'entre eux ont en général des teneurs très faibles, mais peuvent se concentrer dans des liquides silicatés particuliers. C'est le cas par exemple du titane dont la concentration dans les magmas terrestres est de l'ordre de 1 %, mais qui peut atteindre 16 % dans les basaltes lunaires. Cette teneur élevée, nous le verrons, est liée à l'histoire particulière de notre satellite.

Différents critères, plus ou moins arbitraires, sont utilisés pour classer les compositions chimiques des magmas silicatés en fonction de leur teneur en oxydes et principalement en SiO₂. Les compositions peuvent être :

- Felsiques ou acides¹² (65 wt% < SiO₂), riches en silice et pauvres en magnésium, en fer et en calcium, à l'image du granite qui constitue l'essentiel de la croûte continentale, ou de la **rhyolite** (du grec « pierre qui coule »), dont la viscosité est particulièrement élevée et qui est relativement rare à la surface de notre planète (Islande, massif de l'Esterel).

12. Le terme « acide » provient de « acide silicique », une ancienne désignation de la silice.

- Intermédiaires ($52 \text{ wt}\% < \text{SiO}_2 < 65 \text{ wt}\%$), typiques du volcanisme d’arc (ou de subduction), comme l’**andésite**, qui tire son nom de la cordillère des Andes. Moins fréquente que le basalte, elle est souvent issue de volcanisme explosif.
- Mafiques ou basiques ($45 \text{ wt}\% < \text{SiO}_2 < 52 \text{ wt}\%$), pauvres en silice et riches en magnésium et en fer (comme leur nom l’indique), comme le **basalte**, qui est la roche magmatique la plus abondante à la surface de la Terre, des mers lunaires et des autres planètes telluriques (Mars, Vénus et Mercure). L’exemple type de basalte est le MORB (pour « mid-ocean ridge basalt »), ou le basalte tholéitique, dont la composition est relativement uniforme et constante le long des dorsales médio-océaniques et reflète celle de la croûte océanique [Klein 1987]. Du fait de leur importance en volcanologie, les propriétés physiques des MORB ont donné lieu à un grand nombre d’expériences en laboratoire. C’est donc le principal liquide silicaté que nous avons étudié.
- Ultramafiques ou ultrabasiques ($\text{SiO}_2 < 45 \text{ wt}\%$), très pauvres en silice et très riches en magnésium et en fer, à l’image de la **péridotite**, la principale roche du manteau supérieur, ou de l’**olivine**, le minéral dominant des péridotites. Mentionnons également la **komatiite**, dont le nom vient d’une rivière en Afrique du Sud. Surtout produite à l’Hadééen (4,6–4 Ga) et à l’Archéen (4–2,5 Ga), cette roche est très rare à la surface de la Terre, mais est présente sur celle de Mars. La **kimberlite** est une roche magmatique riche en H_2O et en CO_2 , qui s’est formée suite à des éruptions très explosives au Crétacé (145–66 Ma). Cette roche est connue pour transporter des diamants formés en son sein en profondeur ou arrachés au manteau lors de son ascension (Kimberley est une ville d’Afrique du Sud).

Pour bien saisir l’étendue des compositions des roches et liquides silicatés mentionnées ci-dessus, nous donnons leurs teneurs massiques en oxydes dans la table A.1. Dans la suite nous retrouverons ces compositions et d’autres encore, indiquées dans la table 4 de [Dufils 2018] à la page 50 de ce mémoire.

Silicate	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NBO/T
Rhyolite	74,5	0,1	13,3	0,3	1,3	0,1	0,8	4,2	5,6	0
Andésite	56,9	1,0	17,5	4,6	3,6	4,3	7,4	3,2	1,5	0,2
MORB	50,9	1,6	15,1	1,1	8,4	7,8	12,0	3,0	0,1	0,7
Komatiite	48,9	0,4	4,1		11,2	27,4	8,1			2,1
Péridotite	45,1		2,7		10,4	38,4	3,4			2,8
Olivine	40,7				8,8	50,5				4
Kimberlite	37,2	2,0	3,5		10,3	36,2	9,0	0,8	1,0	3,3

TABLE A.1 – *Composition chimique typique en oxydes (exprimée en pourcentage massique wt%) des principaux liquides silicatés de composition naturelle étudiés dans nos travaux. Les teneurs les plus importantes ($> 10 \text{ wt}\%$) sont en gras. Le degré de dépolymérisation, NBO/T, est défini page 17. La provenance des roches magmatiques et leur composition précise sont données dans [Dufils 2018], sauf pour la rhyolite et l’olivine [Guillot 2007a] et la kimberlite [Guillot 2011].*

Comme on l’a vu plus haut, les carbonates du manteau terrestre sont principalement de composition alcalino-terreuse, dite dolomitique ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), variant entre les deux pôles, calcique (CaCO_3) et magnésien (MgCO_3). Les carbonates alcalins (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3) ont surtout un intérêt technologique ou industriel, mais ils peuvent être présents dans le manteau, comme le montre la composition de la lave natrocarbonatitique émise par le volcan Ol Doinyo Lengai en Tanzanie : Na_2CO_3 - K_2CO_3 - CaCO_3 (en proportion molaire 0,55 : 0,09 : 0,36). Ce sont donc les pôles purs et les mélanges du système de ces cinq carbonates CaCO_3 - MgCO_3 - Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 , que nous avons étudiés.

2 Propriétés physiques des liquides silicatés ou carbonatés

Connaître les propriétés physiques des liquides silicatés ou carbonatés évoquées à la section précédente est primordial pour décrire le comportement des magmas dans le manteau et lors d'une éruption volcanique, mais aussi pour mieux comprendre les phénomènes géochimiques dans lesquels ils sont impliqués, comme le dégazage du manteau. Des données suffisamment fiables pour être utilisées dans des modèles géophysiques doivent répondre aux deux critères suivants :

- Les compositions des liquides étudiés doivent être réalistes et refléter les contenus en oxydes majeurs des compositions naturelles.
- Les conditions thermodynamiques extrêmes du manteau, en pression et en température, doivent être imposées aux liquides : $P < 24$ GPa et $T < 2000$ K, en se limitant au manteau supérieur (voir la figure A.2).

Trois approches permettent de déterminer les propriétés physico-chimiques des liquides aux hautes pression et température : i) les expériences, ii) les simulations de dynamique moléculaire quantique et iii) les simulations de dynamique moléculaire classique. Nous les décrivons sommairement à la section 2.1 et présentons les grandeurs physico-chimiques d'intérêt à la section 2.2.

2.1 Expériences et simulations de dynamique moléculaire

Avant de montrer comment notre méthode se base sur la complémentarité de ces trois approches (voir le chapitre B), il est important de considérer les avantages, inconvénients et limites de chacune d'entre elles.

a) Expériences

Deux défis expérimentaux doivent être relevés : générer dans l'échantillon étudié de très hautes températures et pressions, puis mesurer *in situ* les grandeurs physiques caractérisant le liquide dans ces conditions extrêmes.

Les dispositifs expérimentaux haute pression ont beaucoup évolué au cours des dernières décennies. Les presses multi-enclumes conçues dans les années 1950 ont ouvert une porte sur le manteau supérieur ($P < 30$ GPa et $T < 3000$ K avec four interne), mais elles n'ont pas de fenêtre optique et seules des mesures *in situ* en rayonnement synchrotron sont possibles. Plus récentes, les cellules à enclumes de diamant ont donné lieu à de grandes avancées dans la connaissance des matériaux du manteau inférieur et du noyau. Le diamant est un matériau peu déformable qui peut être taillé pour offrir une petite surface de contact avec l'échantillon (de taille ~ 50 μm), permettant ainsi d'atteindre les très hautes pressions du noyau terrestre ($P \sim 300$ GPa). Autre avantage, la transparence du diamant à une large gamme de rayonnement électromagnétique, permet d'une part d'utiliser un chauffage par laser ($T < 2500$ K) et d'autre part d'effectuer de nombreuses mesures *in situ* (microscopie, spectroscopie Raman, infrarouge ou rayons X). Enfin, les techniques de compression dynamique par propagation d'une onde de choc, générée par une explosion ou par un projectile à grande vitesse, permettent d'atteindre les plus hautes pressions (~ 1000 GPa) et températures. La densité du matériau peut alors être estimée le long de la courbe d'Hugoniot $P(T)$ par la mesure de la vitesse de l'onde de choc.

Notre connaissance de l'intérieur de la Terre, de sa composition, de sa structure et des conditions thermodynamiques qui y règnent est basée depuis seulement quelques décennies sur ces expériences en laboratoire associées aux mesures de terrain (sismologie, géomagnétisme, magnétotellurique...). À l'aune de l'ampleur et de la difficulté des mesures à réaliser, les dispositifs haute pression présentent toutefois les quelques inconvénients suivants.

Limites des expériences à haute pression :

- La pression et la température dans un petit échantillon peuvent présenter de fortes inhomogénéités, notamment à cause du chauffage laser. Par ailleurs la composition de l'échantillon ne peut pas être

parfaitement contrôlée (échappement de gaz pendant la montée en pression, taux d'humidité de l'air ambiant, réactivité avec les parois...).

- Différents protocoles de mesure d'une même grandeur physique (densité, viscosité, conductivité électrique...) peuvent conduire à des résultats très différents, voire incompatibles.
- Les mesures *in situ* sont délicates à réaliser et une méthode alternative souvent utilisée est d'effectuer une trempe de l'échantillon, en le refroidissant suffisamment rapidement pour obtenir un verre. La structure microscopique désordonnée du verre est en effet similaire à celle du liquide. Les liquides silicatés, dont la haute viscosité facilite le passage à l'état vitreux, se prêtent à ce protocole, contrairement aux liquides carbonatés anhydres qui ne peuvent pas former des verres¹³. Des études expérimentales ont cependant montré que des propriétés microscopiques étaient fortement modifiées lors de la transition vitreuse. C'est le cas par exemple de la solubilité d'un gaz dans le liquide (du gaz peut s'échapper de l'échantillon lors de la trempe) [Burnard 2010] et de la spéciation chimique du CO₂ [Morizet 2001, Nowak 2003] et de l'eau [Nowak 1995].
- Un dispositif expérimental développé par une équipe ne permet de mesurer qu'un nombre réduit de grandeurs physiques (la densité ou la viscosité ou la conductivité électrique...) pour quelques compositions chimiques uniquement et dans une certaine gamme de pression et de température accessibles expérimentalement.

En collectant des données expérimentales obtenues pour différentes compositions chimiques et en supposant l'idéalité des mélanges de carbonates ou d'oxydes pour les silicates, il est possible d'estimer la valeur d'une grandeur physique pour une composition donnée. De tels modèles empiriques ont été proposés par exemple pour évaluer la viscosité [Giordano 2003] ou la densité [Lange 1987, Ghiorso 2004a, Ghiorso 2004b] des silicates, ou celle des carbonates [Liu 2003]. Ils sont très utiles en première approximation, mais ils ne permettent pas toujours de saisir la complexité d'un mélange, en particulier lorsqu'il s'agit d'extrapoler des résultats obtenus à pression ambiante aux hautes pressions du manteau terrestre¹⁴.

b) Simulations de dynamique moléculaire quantique ou classique

La dynamique moléculaire est une méthode numérique basée sur la discrétisation et la résolution des équations du mouvement de N atomes en interaction à l'aide du principe fondamental de la dynamique, $\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i$, où \vec{a}_i est l'accélération de l'atome i de masse m_i à l'instant t et où \vec{F}_i est la force exercée sur i par les autres atomes [Allen 1987, Frenkel 1996]. Les atomes sont contenus dans une boîte cubique de simulation de volume $V = L^3$, la densité particulaire $\rho = N/V$ et la masse volumique sont donc connues exactement. Au cours de la simulation la résolution des équations du mouvement donne l'évolution du micro-état du système : les positions $\vec{r}_i(t)$ et les vitesses $\vec{v}_i(t)$ de chaque atome i en fonction du temps. La structure microscopique du système (positions relatives des atomes) est donc directement accessible. Les grandeurs thermodynamiques et les coefficients de transport sont exprimés par des valeurs moyennes temporelles grâce aux concepts de la physique statistique (voir la section 2.2).

Le cœur de la dynamique moléculaire est bien sûr la détermination du champ de force \vec{F}_i qui décrit les interactions entre les atomes. Toutes les grandeurs physiques calculées dans une simulation en découlent directement :

- Les simulations de dynamique moléculaire classique, notée dans la suite MD pour « molecular dynamics », reposent sur le choix empirique d'une fonction analytique qui décrit le champ de force \vec{F}_i ou, de manière équivalente, l'énergie potentielle d'interaction entre les atomes.
- Dans une simulation de dynamique moléculaire *ab initio*, notée AIMD pour « *ab initio* molecular dynamics », le champ de force est calculé au cours de la simulation en traitant la structure électronique

13. À part quelques rares compositions comme les mélanges K₂CO₃-MgCO₃ [Jones 2013].

14. Par exemple, au-dessus de 10 GPa, le modèle de Ghiorso [Ghiorso 2004a] prédit pour le MORB une compressibilité bien plus faible que celle mesurée [Ohtani 2001] ou calculée par nos simulations, voire une augmentation erronée du module d'incompressibilité K_T avec la température [Ghiorso 2004b, Guillot 2007b].

des atomes par des méthodes de la mécanique quantique, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette prise en compte des degrés de liberté électronique, en plus du mouvement des noyaux atomiques, augmente considérablement le temps de calcul de la simulation, typiquement d'un facteur 10^3 , par rapport aux simulations MD.

La dynamique moléculaire a de nombreux avantages, selon que l'on utilise des simulations MD ou AIMD, mais elle présente également des inconvénients et des limites qu'il est indispensable de connaître.

Avantages de la dynamique moléculaire :

- Une modélisation réaliste de systèmes physico-chimiques complexes, qu'une approche analytique ne permettrait pas de décrire convenablement.
- Une connaissance exacte de la composition chimique du système et un contrôle précis des paramètres externes, comme la température ou la pression, et ce dans des conditions difficiles (voire impossibles) à atteindre expérimentalement.
- La détermination dans un *même cadre théorique* d'un grand nombre de propriétés structurales, thermodynamiques (densité, capacité calorifique...) et de transport (coefficient de diffusion atomique, viscosité, conduction électrique...). Ce cadre unifié permet ainsi de comprendre des propriétés macroscopiques (par exemple la densité) à partir de la structure atomique du liquide, ou de tester la validité de relations empiriques entre grandeurs physiques, comme la relation de Stokes-Einstein entre la viscosité et le coefficient de diffusion. Ces équations sont parfois utilisées dans la littérature sans que leur validité pour une composition chimique et des conditions thermodynamiques données ne soit vérifiée (voir les chapitres C et D).
- La réalisation d'expériences numériques contrôlées, comme la mise en contact de deux fluides pour déterminer les propriétés de mélange ou de solubilité (voir le chapitre E) ou la simulation de la fusion partielle d'un polycristal et l'étude du liquide silicaté aux joints de grains (voir le chapitre C).
- L'étude de la dynamique de phénomènes à l'échelle atomique, comme la formation de bulles de gaz solubilisé dans un liquide (voir le chapitre E).

Limites de la dynamique moléculaire :

- Des approximations sont nécessaires, comme dans toute approche de modélisation, selon le type de simulation utilisé :
 - ▷ Les simulations AIMD s'appuient sur un traitement quantique de la structure électronique qui, bien que plus fondamental et rigoureux que les simulations MD, n'est pas exempt d'approximations. L'approximation de Born-Oppenheimer¹⁵ si usuelle en mécanique quantique semble justifiée en général, mais présente un certain domaine de validité [Scherrer 2017]. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'énergie d'échange-corrélation peut être calculée à l'aide de deux méthodes. La première, l'approximation de la densité locale (LDA pour « Local-Density Approximation »), suppose que le système se comporte comme un gaz homogène d'électrons avec une densité électronique uniforme. En négligeant les effets non-locaux, cette approche conduit à surestimer la densité à une pression donnée. La seconde méthode, dite approximation du gradient généralisé (GGA pour « Generalized Gradient Approximation »), prend en compte des gradients de densité. Bien que plus rigoureuse que la LDA, la GGA tend à sous-estimer la densité [Wan 2007]. Pour décrire des effets fortement délocalisés comme la dispersion, une interaction de paires empirique en $1/r^6$ doit être ajoutée à l'énergie d'interaction entre les noyaux [Wu 2002].

15. La très grande différence de masse entre électrons et noyaux implique une séparation des échelles de temps caractéristiques et donc un traitement différencié de leur dynamique, ce qui simplifie grandement la résolution de l'équation de Schrödinger.

▷ Les simulations de dynamique moléculaire classique sont de nature empirique pour deux raisons. D'abord la forme analytique du champ de force est choisie pour décrire au mieux l'énergie potentielle interatomique, en ne prenant en compte en général que les interactions à deux corps, $v(r)$, qui ne dépendent que de la distance relative r entre les atomes. Comme par exemple le potentiel de Lennard-Jones $v(r) = 4\varepsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6)$. Un tel potentiel effectif ne peut décrire que de manière approchée les interactions et les réactions chimiques entre atomes. Ensuite les valeurs des paramètres du champ de force (par exemple ε et σ pour le potentiel de Lennard-Jones) doivent être ajustées en comparant des grandeurs physiques calculées par la simulation MD avec des données expérimentales ou provenant de simulations AIMD pour certaines compositions chimiques et conditions thermodynamiques (voir le chapitre B).

Les prédictions d'une simulation MD en dehors du domaine de validité confirmé par des comparaisons avec des données sont donc bien sûr discutables. La fiabilité du champ de force repose alors sur la cohérence des comportements des grandeurs physiques entre elles ou avec la composition chimique et les conditions thermodynamiques. En attendant que de nouvelles données expérimentales confirment, ou non, les prédictions de la simulation.

- La taille du système (N et V) et la durée de la simulation sont limitées, en particulier dans le cas des simulations AIMD :

▷ Compte tenu du temps nécessaire pour calculer la structure électronique, une simulation AIMD traite typiquement un nombre d'atomes $N \simeq$ qq 100, dont l'évolution est suivie pendant $\Delta t_{\text{run}} \simeq$ qq 10 ps. Pour un liquide suffisamment fluide ces durées permettent d'atteindre l'équilibre thermodynamique et de déterminer de manière fiable la structure et les grandeurs thermodynamiques comme la pression et la température (avec des fluctuations en $1/\sqrt{N}$). En revanche l'évaluation rigoureuse des grandeurs collectives dynamiques, comme la conductivité ionique et la viscosité, nécessite un plus grand nombre d'atomes et surtout des durées de simulation plus longues (voir la section 2.2).

▷ Avec $N = 10^3$ – 10^6 atomes (soit une taille de boîte, $L \simeq$ 2–50 nm) et des durées de l'ordre de $\Delta t_{\text{run}} \simeq$ 10–100 ns, une simulation MD donne accès en revanche aux grandeurs physiques structurales, thermodynamiques et aux coefficients de transport, à condition d'une part que la taille caractéristique des domaines dans un système hétérogène (par exemple un mélange immiscible) soit inférieure à la taille de la boîte de simulation. Et d'autre part que le temps de relaxation du système soit inférieur à la durée Δt_{run} de la simulation. Ainsi, la dynamique microscopique d'un liquide très visqueux ne peut pas être étudiée par MD. Par exemple, le calcul de la viscosité η est précis tant que $\Delta t_{\text{run}} \gg \tau_{\text{relax}}$, où le temps de relaxation de cisaillement τ_{relax} est estimé par la relation de Maxwell $\tau_{\text{relax}} = \eta/G_\infty$, avec un module de cisaillement à fréquence infinie qui vaut typiquement $G_\infty = 3$ – 30 GPa pour les silicates [Dingwell 1989]. Un liquide silicaté de viscosité ~ 100 Pa.s a donc un temps de relaxation d'environ 3–30 ns. Seules des viscosités inférieures à cette valeur peuvent donc être facilement calculées par une simulation MD, soit typiquement pour des liquides silicatés à $T > 1673$ K environ.

En résumé, les simulations AIMD permettent de déterminer rigoureusement la structure, des grandeurs thermodynamiques et parfois d'estimer l'ordre de grandeur de coefficients de transport, mais seulement pour quelques compositions simplifiées à cause du petit nombre d'atomes et pour quelques points thermodynamiques (P et T) uniquement, compte tenu du temps de calcul important. Les simulations MD sont plus empiriques, mais étant moins coûteuses en temps de calcul elles donnent la possibilité d'étudier de nombreuses grandeurs physiques, en particulier les coefficients de transport, pour de nombreuses compositions et conditions thermodynamiques, dans les limites mentionnées ci-dessus.

2.2 Thermodynamique, structure et propriétés de transport

Les principales propriétés physico-chimiques des liquides silicatés ou carbonatés peuvent être classées en trois catégories : thermodynamique, structure microscopique et propriétés de transport. Nous reprenons dans cette section ces propriétés dont l'importance en sciences de la Terre (et en sciences des matériaux) a été discutée à la section 1. Pour chacune d'entre elles nous indiquons brièvement des dispositifs expérimentaux existants pour les mesurer et, plus précisément, leurs expressions théoriques et la manière de les calculer à l'aide d'une simulation de dynamique moléculaire.

a) Propriétés thermodynamiques

Les principales grandeurs thermodynamiques sont les suivantes, mais cette liste est loin d'être exhaustive :

- L'**équation d'état** du fluide considéré permet de connaître sa **densité** $n(P, T)$ en fonction de la pression et de la température, et donc l'éventuelle flottabilité d'un magma à une profondeur donnée. L'équation d'état de Birch-Murnaghan du troisième ordre [Birch 1947] est souvent utilisée pour les silicates et nous l'avons également choisie pour décrire l'équation d'état des carbonates :

$$P(n, T) = \frac{3}{2}K_T \left\{ \left(\frac{n}{n_T^0} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{n}{n_T^0} \right)^{\frac{5}{3}} \right\} \left\{ 1 - \frac{3}{4}(4 - K'_T) \left[\left(\frac{n}{n_T^0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (\text{A.1})$$

où K_T est le module d'incompressibilité isotherme (« bulk modulus ») à la température T , K'_T sa dérivée par rapport à la pression et n_T^0 la densité de référence à la température T et à $P = 1$ bar. Ces trois grandeurs peuvent elles-mêmes être exprimées de manière paramétrée en fonction de la température (voir par exemple [Dufils 2018], reproduit à la page 50).

- La **capacité calorifique** $C_p(T)$ est indispensable pour modéliser la dynamique et les échanges thermiques d'un magma ou d'un océan magmatique. Faute de données, sa valeur est supposée indépendante de la pression et de la température dans les modèles géophysiques.
- Le **diagramme de phase**, et en particulier les courbes de liquidus et de solidus, est fondamental pour connaître l'état du matériau (voire ses phases cristallines) à une profondeur donnée (P et T données) et pour déterminer la stabilité de la phase liquide dans ces conditions thermodynamiques.

Mesures expérimentales : Mesurer la densité des liquides à haute pression, *in situ*, est un tour de force. Plusieurs méthodes sont utilisées : en observant la flottabilité d'un corps immergé dans le liquide étudié (« sink/float experiment »), par la courbe d'Hugoniot obtenue par la propagation d'ondes de choc dans le matériau (voir la section 2.1) ou, plus récemment, par radiographie X par contraste d'absorption ou par diffraction X [Sanloup 2016]. Le module d'incompressibilité s'évalue à partir de mesures de la vitesse des ultrasons. Il est également possible d'estimer la densité indirectement à partir de la courbe de fusion [Liu 2003].

Calculs en dynamique moléculaire : Dans une simulation dite NVE (ensemble microcanonique), la densité particulière ($\rho = N/V$) est fixée et la température et la pression sont facilement évaluées par le calcul de valeurs moyennes qui convergent rapidement avec une incertitude de l'ordre de ± 1 % [Allen 1987, Frenkel 1996]. Dans une simulation NPT, à pression et température constantes, le volume fluctue et la densité moyenne est estimée à environ ± 1 %. Les courbes d'Hugoniot peuvent également être calculées et comparées à celles obtenues par des expériences de compression par onde de choc [Guillot 2007b]. La capacité calorifique $C_p(T)$ se calcule à partir de la dérivée de l'enthalpie [Guillot 2007a]. En revanche la courbe de fusion ne peut être déterminée que de manière imprécise à l'aide des isothermes du liquide et du solide [Dufils 2017]. D'autres approches basées sur des modèles thermodynamiques sont préférables.

b) Structure du liquide à l'échelle atomique

Sur des distances supérieures à environ un nanomètre les liquides sont désordonnés, mais ils présentent un ordre à courte portée dû principalement aux interactions répulsives, mais aussi attractives. Dans les liquides silicatés et carbonatés, chaque ion est en effet coordonné par une alternance de couches anioniques et cationiques. La description de la structure et de l'environnement atomique des constituants des fluides (et des verres) est au coeur de la physique des liquides pour des questions fondamentales ou pratiques [Henderson 2006]. Ainsi la description à l'échelle microscopique peut donner un éclairage tant sur les mécanismes de solvatation que sur les comportements observés à l'échelle macroscopique. Par exemple une faible densité ou une haute viscosité peuvent être associées à la formation d'un réseau atomique qui structure le fluide lui offrant une plus grande distance interatomique moyenne et/ou des liaisons plus fortes entre atomes. Et les effets de la pression, davantage que ceux de la température, sur la structure du liquide sont d'un intérêt majeur pour comprendre les propriétés des magmas en profondeur.

Dans les liquides carbonatés les liaisons entre cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) et anions (CO_3^{2-}) sont essentiellement ioniques (et non covalentes), ce qui leur confèrent une structure relativement désordonnée et une grande fluidité (voir le chapitre D).

Il en est tout autrement dans les liquides silicatés. Avec ses 4 électrons de valence, l'ion Si^{4+} peut partager quatre liaisons avec des ions O^{2-} et former un tétraèdre SiO_4 dont il occupe le centre (voir figure A.4). Les divers assemblages de ces tétraèdres, connectés par les oxygènes à leurs sommets, offrent une grande variété de structures cristallines aux silicates (chaînes, feuilletés...), dont on trouve des réminiscences dans les verres et, de manière labile, dans les liquides.

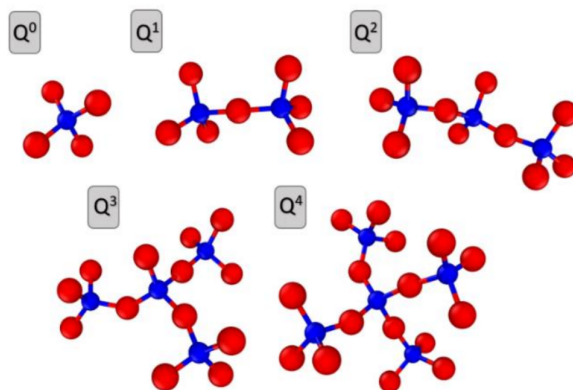


FIGURE A.4 – Les entités Q^n sont constituées d'un tétraèdre SiO_4 connecté par ses oxygènes pontants à $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4 autres tétraèdres (d'après [Pena 2021]).

Comme le silicium Si^{4+} , l'aluminium Al^{3+} et, dans une moindre mesure Ti^{4+} et Fe^{3+} , sont des cations « formateurs de réseau »¹⁶ : deux formateurs de réseau peuvent se connecter par un oxygène dit « pontant », (BO pour « bridging oxygen »). Les formateurs de réseau jouent un rôle crucial dans la structure du réseau silicaté et contribuent à des paramètres structuraux qui varient peu avec la température et la composition chimique, mais qui évoluent avec la pression.

Les cations « modificateurs de réseau », comme de gros cations alcalins (Na^+ , K^+) et des alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}), se lient avec un unique atome d'oxygène, appelé alors « non-pontant », (NBO pour « non bridging oxygen ») brisant des liens du réseau silicaté. Ainsi, un ion oxygène peut être pontant (BO) lorsqu'il est partagé par deux formateurs de réseau, non-pontant (NBO) s'il est lié seulement à un formateur de réseau, ou bien libre. Pour caractériser précisément la structure du liquide on utilise les grandeurs suivantes :

16. Ce sont en général des petits cations de charges relativement élevées, avec une coordinence de 3 ou 4, dont les oxydes peuvent seuls former un verre.

- La **coordinence** d'un élément X , notée N_{XY} dans la suite, est définie comme le nombre moyen d'ions Y (en général de charge opposée) qui entourent cet élément X .
- Les **distances moyennes interatomiques** et plus précisément les **fonctions de distribution de paires** $g(r)$, qui donne la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un atome de référence, rapportée à la distribution uniforme d'un gaz parfait. La **distribution angulaire** entre trois atomes donnés fournit également une information utile sur la structure des liquides, nous le verrons pour l'angle Si-O-Si.
- Les espèces Q^n sont les entités tétraédriques, centrées sur un formateur de réseau, $T = \text{Si}$ ou Al principalement, connectées par un oxygène pontant à $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4 autres entités tétraédriques (voir la figure A.4). Le **nombre BO d'oxygènes pontants** rapporté au nombre T d'entités tétraédriques (i.e. le nombre de formateurs de réseau), BO/T , décrit en général le degré de polymérisation (il vaut 4 dans la silice pure SiO_2), c'est-à-dire la tendance à former un réseau tridimensionnel d'entités tétraédriques. La polymérisation augmente naturellement avec la teneur en formateurs de réseau, en particulier avec celle en SiO_4 . Et les propriétés physiques d'un liquide silicaté, comme la densité ou la viscosité, peuvent dépendre de ce degré de polymérisation [Mysen 1982, Le Losq 2017]. Au contraire, le **nombre NBO d'oxygènes non-pontants** mesure le degré de dépolymérisation du silicate. En première approximation ce nombre est donné par¹⁷ $NBO = 2O - 4T$, où O et T sont les nombres d'atomes d'oxygène et de formateurs de réseau (Si, Al, Ti et Fe^{3+}) [Mysen 2018]. Le rapport NBO/T varie ainsi de 0 dans la silice à 4. Sa valeur est indiquée dans la table A.1 pour plusieurs compositions naturelles.

Ainsi, en première approximation un liquide silicaté peut être vu comme un réseau éphémère d'entités tétraédriques SiO_4 connectés entre elles par des oxygènes pontants et liées par des oxygènes non-pontants à des modificateurs de réseau. Ces derniers tendent donc à dépolymériser le réseau silicaté (les atomes de Si pouvant être remplacés localement par des atomes de Al ou de Ti). Bien sûr, dans un liquide à haute température, et contrairement au verre, les liens interatomiques se rompent et les échanges d'ions interviennent sur des échelles de temps typiques de celle de la diffusion atomique.

Mesures expérimentales : La structure d'un liquide est déterminée par le facteur de structure, mesuré à l'aide de diffraction de rayons X ou de neutrons. Il est alors possible d'en déduire la fonction de distribution de paires totale $G_X(r)$, des distances interatomiques et des coordinences (voir par exemple [Mysen 2018]). Pour un silicate de composition naturelle, il est toutefois délicat d'extraire de $G_X(r)$ des informations concernant les distances entre une paire donnée d'éléments, voire de reconstruire les $g(r)$ paire par paire^a. Des espèces chimiques peuvent être identifiées par spectroscopies Raman ou infrarouge. Les fractions d'entités Q^n et le nombre de BO peuvent être estimés indirectement par spectroscopie Raman [Stebbins 1995].

La difficulté est une fois de plus de réaliser des mesures *in situ* dans un liquide à haute pression. Nous verrons au chapitre C que quelques études ont récemment été menées, surtout à basse pression [Drewitt 2013], rarement à haute pression [Sanloup 2013]. Une approche alternative fréquemment utilisée est d'étudier la structure du verre obtenu par trempe, en supposant qu'elle reflète effectivement celle du liquide. Des études *in situ* ont pourtant montré que la transition vitreuse induit une réorganisation structurale, qui modifie des grandeurs comme la coordinence [Allwardt 2005].

Calculs en dynamique moléculaire : Connaissant la position de chaque atome en fonction du temps, les simulations de dynamique moléculaire fournissent facilement une description complète de la structure microscopique d'un liquide ($G_X(r)$ totale ou par paires d'éléments $g(r)$, $Q^n \dots$). Notons que la structure est décrite plus rigoureusement par une simulation AIMD (même pour des temps de calculs relativement

17. En effet, $BO = 4T - O$ et $O = NBO + BO$.

courts) que par une simulation MD. Le facteur de structure du liquide peut ainsi être calculé et comparé aux données de diffraction de rayons X ou de neutrons. Mieux encore, la contribution de chaque paire d'éléments au facteur de structure peut être estimée directement (voir le chapitre C).

a. Pour un silicate de composition naturelle composé de 9 oxydes majeurs, il y a 55 fonctions de distribution de paires.

c) Propriétés de transport

La dynamique des magmas repose essentiellement sur la connaissance des grandeurs suivantes en fonction de la température et de la pression :

- La **viscosité** est le paramètre clef, avec la densité, qui contrôle l'ascension des magmas vers la surface, la rhéologie des laves lors des éruptions et la dynamique d'un océan magmatique. La viscosité des liquides silicatés a un comportement complexe avec la composition chimique et la pression [Richet 1984] : la viscosité peut augmenter avec la pression ou avec le degré de polymérisation (comme on s'y attendrait intuitivement) ou bien diminuer, selon la composition chimique et le domaine de température et de pression [Dingwell 1998]. L'étude de la viscosité des silicates de composition naturelle, mal connue à haute pression, est donc indispensable (voir le chapitre C). Les carbonates fondus étant fortement dépolymérisés, ils sont beaucoup moins visqueux que les liquides silicatés et l'évolution de leur viscosité avec la pression et la température est beaucoup plus simple, comme nous le verrons au chapitre D.
- Connaître le comportement de la **conductivité ionique**¹⁸ des silicates et des carbonates liquides avec la pression et la température permet d'interpréter les données de conductivité électrique mesurée dans le manteau [Gaillard 2008]. Par ailleurs le développement des piles à combustible à carbonate fondu repose également sur la connaissance de la conductivité électrique des carbonates en fonction de la température et de la composition chimique.
- Les **coefficients de diffusion** des ions au sein du liquide permettent de donner une interprétation microscopique de la conductivité électrique et de la rhéologie des magmas, en particulier lorsqu'ils contiennent des espèces volatiles [Watson 1994]. Par ailleurs la diffusion est impliquée dans le processus de formation de bulles dans un liquide sursaturé (voir le chapitre E).

Mesures expérimentales : À pression ambiante, la viscosité bien documentée des liquides silicatés ou carbonatés peut être déterminée indirectement à l'aide d'expériences faisant intervenir des processus dynamiques comme la croissance de bulles ou la transition vitreuse [Dingwell 2006]. Des dispositifs de viscosimétrie oscillante d'abord utilisés ont laissé leur place à ceux de viscosimétrie rotationnelle [Kim 2015]. Les données obtenues par ces différentes méthodes présentent parfois des écarts importants [Di Genova 2016]. En pression, les mesures sont encore plus délicates et rares : l'observation directe ou par radiographie X de la vitesse de chute d'une bille dans le liquide *in situ* et l'utilisation de la loi de Stokes permettent d'évaluer la viscosité avec des incertitudes importantes compte tenu de la petite taille de l'échantillon [Kono 2014].

La conductivité électrique se mesure à l'aide du spectre d'impédance complexe avec plusieurs électrodes selon la méthode utilisée [Sifré 2014, Laumonier 2015]. Les coefficients de diffusion sont estimés à partir d'un profil de concentration, principalement à pression atmosphérique et seulement pour quelques éléments d'une même composition.

Calculs en dynamique moléculaire : Les formules de Green-Kubo permettent d'exprimer les coefficients de transport comme des limites au temps long ($t \rightarrow \infty$) de valeurs moyennes de fonctions de corrélation [Kubo 1966, Allen 1987]. Pour un système à l'équilibre de N atomes contenus dans une

18. Les effets quantiques (saut de proton par effet tunnel par exemple) et la conductivité électronique, très faible dans les liquides non-métalliques, ne sont donc pas pris en compte dans nos simulations MD.

enceinte de volume V , à la température T , les expressions du coefficient de diffusion D_s de l'espèce chimique s , de la viscosité η et de la conductivité σ sont données par :

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6tN_s} \sum_{i=1}^{N_s} \left\langle \left(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right)^2 \right\rangle, \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \frac{1}{k_B T V} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N z_i \left(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right) \right|^2 \right\rangle, \quad (\text{A.3})$$

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{k_B T} \int_0^t dt' \left\langle \Pi_{\alpha\beta}(t') \Pi_{\alpha\beta}(0) \right\rangle, \quad (\text{A.4})$$

où k_B est la constante de Boltzmann et où la composante du tenseur des contraintes, $\Pi_{\alpha\beta}(t)$, avec $\alpha, \beta = x, y, z$ est donnée par

$$\Pi_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left(m_i v_{i\alpha}(t) v_{i\beta}(t) + \sum_{j \neq i} r_{ij\alpha}(t) \cdot F_{ij\beta}(t) \right), \quad (\text{A.5})$$

où N est le nombre total d'ions dans le système, N_s est le nombre d'ions d'espèce s , m_i la masse de l'ion i , $\vec{r}_i(t)$ sa position, $v_{i\alpha}(t)$ la composante $\alpha = x, y, z$ de son vecteur vitesse et $F_{ij\beta}(t)$ est la composante $\beta = x, y, z$ de la force exercée par l'ion j sur l'ion i , séparés par la distance $r_{ij}(t)$ à l'instant t . Les crochets $\langle \dots \rangle$ expriment une moyenne prise sur un grand nombre de micro-états.

Notons que la charge de conduction z_i de l'ion i n'est pas définie de manière univoque. Pour les carbonates, nous l'avons choisie égale à la charge formelle (entière), comme c'est souvent le cas pour les fluides ioniques simples, mais ce point reste une question ouverte [Corradini 2016]. Dans les silicates la situation est encore plus complexe. Les interactions entre atomes y sont partiellement ioniques et partiellement covalentes avec de forts effets de polarisation (voir le chapitre B), ce qui conduit à une charge effective portée par les atomes plus faible que leur charge formelle. Ainsi, nous avons montré que dans le cas des silicates, des charges de conduction choisies égales aux charges effectives du champ de force donnent un bien meilleur accord avec les données expérimentales [Vuilleumier 2015], mais elles pourraient être légèrement différentes.

Dans l'expression (A.2) du coefficient de diffusion D_s la somme sur les N_s ions de l'espèce s assure une meilleure statistique que l'unique valeur collective, calculée pour la totalité des N atomes, qui apparaît dans les expressions (A.3) et (A.4) de σ et de η . Le calcul de la viscosité et de la conductivité nécessite donc un grand nombre d'atomes ($N \simeq 1000$) et des temps de simulation relativement longs (plusieurs dizaines de ns) peu accessibles aux simulations AIMD, alors que D_s peut être estimé avec quelques centaines d'atomes dans une simulation AIMD. D'autant que le régime diffusif peut être atteint assez rapidement (une dizaine de ps) dans les fluides peu visqueux. Rappelons que la viscosité maximale qui peut être calculée de manière fiable lors d'une simulation de dynamique moléculaire classique est de l'ordre de ~ 100 Pa.s (voir la page 14).

Dans les silicates, les incertitudes sur D_s sont ainsi de l'ordre de ± 2 % pour les éléments les plus abondants (Si et O) et autour de ± 10 – 20 %, pour les cations en faible concentration (Ti et K) selon les conditions thermodynamiques, et de de l'ordre de 10 % pour la viscosité et la conductivité électrique [Dufils 2017]. Dans les carbonates, beaucoup plus fluides, les incertitudes sont plus faibles ^a.

^a. Dans les simulations AIMD sur les carbonates réalisées dans notre équipe, les incertitudes sur σ sont de l'ordre de 50 % [Desmaele 2019b].

d) Propriétés physico-chimiques des liquides contenant des volatils

Pour comprendre le comportement des volatils (H_2O , CO_2 , gaz rares. . .) et les changements des propriétés des magmas qui les portent plusieurs grandeurs physiques doivent être déterminées avec précision en fonction des conditions thermodynamiques et des compositions :

- Les **propriétés structurales, thermodynamiques et de transport** (densité, viscosité. . .) des liquides silicatés ou carbonatés porteurs de volatils, qui peuvent être fortement modifiées par une faible concentration de ces molécules ou atomes dissous.
- La **solubilité des volatils** dans le liquide pour estimer à une profondeur donnée la quantité maximale de gaz dissous qu'un liquide peut contenir. En l'absence de données expérimentales à haute pression, cette grandeur est parfois évaluée de manière erronée, nous le verrons, par l'extrapolation linéaire de la loi de Henry à basse pression. Par ailleurs il peut être utile de connaître le comportement (environnement atomique, diffusion. . .) et la **spéciation** de l'eau et du dioxyde de carbone dans le liquide silicaté (ou carbonaté).
- La formation de bulles de gaz (H_2O ou CO_2) dans un liquide sursaturé est contrôlée par la **tension de surface** entre le liquide et le gaz. La **vésicularité** du magma va ensuite influencer sa rhéologie et son comportement éruptif. Et l'on observe et étudie des vésicules dans des échantillons de roches basaltiques qui nous renseignent sur l'histoire du magma.

Mesures expérimentales : La solubilité d'un échantillon se mesure en le mettant en contact avec une phase fluide (CO_2 , H_2O , gaz rares) suffisamment abondante pour que le liquide silicaté ou carbonaté soit à saturation. Après une trempe, et à condition que l'échantillon soit bien saturé comme l'indique l'observation de vésicules de gaz, la composition chimique des zones vitreuses est analysée par microsonde électronique ou par microscopie électronique à balayage. Dans les silicates, la teneur en volatils et leur spéciation, déterminées par spectroscopie raman ou infrarouge, ont ainsi été beaucoup étudiées depuis quelques décennies, mais principalement à basse pression (typiquement < 2 GPa), comme nous le verrons au chapitre E. Cette approche pose toutefois deux problèmes. D'abord, les liquides riches en volatils, trop fluides, ne peuvent pas tous former un verre et seulement quelques compositions ont été étudiées. Ensuite, la spéciation du composé volatil dans le verre à l'ambiante peut être très différente de celle du liquide à haute pression et température [Morizet 2001, Nowak 1995]. Pour les liquides très visqueux de composition rhyolitique des mesures *in situ* ont montré des résultats cohérents avec ceux obtenus dans des verres [Behrens 2003].

Plusieurs dispositifs (méthode d'arrachement, pression maximale de bulle. . .) existent pour mesurer la tension de surface à pression ambiante, et celle des carbonates fondus est notamment bien documentée. À notre connaissance il n'y a en revanche aucune donnée en pression pour les carbonates et elles sont extrêmement rares pour les silicates.

Calculs en dynamique moléculaire : Une expérience numérique qui met en contact deux phases fluides le long d'une interface plane permet de compter directement les atomes ou molécules de soluté dans le solvant et donc d'évaluer la solubilité *in situ* et *in silico*, comme l'illustre la figure E.1. Avec ce même protocole la tension de surface γ entre les deux fluides à l'équilibre est calculée par la formule suivante [Kirkwood 1949] :

$$\gamma = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{L_x}{2} \left\langle \Pi_{xx} - \frac{1}{2} (\Pi_{yy} + \Pi_{zz}) \right\rangle, \quad (\text{A.6})$$

où Π_{xx} , Π_{yy} et Π_{zz} sont les composantes diagonales du tenseur des contraintes (A.5) et L_x la longueur de la boîte de simulation perpendiculaire à l'interface. La méthode d'insertion de Widom (ou TPM pour « Test particle method ») [Widom 1963] est une très bonne alternative pour estimer la solubilité à basse pression et s'assurer de la cohérence des résultats obtenus à plus haute pression avec l'expérience

numérique ci-dessus. Elle consiste à insérer aléatoirement une particule test de soluté entre les atomes du fluide. Le potentiel chimique du soluté exprimé comme une valeur moyenne sur un grand nombre de configurations atomiques peut ainsi être évalué, dans chacune des phases en présence, celle du solvant et celle du soluté. La solubilité s'exprime enfin en fonction du rapport des densités des deux phases et de la différence de potentiel chimique entre ces deux phases [Guillot 2012].

e) Relations entre grandeurs physiques, microscopiques et macroscopiques

Au-delà d'un ensemble de propriétés physico-chimiques à déterminer en fonction de la pression, de la température et de la composition du liquide, l'enjeu est également d'identifier des relations entre différentes grandeurs physiques, microscopiques ou macroscopiques, pour mieux comprendre les phénomènes sous-jacents. Le cadre théorique unifié et cohérent de la dynamique moléculaire présente l'avantage de mettre en œuvre une telle approche avec notamment les deux objectifs suivants :

- Tester la validité de relations phénoménologiques entre coefficients de transport, comme la relation de Stokes-Einstein (entre η et D_s) ou celle de Nernst-Einstein (entre σ et D_s), aussi bien dans les liquides silicatés que dans les carbonates fondus. Ces relations sont souvent utilisées pour déduire une grandeur microscopique (D_s) d'une grandeur macroscopique (η ou σ) et *vice-versa*, ou pour identifier la contribution de la diffusion de certains éléments à la viscosité ou à la conductivité électrique du liquide.
- Comprendre les propriétés macroscopiques à partir de la structure microscopique du liquide à l'échelle atomique. Si le lien entre structure et thermodynamique (densité, compressibilité...) est clairement établi, celui entre structure et propriétés de transport est beaucoup moins évident dans les liquides silicatés.

Développer des champs de force en dynamique moléculaire

Sommaire

1	Les trois piliers de notre approche	23
2	Vue d'ensemble	25
3	Le cœur de la dynamique moléculaire : le champ de force	28
3.1	Pour les silicates fondus	28
3.2	Pour les carbonates fondus	31
3.3	Pour les volatils dans un silicate ou un carbonate	33
3.4	Détails techniques des simulations MD	36

Dans ce chapitre nous présentons notre approche de modélisation des liquides silicatés ou carbonatés de composition naturelle basée sur le développement de nouveaux champs de force et sur l'utilisation intensive de simulations de dynamique moléculaire classique (MD).

À la section 1, nous expliquons comment, dans le contexte qui nous intéresse, ces champs de force devaient remplir certaines conditions pour répondre à nos objectifs. Le choix des formes d'interaction entre les atomes, et la détermination des paramètres ajustables dont elles dépendent, n'ont pu se faire qu'en s'appuyant sur des données expérimentales et des simulations AIMD, qu'elles proviennent de la littérature ou des travaux de nos collaborateurs, expérimentateurs et théoriciens. Au-delà d'un partage de données indispensable, des échanges fructueux entre scientifiques nous ont permis de mettre en œuvre notre approche, qui repose pleinement sur les trois piliers que sont les expériences, les simulations AIMD et la dynamique moléculaire classique. À la section 2, nous brossons à grands traits une vue d'ensemble de nos travaux pour faciliter la lecture des sections et chapitres suivants. Enfin, la section 3 est consacrée à une présentation des différents champs de force développés dans notre équipe pour les silicates, les carbonates et ces liquides porteurs de volatils.

1 Les trois piliers de notre approche

En 2005, lorsque Bertrand Guillot et moi avons initié ces travaux de recherche, notre objectif était de déterminer, dans les conditions extrêmes du manteau, un ensemble cohérent de propriétés thermodynamiques, de structure et de transport des liquides silicatés ou carbonatés de compositions naturelles, représentatives de la grande diversité des roches magmatiques de la Terre, de la Lune et plus généralement des planètes telluriques.

Compte tenu de ses capacités quant au nombre d'atomes (pour décrire des compositions naturelles), au temps de calcul (pour déterminer les coefficients de transport et la solubilité) et au nombre de grandeurs physiques calculables, la dynamique moléculaire classique s'imposait face aux simulations *ab initio*. Cependant les champs de force existants pour les silicates (section 3.1) et pour les carbonates (section 3.2) ne décrivaient pas tous les éléments chimiques des compositions naturelles. De plus ils ne traitaient au mieux que des mélanges binaires ou ternaires et n'étaient pas nécessairement transférables d'une composition à l'autre. Seul un champ de force proposé par [Matsui 1998] prenait en compte les cinq principaux oxydes des silicates, mais sa fiabilité pour décrire les liquides de compositions naturelles, même simplifiées, n'avait pas

été validée par des comparaisons avec des données expérimentales. Et aucun champ de force ne prenait alors en compte les interactions des atomes de ces liquides avec des volatils (H_2O , CO_2 , gaz rares...).

Nous avons donc développé nos propres champs de force, en respectant les critères essentiels suivants :

- Assurer la transférabilité du champ de force pour les silicates à une large gamme de compositions naturelles incluant les 9 principaux oxydes SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O et K_2O .
- Assurer la transférabilité du champ de force pour les pôles purs et les mélanges de 5 carbonates alcalins (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3) et alcalino-terreux (CaCO_3 et MgCO_3).
- Obtenir des champs de force suffisamment simples (non-polarisables et essentiellement des potentiels de paire) pour diminuer le temps de calcul, mais suffisamment réalistes pour prendre correctement en compte les interactions entre les ions, voire des réactions chimiques impliquant l'eau ou le dioxyde de carbone avec les atomes des silicates.
- Vérifier la validité de ces champs de force en comparant les résultats obtenus aux données expérimentales existantes (et à des calculs de simulation AIMD), en particulier aux hautes pression et température.

La principale difficulté que nous avons rencontrée pour mettre en œuvre une telle approche a d'abord été la complexité des champs de force à développer, due à la grande variété d'éléments chimiques pris en compte et donc au grand nombre d'interactions différentes et de paramètres ajustables à traiter. La modélisation des réactions chimiques entre le CO_2 , et plus encore la molécule H_2O , et les ions des silicates a été particulièrement délicate. Des approximations présentées à la section suivante ont toutefois permis de remplir les critères que nous nous étions fixés.

Notre démarche empirique est donc de reproduire des résultats existants, provenant d'expériences ou de simulations AIMD, en modifiant les valeurs des paramètres du champ de force par essai-erreur de manière itérative. Compte tenu du grand nombre de paramètres et de grandeurs physiques en jeu, cette tâche d'optimisation est souvent laborieuse et prend beaucoup de temps (de calcul). Il faut typiquement un ou deux ans pour développer un tel champ de force. Cette méthode est toutefois tout à fait adaptée pour prendre en compte la transférabilité recherchée du champ de force, la variété des grandeurs calculées et parfois la dispersion des données expérimentales¹.

Des données fiables, expérimentales ou de simulations *ab initio*, sont donc indispensables pour ajuster les valeurs des paramètres d'un champ de force. Nous nous sommes systématiquement appuyés sur les données de la littérature, parfois abondantes à pression ambiante, souvent rares à haute pression, voire inexistantes², selon la composition ou la grandeur physique à évaluer.

Au sein d'une collaboration fructueuse, Rodolphe Vuilleumier du Laboratoire PASTEUR (département de chimie de l'ENS-Paris) nous a apporté ses compétences reconnues en physico-chimie et en dynamique moléculaire *ab initio*. Dans des publications communes nous avons d'abord comparé les résultats des deux approches, AIMD et MD, dans l'étude des liquides silicatés [Vuilleumier 2009, Vuilleumier 2011, Vuilleumier 2015]. Pour quelques points thermodynamiques, des simulations AIMD de plusieurs compositions de carbonates fondus ont été réalisées par Ari Seitsonen (Université de Zurich), puis par Elsa Desmaele (doctorante dans notre équipe), sous la direction de Rodolphe Vuilleumier. La description rigoureuse de la structure de ces liquides qui en est issue (essentiellement les $g(r)$) nous a permis de déterminer les valeurs du champ de force pour ces carbonates, en particulier pour MgCO_3 (voir la note 2) [Vuilleumier 2014b, Desmaele 2019a, Desmaele 2019b].

Par ailleurs, nous avons bénéficié d'une étroite collaboration avec Fabrice Gaillard et son équipe (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans), dans le cadre d'un projet de recherche financé par l'ANR et par l'ERC, dont il était le porteur. Ce projet centré sur les propriétés des carbonates et des carbonatites a conduit à de

1. Une approche de type *force matching* (voir par exemple [Salanne 2012]), avec laquelle les paramètres du champ de force sont déterminés de manière à reproduire la surface d'énergie potentielle issue d'une simulation *ab initio* n'aurait bien sûr pas été adaptée dans notre cas. En revanche des méthodes de « machine-learning », récemment développées pourraient être efficaces pour évaluer un jeu de paramètres, au moins en première approche.

2. Par exemple aucune donnée expérimentale n'existait pour le carbonate pur MgCO_3 [Hurt 2019].

nombreux échanges (workshops, conférences) qui ont nourri nos travaux de recherche. De même, plusieurs études pluridisciplinaires avec des collègues géochimistes comme Charles Le Losq, Daniel Neuville, Carmen Sanchez-Valle, Chrystèle Sanloup, Philippe Sarda et Wim van Westrenen, ont donné lieu à des publications communes qui seront évoquées dans la suite de ce mémoire. Ces collaborations riches humainement et scientifiquement illustrent parfaitement le cadre méthodologique de notre approche reposant sur ses trois piliers : l'expérience, les simulations *ab initio* et les simulations classiques.

2 Vue d'ensemble

Avant de présenter les champs de force que nous avons développés (section 3) et nos principaux résultats dans les chapitres suivants, nous proposons dans cette section une synthèse de nos travaux de recherche sur les propriétés des liquides silicatés ou carbonatés. Le but étant essentiellement de faciliter la lecture de ce mémoire. La figure B.1 représente schématiquement les systèmes étudiés (et donc les champs de force développés), dont les propriétés seront présentées aux chapitres C pour les silicates purs, D pour les carbonates purs et E pour ces liquides porteurs de volatils (CO_2 , H_2O ou gaz rares).

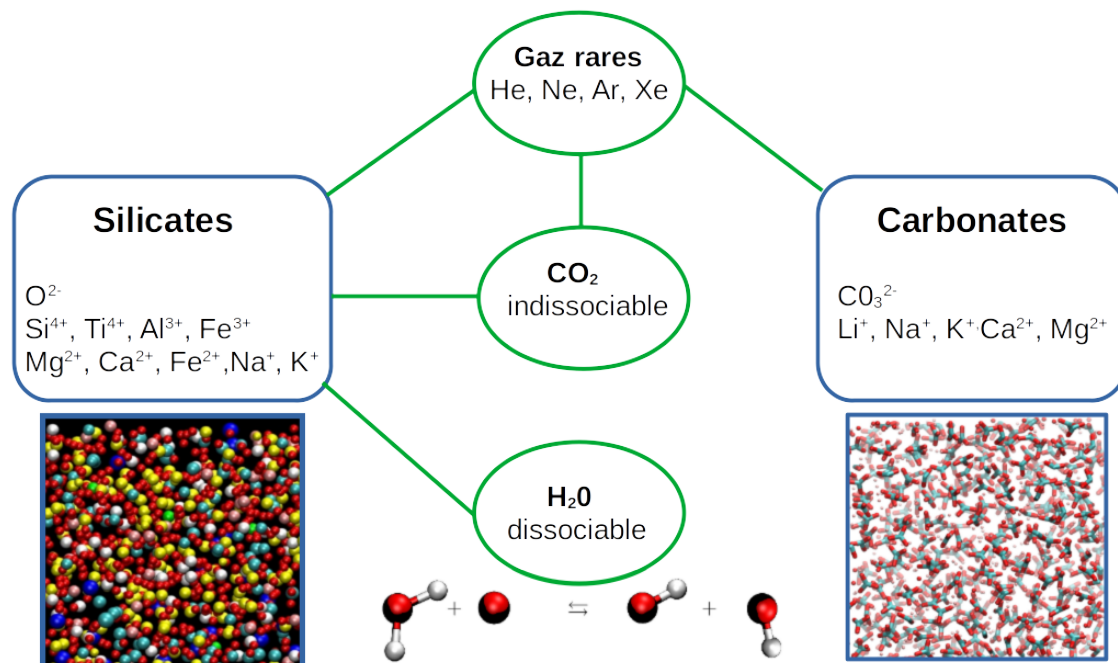


FIGURE B.1 – *Systèmes étudiés dans ce mémoire : les silicates, les carbonates et les volatils (gaz rares, CO_2 et H_2O). La molécule de CO_2 est indissociable et peut réagir avec un oxygène du silicate : $\text{CO}_2 + \text{O}_{\text{sil}}^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$. La molécule H_2O est dissociable selon la réaction $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ et peut réagir avec un oxygène du silicate : $\text{H}^+ + \text{O}_{\text{sil}}^{2-} \rightleftharpoons \text{OH}^-$. Chaque phase pure a son propre champ de force et les liens verts représentent les interactions prises en compte par nos champs de force (voir la section 3).*

Pour mener à bien ces travaux de recherche avec Bertrand Guillot, nous avons encadré deux postdocs, trois doctorants et un étudiant en stage de M2 (leurs noms sont soulignés dans la liste de nos publications) :

- Doctorants

- **Thomas Dufils**, étudiant en physique (UPMC et ENS Cachan), encadré de septembre 2014 à septembre 2017 (École doctorale *Physique en Île-de-France* - EDPIF, financée par l'ENS Cachan).
Sujet de thèse : *Étude des propriétés physico-chimiques des magmas hydratés par dynamique*

- **Elsa Desmaele**, étudiante en chimie (UPMC), encadrée d'octobre 2014 à octobre 2017 (École doctorale *Physique en Île-de-France* - EDPIF, financée par le DIM Oxymore région Île-de-France).
Sujet de thèse : Propriétés physico-chimiques des carbonates fondus par simulations atomistiques
- **Xenia Ritter**, étudiante en sciences de la Terre à l'Université de Münster (Allemagne), en thèse avec Carmen Sanchez Valle (Institut für Mineralogie, WWU, Münster), encadrée d'avril à octobre 2018, lors d'un séjour au LPTMC financé par une bourse DAAD.
Sujet de thèse : Carbonate melt mobility at lower crust and upper mantle conditions
- Postdoctorants :
 - **Boris Mantsi** (postdoc, financement ERC ELECTROLITH, puis ATER UPMC), encadré de mars 2014 à avril 2017.
 - **Nicolas Folliet** (postdoc, financement ANR ELECTROLITH), encadré de septembre 2012 à mai 2014.
- Stagiaire de M2 :
 - **Geoffroy Aubry**, M2 *Physique des liquides* du Master de physique, parcours ICFP (UPMC), encadré de janvier à juin 2010.

La liste de nos publications (en bleu dans la suite de ce mémoire) est classée par système étudié : les silicates purs, les carbonates purs et ces liquides porteurs de volatils.

Sur les liquides silicatés purs (présentés au chapitre C)

- [Guillot 2007a] : *A computer simulation study of natural silicate melts. Part I : Low pressure properties*, B. Guillot, **N.S.**
Geochimica et Cosmochimica Acta **71**, 1249 (2007)
- [Guillot 2007b] : *A computer simulation study of natural silicate melts. Part II : High pressure properties*, B. Guillot, **N.S.**
Geochimica et Cosmochimica Acta **71**, 4538 (2007)
- [Vuilleumier 2009] : *Computer modeling of natural silicate melts : what can we learn from ab initio simulations*, R. Vuilleumier, **N.S.**, B. Guillot
Geochimica et Cosmochimica Acta **73**, 6313 (2009)
- [Vuilleumier 2011] : *Electronic redistribution around oxygen atoms in silicate melts by ab initio molecular dynamics simulations*, R. Vuilleumier, **N.S.**, B. Guillot
Journal of non-crystalline solids **357**, 2555 (2011)
- [van Kan Parker 2012] : *Neutral buoyancy of titanium-rich melts in the deep lunar interior*, M. van Kan Parker, C. Sanloup, **N.S.**, B. Guillot, E.J. Tronche, J.P. Perrillat, M. Mezouar, N. Rai, W. van Westrenen
Nature Geoscience **5**, 186, 19 February (2012)
- [Bauchy 2013] : *Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas : a numerical investigation*, M. Bauchy, B. Guillot, M. Micoulaut, **N.S.**
Chemical Geology **346**, 47 (2013)
- [Mantsi 2017] : *Structure and transport at grain boundaries in polycrystalline olivine : an atomic-scale perspective*, B. Mantsi, **N.S.**, B. Guillot
Geochimica et Cosmochimica Acta **219**, 160 (2017)
- [Dufils 2017] : *Properties of magmatic liquids by molecular dynamics simulation : The example of a MORB melt*, T. Dufils, N. Folliet, B. Mantsi, **N.S.**, B. Guillot
Chemical Geology **461**, 34 (2017)
- [Dufils 2018] : *Properties of planetary silicate melts by molecular dynamics simulation*, T. Dufils, **N.S.**, B. Guillot
Chemical Geology **493**, 298 (2018)

Sur les liquides carbonatés purs (présentés au chapitre D)

- [Vuilleumier 2014b] : *Structure, equation of state and transport properties of molten calcium carbonate (CaCO_3) by atomistic simulations*, R. Vuilleumier, A. Seitsonen, **N.S.**, B. Guillot, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **141**, 547 (2014)
- [Desmaele 2019a] : *Atomistic simulations of molten carbonates : thermodynamic and transport properties of the Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 system*, E. Desmaele, **N.S.**, R. Vuilleumier, B. Guillot *Journal of Chemical Physics* **150**, 094504 (2019)
- [Desmaele 2019b] : *The MgCO_3 - CaCO_3 - Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 Carbonate Melts : Thermodynamic and transport properties by Atomistic simulations*, E. Desmaele, **N.S.**, R. Vuilleumier, B. Guillot *Journal of Chemical Physics* **150**, 214503 (2019)
- [Ritter 2021] : *Non-Arrhenian Temperature-Dependent Viscosity of Alkaline Carbonate Melts at Mantle Pressures* , X. Ritter, B. Guillot, **N.S.**, E. Desmaele, M. Massuyeau, C. Sanchez-Valle, *Frontiers in Earth Science* **9**, 922 (2021)

Sur les liquides silicatés ou carbonatés contenant des volatils : H_2O , CO_2 , gaz rares (présentés au chapitre E)

- [Guillot 2011] : *Carbon dioxide in silicate melts : A molecular dynamics simulation study*, B. Guillot, **N.S.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 1829 (2011)
- [Guillot 2012] : *Noble gases in high-pressure silicate liquids : A computer simulation study*, B. Guillot, **N.S.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* **80**, 51 (2012)
- [Aubry 2013] : *Vesicularity, noble gas fractionation and bubble formation during magmatic degassing*, G. Aubry, **N.S.**, B. Guillot, *Chemical Geology* **343**, 85 (2013)
- [Vuilleumier 2014b] : *Carbon dioxide in silicate melts at upper mantle conditions : Insights from atomistic simulations*, R. Vuilleumier, A. Seitsonen, **N.S.**, B. Guillot, *Chemical Geology* **418**, 77 (2015)
- [Moussallam 2016] : *The molecular structure of melts along the carbonatite-kimberlite-basalt compositional joint : CO_2 and polymerisation*, Y. Moussallam, P. Florian, D. Corradini, Y. Morizet, **N.S.**, R. Vuilleumier, B. Guillot, G. Iacono-Marziano, B. C. Schmidt, F. Gaillard *Earth and Planetary Science Letters* **434**, 129 (2016)
- [Gaillard 2019] : *The link between physical and chemical properties of carbon-bearing melts and its application for geophysical image of the Earth's mantle* par F. Gaillard, **N.S.**, E. Gardes, B. Guillot, M. Massuyeau, D. Sifré, T. Hammouda, G. Richard, in *Whole Earth Carbon from Past to Present*, edited by I. Daniel, R. Dasgupta, B. Orcutt (Cambridge University Press, October 2019)
- [Dufils 2020] : *A comprehensive molecular dynamics simulation study of hydrous magmatic liquids*, T. Dufils, **N.S.**, B. Guillot *Chemical Geology* **533**, 119300 (2020)
- [Desmaele 2020] : *Noble gas in carbonate melts : constraints on the solubility and the surface tension by molecular dynamics simulations*, E. Desmaele, **N.S.**, B. Guillot *Earth and Space Chemistry* **4**(7), 993 (2020)
- [Ritter 2020] : *Density of hydrous carbonate melts under pressure, compressibility of volatiles and implications for carbonate melt mobility in the upper mantle*, X. Ritter, C. Sanchez-Valle, **N.S.**, E. Desmaele, N. Guignot, A. King, I. Kuppenko, J. Berndt, B. Guillot *Earth and Planetary Science Letters* **533**, 116043 (2020)

- [Amalberti 2021] *Raman spectroscopy to determine CO₂ solubility in mafic silicate melts at high pressure : Haplobasaltic, haploandesitic and approach of basaltic compositions*, J. Amalberti, P. Sarda, C. Le Losq, N.S., T. Hammouda, E. Chamorro-Pérez, B. Guillot, S. Le Floch, D.R. Neuville
Chemical Geology **582**, 120413 (2021)

3 Le cœur de la dynamique moléculaire : le champ de force

Pour modéliser des systèmes ioniques, comme les silicates et les carbonates, un champ de force comporte au minimum deux termes indispensables décrivant les interactions entre deux ions i et j séparés par la distance r :

- L'interaction coulombienne, $q_i q_j / r$, où la charge q_i de l'ion i peut être formelle et entière (par exemple $q_O = -2e$ pour l'oxygène, où e est la charge élémentaire) ou bien effective et *a priori* fractionnaire ($q_O \neq -2e$) pour prendre en compte de manière empirique des effets de polarisation atomique. Dans ce cas, q_i est un paramètre libre du champ de force qui doit être évalué.
- La répulsion de cœur entre les nuages électroniques des ions est prise en compte en général par un terme exponentiel, $B_{ij} \exp(-r/\rho_{ij})$, où les paramètres B_{ij} et ρ_{ij} caractérisent l'amplitude et la courte portée de la répulsion.

Les premiers champs de force proposés pour les silicates et pour les carbonates reposaient sur ces deux uniques termes, mais ne permettaient pas de reproduire correctement les propriétés de ces liquides. Dans la suite, d'abord pour les silicates (section 3.1), puis pour les carbonates (section 3.2) et enfin pour ces liquides porteurs de volatils (section 3.3), nous décrivons l'état de l'art des simulations de dynamique moléculaire classique de ces liquides lorsque nous avons débuté ces travaux de recherche, la forme des champs de force que nous avons développés, sans nécessairement rentrer dans les détails exposés dans nos publications, et les critères utilisés pour ajuster les paramètres des champs de force. Nous terminerons à la section 3.4 par quelques détails techniques sur les simulations que nous avons réalisées.

3.1 Pour les silicates fondus

a) État de l'art

Sur la base de ces deux termes minimaux, l'interaction coulombienne et la répulsion de cœur, un premier champ de force a été introduit par Woodcock pour décrire la silice vitreuse [Woodcock 1976]. Il a ensuite été modifié et complété pour étudier des mélanges binaires ou ternaires de SiO₂ avec des oxydes parmi Na₂O, K₂O, Al₂O₃, MgO et CaO [Soules 1979, Angell 1983, Kieffer 1989, Kubicki 1991, Scamehorn 1991, Stein 1995, Stein 1996, Belashchenko 1996, Morgan 2001]. Dans ces champs de force, qui ne sont pas toujours transférables d'une composition à l'autre, les charges sont supposées formelles ($q_O = -2e$) et les paramètres ont été ajustés sur des données expérimentales structurales des verres ou à l'aide de calculs quantiques.

Plusieurs améliorations de ces champs de force ont ensuite été proposées.

Interactions partiellement covalentes : Pour mieux décrire la structure du réseau silicaté et la densité du liquide, des interactions à trois corps O-Si-O et Si-O-Si, ont été ajoutées au champ de force pour la silice [Feuston 1988, Vessal 1989, Vashishta 1990], puis pour des compositions contenant jusqu'à cinq oxydes [Huang 1990, Smith 1995, Delaye 1997, Rossano 2000, Ganster 2004]. Ces termes à trois corps demandent toutefois un temps de calcul supplémentaire et surtout réduisent la transférabilité du champ de force. Par ailleurs, des auteurs ont introduit un potentiel de Morse attractif pour prendre en compte la nature partiellement covalente de la liaison entre un atome d'oxygène et un cation du silicate dans la silice [Kubicki 1988] et dans des mélanges d'oxydes [Pedone 2006].

Attraction dispersive : Pour compléter les deux termes minimaux du champ de force (coulombien et répulsion de contact), on peut ajouter un terme d'attraction de dispersion, en $-C_{ij}/r^6$, où C_{ij} est un coefficient qui dépend de la polarisabilité électronique des atomes i et j . Cette force de London joue un rôle fondamental en assurant la cohésion des liquides, même si sa contribution à l'énergie d'interaction est faible comparée à celles des interactions coulombiennes dans les fluides ioniques. Sa prise en compte, qui en général améliore l'efficacité d'un champ de force à reproduire les données expérimentales, a été proposée pour les silicates [Matsui 1994, Matsui 1996, Matsui 1998, Oganov 2000, Ganster 2004, Du 2004, Mountjoy 2011, Spera 2011, Ben Martin 2012].

Charges partielles effectives : Les champs de force mentionnés ci-dessus³ utilisent des charges entières ($q_O = -2e$). Les interactions entre cations et oxygènes présentent toutefois de forts effets de polarisation qui modifient la distribution électronique autour des ions. Plusieurs études sur la silice ont montré que ces effets peuvent être décrits de manière effective en remplaçant les charges formelles par des charges partielles, qui deviennent alors des paramètres ajustables du champ de force [Tsuneyuki 1988, van Beest 1990, Rustad 1990, Tangney 2002]. Par exemple, une charge effective de l'oxygène $q_O = -1,2e$ a été estimée pour les champs de force de la silice, TTAM [Tsuneyuki 1988] et BKS [van Beest 1990]. D'autres approches basées sur des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont conduit aux valeurs suivantes : $q_O = -0,955e$ [Carré 2008] et $-0,90e$ [Beck 2012]. Une fois la charge effective de l'oxygène choisie, l'électroneutralité de chaque oxyde impose la charge du cation correspondant. Par exemple pour SiO_2 : $q_{\text{Si}} = -2q_O$. Pour assurer la transférabilité du champ de force à toute composition d'oxydes, ces charges doivent être indépendantes de l'environnement chimique.

En utilisant des charges effectives ($q_O = -0,945e$) et en prenant en compte un terme d'attraction dispersive en $\sim 1/r^6$, en plus des interactions coulombiennes et de la répulsion de cœur dur, Matsui a proposé un champ de force qui reproduit correctement les structures, le volume molaire et le module d'incompressibilité de nombreuses phases cristallines et de quatre liquides dans le système de cinq oxydes NCMAS (Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2) [Matsui 1994, Matsui 1996, Matsui 1998]. C'est ce champ de force que nous avons complété et amélioré pour décrire les silicates de composition naturelle.

b) Nos champs de force

Pour garantir la bonne description des propriétés des phases cristallines obtenue par Matsui [Matsui 1998], nous avons conservé les charges effectives ($q_O = -0,945e$) et les paramètres de ce champ de force pour le système NCMAS et nous avons introduit des interactions de la même forme (voir l'équation (B.1)) impliquant 4 nouveaux oxydes présents dans les compositions naturelles : K_2O (jusqu'à 5 wt%, dans la rhyolite), Fe_2O_3 et FeO (de 9 wt% dans les basaltes à 70 wt% dans la fayalite) et TiO_2 (jusqu'à 16 wt%, dans le « Black glass » lunaire). Remarquons que dans notre modèle, le fer ferreux (Fe^{2+}) et le fer ferrique (Fe^{3+}) sont considérés comme deux espèces ioniques distinctes et immuables, la réaction d'oxydoréduction entre ces deux formes du fer n'est pas prise en compte.

3. À l'exception de [Oganov 2000, Pedone 2006, Mountjoy 2011].

Le premier champ de force (2007) : L'énergie d'interaction $v_{ij}^{07}(r)$ entre chaque paire d'ions i et j est donc donnée par la somme d'un potentiel coulombien et d'un potentiel de Buckingham (répulsion exponentielle et attraction dispersive) :

$$v_{ij}^{07}(r) = \underbrace{\frac{q_i q_j}{r}}_{\text{Coulomb}} + \underbrace{B_{ij} e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}}}_{\text{répulsion de cœur}} - \underbrace{\frac{C_{ij}}{r^6}}_{\text{dispersion}}, \quad (\text{B.1})$$

où q_i est la charge effective de l'ion i et B_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} sont des paramètres (≥ 0). Partant des paramètres du champ de force de Matsui, parfois modifiés⁴, nous les avons complétés par ceux dont dépendent les cations K^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} et Ti^{4+} . Pour réduire le nombre de paramètres libres, les interactions cation-cation sont supposées uniquement gouvernées par la répulsion électrostatique, puisque dans de tels fluides ioniques un ion oxygène s'intercale entre deux cations. Les interactions O-O et O-cation dominent donc à courte portée. Ainsi $B_{ij} = C_{ij} = 0$, où i et j sont des cations. Les autres paramètres B_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} ont été déterminés en réalisant des simulations MD de manière à reproduire au mieux la densité du liquide et les distances O-O et O-cation à pression atmosphérique mesurées dans diverses compositions [Lange 1987, Courtial 1999, Brown Jr. 1995]. Les valeurs des paramètres (données dans la table 2 de [Guillot 2007a]) sont fixées quels que soient l'environnement chimique et la composition du liquide pour assurer la transférabilité du champ de force à toutes les compositions étudiées

Nous avons montré que la structure des silicates en pression et l'équation d'état étaient bien décrites par cette première version du champ de force pour les 11 compositions naturelles étudiées⁵ [Guillot 2007a, Guillot 2007b]. En revanche, les liquides simulés étaient trop fluides. Par exemple le coefficient de diffusion de Si était typiquement surestimé d'un ou deux ordres de grandeur par rapport aux données expérimentales [Guillot 2007a]. Ce défaut du champ de force est assez fréquent dans les simulations de dynamique moléculaire [Lacks 2007, Spera 2011, Ben Martin 2012] et [Bauchy 2013].

Le second champ de force avec liaison covalente (2017) :

Pour pallier ce défaut des coefficients de transport, nous avons amélioré ce premier champ de force en collaboration avec Nicolas Folliet (postdoc dans notre équipe). Interprétant cette trop grande fluidité par l'absence de prise en compte du caractère partiellement covalent de la liaison cation-oxygène dans notre champ de force, nous avons ajouté aux interactions de paire entre les atomes d'oxygène et les cations, un terme attractif fortement localisé à courte portée, sous la forme d'une fonction gaussienne inversée. L'interaction entre un oxygène i et un cation j séparés d'une distance r devient donc :

$$v_{ij}^{17}(r) = v_{ij}^{07}(r) - \underbrace{A_{ij} e^{-\left(\frac{r-l_{ij}}{\lambda}\right)^2}}_{\text{liaison covalente}}, \quad (\text{B.2})$$

où A_{ij} , l_{ij} et λ sont des paramètres positifs qui correspondent à l'intensité, à la portée moyenne et à largeur caractéristique de la liaison covalente. Les charges effectives q_i sont celles du champ de force 2007, mais les valeurs des paramètres B_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} ont dû être modifiées dans le champ de force 2017 pour prendre en compte l'ajout de la liaison covalente. Les valeurs des paramètres ont été déterminées de la manière suivante :

- Les coefficients C_{ij} décrivant l'attraction de dispersion pour les liaisons O-O et O-cation sont évalués par la formule de Slater-Kirkwood [Koutselos 1986] en utilisant les données de la littérature en chimie théorique (voir l'appendix A de [Dufils 2017]).
- Les paramètres A_{ij} associés à l'intensité de la liaison covalente O-X, où X désigne un cation, ont été estimés à l'aide de la théorie de la covalence polaire de Sanderson [Sanderson 1988] : les valeurs relatives

4. Remarquons que d'autres jeux de paramètres permettent de reproduire la structure et la densité à pression atmosphérique des silicates considérés dans cette étude. Par exemple une charge de l'oxygène comprise entre $-1, 2e$ et $-0, 8e$ donne des résultats similaires à condition de modifier la valeur d'autres paramètres du modèle.

5. Seule la fayalite, un silicate très riche en fer (~ 70 wt%) nécessite son propre jeu de paramètres [Guillot 2007a]. C'est une limite à la transférabilité de notre champ de force.

des énergies de liaison A_{OX} sont fixées par rapport à celle de A_{OSi} (O-Si est la liaison dont la nature est la plus covalente dans les systèmes étudiés). Il suffit donc de déterminer la valeur de A_{OSi} pour en déduire celles des autres paramètres A_{OX} (voir l'annexe A de [Dufils 2017]). Cette valeur a été choisie de manière à retrouver l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion de O et Si dans diverses compositions. Par ailleurs, les longueurs l_{OX} des liaisons oxygène-cation sont connues expérimentalement (voir par exemple [Brown Jr. 1995]) et la même valeur $\lambda = 0,1414 \text{ \AA}$ a été utilisée pour caractériser la largeur du puits de potentiel gaussien associé à l'énergie covalente.

- Les paramètres B_{ij} et ρ_{ij} associés à la répulsion exponentielle ont enfin été évalués de manière à reproduire au mieux la densité du liquide et les distances O-cation à pression atmosphérique mesurées dans diverses compositions.

La cinquantaine de paramètres de ce second champ de force est donnée dans la table 1 de [Dufils 2018] (page 50). Les liquides simulés avec ce champ de force 2017 sont légèrement plus denses (d'environ 2 %) que ceux simulés avec celui de 2007. En revanche les coefficients de transport ont varié d'un ordre de grandeur environ, en bien meilleur accord avec les données expérimentales, comme nous le verrons au chapitre C.

3.2 Pour les carbonates fondus

a) État de l'art

Comme nous allons le voir, il existe plusieurs champs de force pour les carbonates fondus qui partagent les caractéristiques suivantes : chaque ion porte une charge ponctuelle et l'ion carbonate CO_3^{2-} est indissociable. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par notre étude du CaCO_3 par simulation AIMD [Vuilleumier 2014b]. Ces modèles décrivent une composition donnée (pure ou mélange binaire ou ternaire) et se distinguent par la valeur des charges, par le type d'interaction entre les cations (Li, Na, K, Ca et Mg) et l'ion carbonate, et par la structure interne de ce dernier (rigide ou non). Cette diversité empêche toute transférabilité du potentiel.

Les carbonates liquides alcalino-terreux CaCO_3 et MgCO_3 étant instables à pression atmosphérique, ils sont peu étudiés expérimentalement, limitant ainsi fortement le développement de champs de force. Seul le carbonate de calcium fondu CaCO_3 avait fait l'objet d'une étude par dynamique moléculaire [Genge 1995] à l'aide d'un champ de force utilisé pour décrire les phases cristallines, qui elles sont bien connues expérimentalement [Dove 1992]. Comme nos simulations AIMD l'ont montré [Vuilleumier 2014b], la structure du liquide est bien décrite par ce champ de force, mais la densité est sous-estimée.

Par leur importance dans les technologies électrochimiques, les carbonates alcalins ont donné lieu à de nombreuses études par dynamique moléculaire classique. Le premier champ de force développé pour les carbonates alcalins (Li, Na, K) conduit à une sous-estimation de la densité, d'au moins 10–20 % à pression atmosphérique [Janssen 1990, Tissen 1990, Tissen 1994]. De même, les coefficients de transport (diffusion et conductivité électrique) sont sous-estimés [Corradini 2016, Ottochian 2016]. Des modifications ultérieures du champ de force (prise en compte de la polarisation par exemple) n'ont pas permis de résoudre ces problèmes [Habasaki 1990, Koishi 2000, Costa 2008, Ottochian 2016, Wilding 2016].

Pour pallier ces défauts, nous avons développé un nouveau champ de force basé sur les critères suivants :

- Les interactions attractives de dispersion entre atomes sont prises en compte, assurant en particulier une plus grande cohésion des liquides, et des densités plus élevées en bon accord avec les données expérimentales.
- La même charge effective est attribuée aux ions monovalents (Li, Na, K) et une charge double aux ions bivalents (Ca et Mg), permettant d'étudier toute composition de carbonates alcalins et alcalino-terreux.
- Les paramètres du champ de force ont été ajustés avec les rares données expérimentales aux hautes pression et température et avec les résultats des simulations AIMD réalisées dans notre équipe.

Dans un premier temps, nous avons développé un champ de force uniquement pour CaCO_3 , en nous inspirant du travail de [Genge 1995] et en nous basant sur nos propres simulations AIMD [Vuilleumier 2014b]. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales existantes et ont été confirmés par une étude ultérieure de simulation AIMD, qui livre une équation d'état pratiquement identique à celle que nous avons obtenue [Zhang 2015]. Une approche similaire a été utilisée pour déterminer des propriétés du CaCO_3 à très haute pression [Du 2018]. Notre champ de force du CaCO_3 a ensuite été adapté par une autre équipe pour étudier le mélange eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62 : 38 mol%), conduisant à une nette amélioration comparée au modèle de Janssen et Tissen [Corradini 2016]. Par ailleurs, un champ de force a été proposé pour étudier les propriétés thermodynamiques du mélange liquide $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-BaCO}_3$, dont les paramètres ont été ajustés sur les propriétés des carbonates cristallins [Hurt 2018].

Dans un second temps, l'objet principal de la thèse d'Elsa Desmaele a été de modifier notre premier champ de force pour CaCO_3 et de l'étendre à l'étude des carbonates alcalins du système $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ [Desmaele 2019a] puis, en ajoutant la contribution des alcalino-terreux, à l'étude des liquides carbonatés du système $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ [Desmaele 2019b].

b) Notre champ de force

Le champ de force comprend deux parties : la description de l'ion carbonate et les interactions entre les ions, cations et CO_3^{2-} .

L'ion carbonate : Dans notre modèle, la molécule CO_3^{2-} est flexible et indissociable. L'atome de carbone interagit avec les trois atomes d'oxygène de la molécule avec le potentiel suivant :

$$V_{\text{CO}}^{\text{intra}}(r) = \frac{1}{2}k_{\text{CO}}(r - r_{\text{CO}})^2 + \frac{q_{\text{O}}q_{\text{C}}}{r}, \quad (\text{B.3})$$

où r est la distance entre l'atome de carbone et un oxygène de la même molécule. Le premier terme, harmonique, garantit la flexibilité de la molécule, ce qui a des effets sur la valeur de la pression et des propriétés de transport. Le second terme, coulombien attractif, renforce la cohésion de la molécule à haute pression et évite sa dissociation. Les simulations AIMD ont montré en effet qu'aux pressions étudiées l'ion carbonate ne se dissocie pas⁶. Les valeurs de la constante de raideur k_{CO} et de la distance d'équilibre du potentiel harmonique, $r_{\text{CO}} = 1,30 \text{ \AA}$, sont ajustées pour obtenir une distance moyenne C-O de $1,29 \text{ \AA}$, estimée par diffraction X [Antao 2010] et par nos simulations AIMD [Vuilleumier 2014b]. Pour conserver une configuration plane en moyenne de la molécule CO_3 , une répulsion intramoléculaire effective entre les atomes d'oxygène est ajoutée au potentiel (la répulsion coulombienne O-O n'est, elle, pas prise en compte) :

$$V_{\text{OO}}^{\text{intra}}(r) = A_{\text{OO}}^{\text{intra}} e^{-\frac{r}{\rho_{\text{OO}}^{\text{intra}}}}, \quad (\text{B.4})$$

où r est la distance entre deux atomes d'oxygène d'une même molécule et où les valeurs des paramètres $A_{\text{OO}}^{\text{intra}}$ et $\rho_{\text{OO}}^{\text{intra}}$ sont celles estimées dans [Vuilleumier 2014b].

Les interactions intermoléculaires : Comme les atomes du silicate (voir l'équation (B.1)), chaque ion $i = \text{Li, Na, K, Ca, Mg, C}$ et O interagit avec tous les autres ions j par un potentiel coulombien et un potentiel de Buckingham :

$$V_{ij}^{\text{inter}}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + B_{ij} e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r^6}, \quad (\text{B.5})$$

où r est la distance entre les ions i et j . Pour réduire le grand nombre de paramètres à ajuster (83 *a priori*), nous avons fait les hypothèses réalistes suivantes :

6. Dans notre premier champ de force pour CaCO_3 , le terme coulombien n'était pas pris en compte et la valeur de la distance d'équilibre était différente, $r_{\text{CO}} = 1,16$ [Vuilleumier 2014b].

- Les répulsions coulombiennes dominent les interactions entre cations (donc $B_{ij} = C_{ij} = 0$, pour i et $j = \text{Li, Na, K, Ca et Mg}$), cette hypothèse permet en outre d'assurer la transférabilité du potentiel et d'étudier tout mélange de carbonates.
- Au sein de l'ion carbonate, l'atome de carbone est écranté par les trois atomes d'oxygène, on peut donc négliger ses interactions intermoléculaires répulsives à courte portée ($B_{Cj} = 0$ pour tout j) et supposer que ses interactions attractives de dispersion sont portées de manière effective par les atomes d'oxygène ($C_{Cj} = 0$ pour tout j).

Par ailleurs, l'électronéutralité des liquides impose la détermination des seules charges q_C et q_O , celle de l'ion carbonate ($q_{\text{CO}_3} = q_C + 3q_O$) et celles des cations en découlent (par exemple $q_{\text{Ca}} = 2q_{\text{Li}} = -q_{\text{CO}_3}$). Il reste ainsi à ajuster 20 paramètres : q_C , q_O et les 6×3 paramètres de Buckingham restants B_{Oj} , ρ_{Oj} et C_{Oj} pour $j = \text{O, Li, Na, K, Ca et Mg}$. Pour ce faire, nous avons déterminé le jeu de paramètres qui permettait de reproduire au mieux les données suivantes⁷ :

- Les fonctions de distribution de paires $g(r)$ de plusieurs compositions calculées par nos propres simulations AIMD, en un ou deux points thermodynamiques, pour CaCO_3 [Vuilleumier 2014b], Na_2CO_3 et K_2CO_3 [Desmaele 2019a], MgCO_3 et $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ (dolomite) [Desmaele 2019b] et le mélange eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ [Corradini 2016].
- Les densités expérimentales lorsqu'elles sont connues (essentiellement à pression atmosphérique et au mieux pour quelques températures)⁸.

Après avoir testé plusieurs valeurs des charges effectives, nous avons conservé celles proposées par [Genge 1995, Dove 1992] : $q_C = 1,04085e$ et $q_O = -0,89429e$. L'ion carbonate porte donc une charge effective $q_{\text{CO}_3} = -1,64202e$. L'ensemble des paramètres est donné dans la Table I de [Desmaele 2019b] à la page 80, au chapitre D.

Les densités des liquides simulés sont effectivement en très bon accord (à 1 % près) avec les données expérimentales⁹ et les fonctions de distribution de paires reproduisent très bien celles calculées par AIMD, sauf pour certaines paires cation-cation, comme Ca-Ca (voir la Table II et la figure 4 de [Desmaele 2019b]). Les résultats (thermodynamique, structure et coefficients de transport) obtenus pour les carbonates fondus sont présentés au chapitre D.

3.3 Pour les volatils dans un silicate ou un carbonate

Ces champs de force pour les silicates et pour les carbonates ont été complétés pour prendre en compte les interactions avec des substances volatiles : CO_2 , gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe et Rn) ou H_2O . Pour ce faire, nous avons dû développer nos propres champs de force pour ces différents volatils afin qu'ils soient compatibles avec ceux des silicates ou des carbonates.

a) Le CO_2 pur

Les interactions entre les molécules de CO_2 sont décrites par le modèle¹⁰ de [Zhang 2005], que nous avons modifié en rendant la molécule de CO_2 flexible à l'aide d'un potentiel angulaire harmonique pour permettre la réaction chimique (B.6) [Guillot 2011]. Nous avons vérifié que ce champ de force modifié reproduisait très bien l'équation d'état expérimentale du CO_2 supercritique. Notons que la charge effective des atomes d'oxygène du CO_2 ($q_{\text{Oc}} = -0,2944e$) est différente de celle des atomes de l'ion CO_3^{2-} ($q_{\text{Oc}} = -0,89429e$) et du silicate ($q_{\text{O}} = -0,945e$). Nous reviendrons sur ce point important dans le chapitre de conclusion.

7. Comme pour les silicates, les valeurs des coefficients de dispersion C_{ij} peuvent être estimées en première approximation à partir de la formule de Slater-Kirwood.

8. Il n'existe par exemple aucune mesure de la densité de la magnésite fondue MgCO_3 , instable à basse pression.

9. De même pour les densités des phases cristallines de la calcite CaCO_3 , de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et de la magnésite MgCO_3 , alors que notre champ de force a été optimisé pour reproduire les valeurs des densités des carbonates liquides [Desmaele 2019a, Desmaele 2019b].

10. Un potentiel de Lennard-Jones et un potentiel coulombien entre les atomes de deux molécules rigides de CO_2 .

b) Le CO₂ dans les silicates

Pour étudier la solubilité du CO₂ dans les silicates et les propriétés physico-chimiques des mélanges silicates-CO₂ (voir la section 1 du chapitre E) nous avons mis au point un champ de force qui décrit les interactions du CO₂ avec les atomes des silicates et en particulier la réaction entre une molécule de CO₂ et un oxygène du silicate (voir l'annexe A de [Guillot 2011]) :



Pour simplifier, nous supposons que les interactions carbone-cation sont gouvernées par la répulsion coulombienne et que les atomes d'oxygène O_c du CO₂ interagissent avec les cations X du silicate, comme le font les oxygènes du silicate (attraction coulombienne et potentiel de Buckingham avec les mêmes paramètres $B_{\text{O}_c\text{X}}$, $\rho_{\text{O}_c\text{X}}$ et $C_{\text{O}_c\text{X}}$). Les paramètres $B_{\text{O}_s\text{O}_c}$, $\rho_{\text{O}_s\text{O}_c}$ et $C_{\text{O}_s\text{O}_c}$ qui caractérisent les interactions entre les oxygènes O_c du CO₂ et les oxygènes O_s du silicate ont été ajustés de manière à contrôler la réaction (B.6) et à retrouver la solubilité du CO₂ connue expérimentalement dans un basalte tholéitique à 2 GPa. Les interactions C-O_s ont la même forme que celles entre les cations et les oxygènes O_s du silicate (attraction coulombienne et potentiel de Buckingham), mais avec leurs propres paramètres B_{CO_s} , ρ_{CO_s} et C_{CO_s} . Pour modéliser la réaction chimique (B.6) entre une molécule de CO₂ et un atome d'oxygène du silicate, un potentiel attractif de Morse a été ajouté entre les atomes de carbone et les atomes d'oxygène O_s du silicate :

$$v_{\text{CO}_s} = D_e \left[\left(1 - e^{\frac{r-l}{\lambda'}} \right)^2 - 1 \right] , \quad (\text{B.7})$$

où $D_e = 484$ kJ/mol est l'énergie de dissociation du lien C-O_s, $l = 1,162$ Å est la longueur d'équilibre du lien covalent (choisie égale à celle du lien C-O dans la molécule de CO₂) et $\lambda' = 0,2$ Å caractérise la faible largeur du puits de potentiel. On trouvera dans la table 1 de [Guillot 2011] les valeurs des paramètres de ce champ de force.

c) Les gaz rares purs

Les interactions à deux corps entre les atomes d'un même gaz rare (He, Ne, Ar, Kr, Xe ou Rn) sont données par un potentiel de Buckingham, dont les paramètres B_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} sont évalués pour reproduire les énergies d'interaction d'un champ de force plus sophistiqué [Tang 2003], qui décrit très bien les équations d'état des gaz rares¹¹ à 300 K jusqu'à 1 GPa (voir l'annexe B.1 de [Guillot 2012]).

d) Les gaz rares dans les silicates

Pour étudier la solubilité des gaz rares dans les silicates (voir la section 2 du chapitre E), nous avons introduit un nouveau champ de force décrivant les interactions des atomes $i = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$ et Rn avec les ions $j = \text{O, Si, Al}$... du silicate, par un potentiel de Lennard-Jones (voir la page 14), dont les paramètres ε_{ij} et σ_{ij} ont été déterminés en fonction d'un unique paramètre libre x [Guillot 2012]. En effet, d'une part la formule de Slater-Kirkwood fixe la valeur du terme de dispersion $4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6$ et d'autre part la distance de contact σ_{ij} est exprimée en fonction du rayon de van der Waals du gaz rare i et du rayon ionique de l'ion j du silicate, dont les valeurs sont connues dans la littérature, ainsi que d'un unique paramètre x , dont la valeur commune à toutes les paires ij est fixée de manière à retrouver les solubilités des gaz rares dans un MORB à très basse pression, donnée par la loi de Henry à 1673 K (voir l'annexe B.3 de [Guillot 2012]).

e) Les gaz rares dans le CO₂

Aux champs de force silicate-CO₂ (voir **b**) et silicate-gaz rares (voir **d**)), nous avons ajouté un champ de force CO₂-gaz rares pour simuler la répartition des gaz rares entre un silicate fondu saturé en dioxyde de

11. À notre connaissance, il n'existait pas de données expérimentales dans le domaine de pression et de température du manteau terrestre.

carbone et des bulles de CO_2 (voir la section 1.3 du chapitre E). Un atome de gaz rare $X = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}$ et Xe interagit avec les atomes d'oxygène O_c de la molécule de CO_2 par un potentiel de Lennard-Jones¹². En première approximation les règles de Lorentz-Berthelot sont utilisées pour fixer les valeurs des paramètres σ_{XO_c} et $\varepsilon_{\text{XO}_c}$. La valeur de la profondeur du puits, $\varepsilon_{\text{XO}_c}$, a ensuite été ajustée pour retrouver les solubilités des gaz rares dans le CO_2 à très basse pression, données par la loi de Henry à 1673 K (voir l'annexe A de [Aubry 2013]). Il y a donc un paramètre ajustable par gaz rare. Cette étude était le sujet de stage de M2 de Geoffroy Aubry.

f) Les gaz rares dans les carbonates

Pour estimer la solubilité des gaz rares dans les carbonates (voir la section 2 du chapitre E), nous avons repris les interactions de Lennard-Jones d'un atome de gaz rare, d'une part avec les cations $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}$ et K du silicate (voir d)), et d'autre part avec les oxygènes du CO_2 (voir e)) [Desmaele 2020]). Ainsi, aucun nouveau paramètre ajustable n'a été utilisé.

g) L'eau pure

Bien que l'eau soit le liquide le plus étudié par dynamique moléculaire, il était nécessaire de développer notre propre champ de force, dans le cadre de la thèse de Thomas Dufils, pour répondre aux critères suivants :

- La molécule d'eau doit être dissociable selon la réaction : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, comme c'est le cas dans quelques champs de force existants (voir références dans [Dufils 2020], page 109), afin de décrire d'une part la spéciation de l'eau (H_2O ou OH^-) observée dans les silicates et d'autre part la réaction¹³ entre un proton et un oxygène du silicate : $\text{H}^+ + \text{O}_{\text{sil}}^{2-} \rightleftharpoons \text{OH}^-$.
- Les atomes d'oxygène O_e de l'eau et ceux O_s du silicate doivent être identiques. La charge q_{O_e} doit donc être égale¹⁴ à $q_{\text{O}_s} = -0,945e$ et les interactions de O_e avec les autres atomes (O_e, O_s et les cations) doivent être les mêmes que celle de O_s . Pour assurer l'électronéutralité de H_2O , la charge de l'hydrogène est nécessairement $q_{\text{H}} = -q_{\text{O}}/2$.

Le champ de force, détaillé à la section 2 de l'article [Dufils 2020] (page 109), est composé d'interactions à deux corps $v_{\text{OH}}(r)$ (attraction coulombienne, répulsion de cœur, attraction interne OH et prise en compte des liaisons hydrogènes entre deux molécules), $v_{\text{HH}}(r)$ (répulsion coulombienne et attraction interne pour obtenir la bonne distance HH) et $v_{\text{OO}}(r)$ (le même que dans les silicates). Pour reproduire la géométrie de la molécule d'eau et limiter la formation d'ions H_3O^+ , deux termes à trois corps $v_{\text{HOH}}(r)$ et $v_{\text{HHH}}(r)$ ont été ajoutés. Les nombreux paramètres de ce champ de force ont été ajustés par comparaison avec un autre champ de force existant et pour reproduire au mieux la densité et la structure de l'eau à l'ambiante, et ce avec de très bons résultats. Nous avons ensuite vérifié que notre modèle décrivait correctement (et mieux que le modèle SPCE conçu pour l'eau à l'ambiante) les propriétés connues de l'eau aux hautes température ($T < 1000$ K) et pression ($P < 12$ GPa), par des expériences et des simulations AIMD [Dufils 2020].

h) L'eau dans les silicates

Le champ de force pour l'eau pure a ensuite été complété par les interactions V_{HX} entre les atomes d'hydrogène et les cations $X = \text{Si}, \text{Al} \dots$ du silicate, puisque les interactions impliquant les atomes d'oxygène sont déjà prises en compte par le champ de force 2017 des silicates purs. Ce potentiel V_{HX} comporte deux termes : une répulsion coulombienne et une répulsion locale qui réduit l'attraction covalente entre un cation formateur de réseau $X = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Al}$ ou Fe^{3+} et l'atome d'oxygène lié à H (dans le silicate les atomes

12. L'interaction d'un atome de gaz rare avec l'atome de carbone est négligée, ce dernier étant plongé dans les nuages électroniques des deux atomes d'oxygène de la molécule de CO_2 .

13. Notons que notre champ de force prend également en compte la réaction $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$, qui intervient dans l'eau pure, mais pratiquement pas dans les silicates.

14. Des calculs AIMD montrent d'ailleurs que la charge effective de l'oxygène est presque la même dans l'eau pure et dans les silicates [Vuilleumier 2014a, Willow 2015].

d'hydrogène ne sont jamais libres). Ce deuxième terme répulsif est indispensable pour reproduire la solubilité de l'eau dans le MORB mesurée à basse pression ($<0,3$ GPa), que nous avons utilisée pour ajuster les paramètres de V_{HX} [Dufils 2020]. Il est important de noter que notre champ de force empirique ne décrit pas certains aspects de la structure électronique qui peuvent être modifiés par la présence d'eau, comme les transferts de charge ou la polarisation ionique.

3.4 Détails techniques des simulations MD

L'ensemble des simulations MD a été réalisé avec le code DL-POLY 2.0 de la bibliothèque du CCLRC (Daresbury, UK) [Smith 1996] et avec le code LAMMPS [Plimpton 1995] lorsqu'il fallait traiter un très grand nombre d'atomes ($N = 650\,000$ atomes) [Dufils 2017, Mantisi 2017].

Les équations du mouvement sont intégrées avec l'algorithme « leap-frog » de Verlet et un pas de temps de 0,5 (pour les silicates hydratés) ou 1 femtoseconde pour assurer la conservation de l'énergie. Les boîtes de simulation cubiques de côté L ont des conditions aux limites périodiques pour s'affranchir des effets de bord. Les interactions coulombiennes à longue portée sont prises en compte par la sommation d'Ewald [Allen 1987, Frenkel 1996] avec un paramètre de convergence $\alpha L = 5-7$ et une distance de coupure de typiquement $r_{\text{cut}} = 10-11$ Å. Les différents paramètres étant choisis afin d'assurer une conservation de l'énergie meilleure que 10^{-5} .

Afin d'obtenir un bon compromis entre la précision des résultats et le coût de calcul, nous avons choisi en général une taille de système de $N = 1-5 \times 10^3$ atomes. Aucun effet de taille significatif n'a été trouvé pour les propriétés thermodynamiques et la structure du liquide, à part la réduction des fluctuations statistiques en $\sim 1/\sqrt{N}$. Les propriétés collectives comme la viscosité et la conductivité sont, elles, plus sensibles à la taille du système. Les calculs dans l'ensemble isotherme-isobare NPT et dans l'ensemble microcanonique NVE ont fait l'objet de vérifications croisées avec des durées de simulation allant jusqu'à 5 ns. Les propriétés de transport (et la solubilité) ont été calculées à l'aide de simulations de durées comprises entre 10 à 100 ns (soit 10^7-10^8 itérations de MD). En pratique un système est équilibré dans l'ensemble statistique NPT, qui permet d'imposer une pression P et une température T données à un nombre d'atomes N . Les grandeurs physiques sont ensuite calculées dans l'ensemble NVE.

Les silicates fondus

Sommaire

1	Propriétés thermodynamiques et structure microscopique	37
1.1	Densité et équation d'état	37
1.2	Structure microscopique	40
2	Propriétés de transport	42
2.1	Coefficients de diffusion	43
2.2	Conductivité électrique	45
2.3	Viscosité	47
3	Variété des compositions et complexité des comportements : les silicates planétaires	49

Nous résumons dans ce chapitre les principales propriétés physiques des liquides silicatés que nous avons étudiées en fonction de la température et de la pression. Pour simplifier la compréhension du texte, nous illustrons le comportement de ces propriétés dans le cas d'une unique composition, le MORB, qui est la plus fréquemment rencontrée sur Terre et est sans doute la plus étudiée expérimentalement aux hautes pression et température. Le bon accord entre nos résultats et ces données expérimentales, qui présentent parfois des écarts importants entre elles, est une condition nécessaire pour valider la fiabilité de notre champ de force.

Pour chaque propriété, nous décrivons brièvement les effets de composition, qui sont détaillés à la section 3, dans l'article qui rassemble nos résultats sur les basaltes de compositions naturelles terrestres, lunaires, martiennes et mercuriennes [Dufils 2018]. À la section 1, nous évoquons également l'influence de la composition sur la densité des basaltes lunaires dans le cadre d'une étude pluridisciplinaire [van Kan Parker 2012]. Comme nous l'avons vu au chapitre A, les compositions naturelles des silicates varient beaucoup selon leur teneur en formateurs de réseau (Si, Al, Ti et Fe³⁺) et en modificateurs de réseau (Ca, Mg, Fe²⁺, Na et K). Les propriétés des silicates et le comportement des magmas peuvent dépendre fortement de la composition chimique. Des tendances relativement systématiques se dégagent pour la densité ou la structure microscopique (section 1), mais les propriétés de transport, comme la viscosité et la conductivité électrique, sont, elles, beaucoup plus complexes et difficiles à interpréter à l'aune de la composition et de la structure du liquide, comme nous le constaterons aux sections 2 et 3.

1 Propriétés thermodynamiques et structure microscopique

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus avec les deux champs de force pour les silicates, 2007 et 2017, qui donnent des valeurs similaires aux grandeurs thermodynamiques et aux paramètres structuraux.

1.1 Densité et équation d'état

Avant d'aborder le comportement de la densité du liquide en fonction de la pression, nous avons calculé plusieurs grandeurs thermodynamiques à pression atmosphérique pour valider notre champ de force dans des conditions pour lesquelles les données expérimentales sont nombreuses et fiables.

a) Densité à pression atmosphérique

À pression ambiante la densité calculée diminue bien avec la température, en très bon accord (à $\sim 2\%$ près) avec les données expérimentales pour des compositions très diverses¹. Comme observé expérimentalement (voir par exemple [Myesen 2018]), plus le liquide est dépolymérisé plus il est dense. Plus précisément, le volume molaire des liquides silicatés décroît quasi-linéairement avec la fraction molaire de modificateurs de réseau, qui est un bon indicateur du degré de dépolymérisation du liquide² (voir la figure 2 de [Guillot 2007a]). Cette tendance a au moins deux conséquences : i) la solubilité des volatils inertes, comme les gaz rares, devrait augmenter avec le volume molaire du silicate et donc avec son degré de polymérisation (voir la section 2.1 du chapitre E) et ii) la flottabilité du liquide dans le manteau augmente avec son volume molaire (ou baisse avec sa densité) et donc avec son degré de polymérisation.

b) Équation d'état

Quelle que soit la composition, les densités calculées le long d'isothermes sont bien ajustées par l'équation d'état³ de Birch-Murnaghan du troisième ordre, donnée par l'équation (A.1), et ce jusqu'à ~ 35 GPa [Guillot 2007b, Dufils 2017]. Au-delà, l'équation d'état de Birch-Murnaghan surestime la compressibilité du liquide simulé. Ce changement de compressibilité, lorsque la coordinence de Si atteint environ 5 oxygènes, est également noté dans l'étude *in situ* par diffraction X de [Sanloup 2013].

Les paramètres⁴ de l'équation d'état que nous avons déterminés semblent avoir des valeurs plus réalistes que celles proposées antérieurement⁵. Ainsi, les valeurs du module d'incompressibilité K_T à pression nulle que nous avons estimées sont en très bon accord avec celles mesurées par ultrasons pour la large gamme de composition étudiée par nos simulations [Guillot 2007b].

Pour illustrer cet accord considérons l'équation d'état du MORB (voir la figure C.1) [Dufils 2017]. Les densités calculées sont en excellent accord avec les densités mesurées par « sink/float » [Agee 1998, Ohtani 2001], elles sont supérieures d'environ 2–6 % aux valeurs estimées par spectroscopie d'absorption de rayons X sous enclume à piston-cylindre par [Sakamaki 2013] et inférieures de 7–10 % à celles estimées par diffraction X sous enclume diamant par [Sanloup 2013]. De plus, nos résultats sont en très bon accord avec les simulations AIMD basées sur l'approximation GGA (plus précise que LDA) de [Bajgain 2015] (voir l'encart de la figure C.1).

Remarquons que les équations d'état que nous avons déterminées pour les autres silicates de compositions naturelles très variées présentent en général un très bon accord avec les données expérimentales existantes (voir les figures 1, 2 et 3 de [Dufils 2018], page 50).

c) Cristallisation du MORB sous pression

Avec le champ de force 2017, nous avons simulé la compression du MORB à température constante (3273 K) pour un très grand système de $N = 648\,000$ atomes (voir l'isotherme dans l'encart de la figure C.1). Vers $P \simeq 50$ GPa, nous avons constaté avec surprise⁶ la formation de polycristaux métastables (de structure

1. Cependant, les compositions très riches en fer, comme la fayalite (30 wt% SiO₂ et 70 wt% FeO), sont mal décrites avec les paramètres de notre champ de force (la densité est sous-estimée de $\sim 15\%$ à 1800 K) et un autre jeu de paramètres a été déterminé pour reproduire son équation d'état correctement. C'est la seule limite à la transférabilité de notre champ de force que nous avons identifiée.

2. Pareillement, le coefficient d'expansion thermique à pression atmosphérique augmente quasi-linéairement avec la fraction molaire de modificateurs de réseau, de $7,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour la rhyolite à $14,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour l'olivine [Guillot 2007a].

3. L'équation d'état de Vinet donne un accord similaire avec les données de MD.

4. Les paramètres des équations d'état de Birch-Murnaghan sont différents selon le champ de force utilisé (par exemple, à 1673 K, $K_T = 17,5$ GPa pour le champ de force 2007 et 20,5 GPa pour le 2017), mais les deux équations d'état sont très proches jusqu'à 20 GPa. Les liquides simulés avec le champ de force 2017 sont légèrement plus compressibles ($\Delta n/n \simeq 2\%$) que ceux simulés avec celui de 2007.

5. Par exemple lorsque la dépendance en température de K_T est négligée (alors que K_T doit diminuer avec T), ou que la valeur de K'_T est sous-estimée et que la densité est alors surestimée à haute pression [Ohtani 2001].

6. La cristallisation spontanée d'un liquide est rarement observée en dynamique moléculaire.

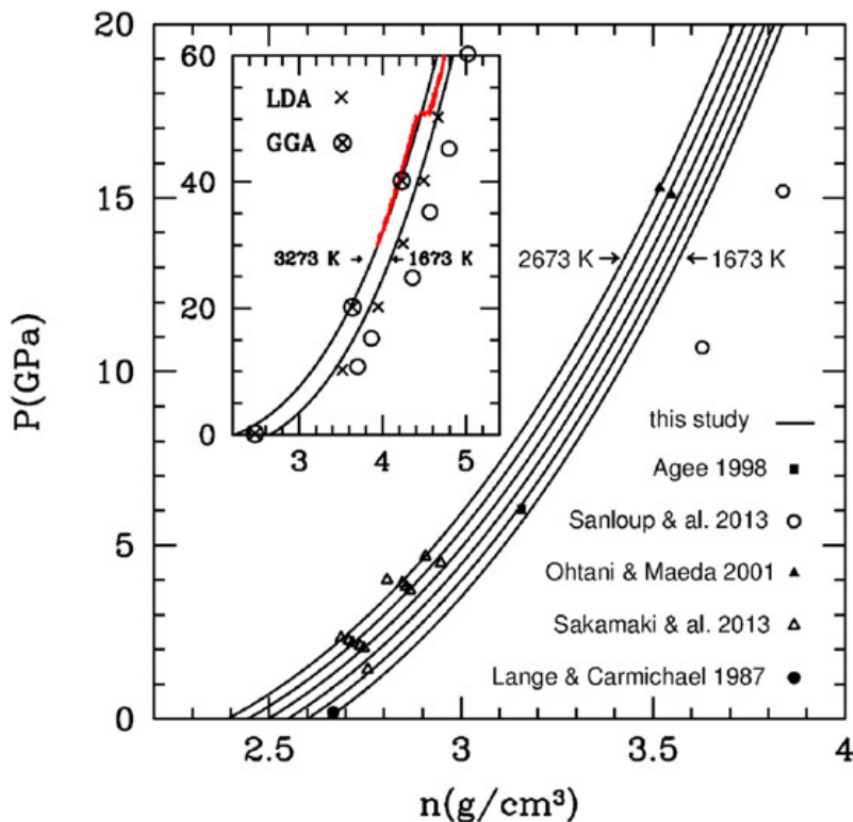


FIGURE C.1 – Équation d'état de Birch-Murnaghan du MORB pour $T = 1673, 1873, 2073, 2273, 2473$ et 2673 K. Les courbes sont ajustées sur les densités calculées par les simulations MD. Les symboles correspondent à des résultats expérimentaux : à 0 GPa et 1673 K [Lange 1987]; entre 1673 K et 2000 K [Sakamaki 2013]; à ~ 15 GPa et 2473 K et 2773 K [Ohtani 2001]; entre 10,5 et 60 GPa et entre 2200 K et 3273 K [Sanloup 2013] et à 6 GPa et 1950 K [Agee 1998]. Dans l'encart, la courbe rouge indique la densité du MORB simulé à 3273 K. La cristallisation à ~ 50 GPa donne lieu à un décrochement entre l'isotherme du liquide et celle du solide à plus haute densité. Des résultats de simulations AIMD à 3000 K sont également représentés [Bajgain 2015]. L'approximation GGA (croix cerclées) est connue pour être plus fiable que LDA (croix) (figure tirée de [Dufils 2017]).

type perovskite et de taille ~ 10 nm) enrichis en Ca et en Si par rapport au liquide. L'équation d'état de ces cristaux est très proche de celles obtenues expérimentalement [Dufils 2017]. La détermination de la courbe de fusion par cette méthode directe est toutefois très imprécise (temps de simulation trop faible et système trop petit), mais nous avons vérifié que notre estimation de cette courbe était bien comprise entre le liquidus et le solidus déterminés expérimentalement par [Andrault 2014, Pradhan 2015].

d) Structure et transport aux joints de grains de l'olivine

Boris Mantsi (postdoc dans notre équipe) a utilisé le champ de force 2017 pour caractériser à l'échelle atomique la structure et la contribution des joints de grains aux propriétés d'un polycristal d'olivine, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, un des principaux minéraux du manteau terrestre [Mantsi 2017]. Des boîtes de simulation contenant $N = 648\,000$ atomes étaient nécessaires pour une telle étude et malgré des tailles de grains limitées à ~ 10 nm, des lois d'échelles montrent que les résultats de nos simulations atomiques peuvent répondre à des questions sur les grains du manteau de taille ~ 1 mm.

La structure désordonnée aux joints de grains (large de 0,5–2 nm) est intermédiaire entre celle du cristal et celle du liquide. La contribution de la conductivité ionique des joints de grains est 100 fois plus faible que dans

l'olivine fondue et 10 fois plus élevée que celle du réseau cristallin, ce qui suggère qu'elle devient négligeable lorsque la taille des grains dépassent $\sim 1 \mu\text{m}$. Les estimations de la conductivité électrique réalisées à partir de données magnétotelluriques peuvent ainsi être interprétées à l'échelle microscopique. Enfin, la viscosité aux joints de grains, beaucoup plus élevée (de plusieurs ordres de grandeur) que celle du liquide, est dominée par la contribution des atomes très lents qui sont en contact avec les grains. Le glissement au niveau des joints de grains est donc essentiellement contrôlé par les frictions internes entre la phase désordonnée des joints de grains et les bords des grains.

e) De l'utilité d'une équation d'état : les silicates lunaires

L'étude pluridisciplinaire présentée dans cette section est le fruit d'une collaboration avec des expérimentateurs, qui illustre parfaitement la complémentarité des méthodes de modélisation par dynamique moléculaire et d'absorption de rayons X *in situ* pour déterminer la densité d'un silicate liquide aux hautes pression et température, ici dans les conditions du manteau lunaire [van Kan Parker 2012].

D'après l'analyse de données sismologiques, la base du manteau lunaire pourrait être encore partiellement fondue [Weber 2011]. L'absence d'activité volcanique récente implique que les liquides silicatés en profondeur devraient être au moins aussi denses que la roche environnante. Par ailleurs, des échantillons de roches basaltiques vitreuses, collectés à la surface de la Lune par les missions Appolo, auraient été émis par d'anciennes éruptions de magma. Leurs compositions, qui se distinguent principalement par leurs teneurs très différentes en titane (de 0,23 à 16,4 wt%TiO₂), pourraient être représentatives de celle du liquide en profondeur. À condition que leur densité soit supérieure à celle des roches à la base du manteau lunaire.

Nos collègues de l'Université d'Amsterdam, Mirjam van Kan Parker (doctorante) et Wim van Westrenen, Chrystèle Sanloup et leurs collaborateurs, ont mesuré par radiographie X *in situ* les densités de deux compositions, l'une pauvre et l'autre riche en titane, à pression⁷ entre 1 et 2 GPa. Comme le montre la figure C.2, les densités de ces deux silicates liquides déterminées par dynamique moléculaire avec notre champ de force 2007 en fonction de la pression sont en bon accord avec ces mesures⁸ et avec des données expérimentales antérieures, ce qui garantit la fiabilité de notre champ de force 2007, au moins dans cette gamme de pression. Nous pouvons ainsi évaluer la densité de ces silicates à des pressions plus élevées (~ 5 GPa), correspondant à la base du manteau lunaire : seul le basalte le plus riche en titane, le « black glass », a une densité suffisamment élevée pour être comparable à celle des roches environnantes et donc pour se maintenir en profondeur (voir la figure C.2).

Ainsi, ce résultat semble confirmer la présence de liquide silicaté à la base du manteau lunaire. De plus, il corrobore un scénario proposé pour décrire la cristallisation de l'océan magmatique lunaire [de Vries 2010] : les mouvements convectifs auraient provoqué le retournement d'une couche solide, proche de la croûte, constituée de roches ignées riches en titane et donc plus denses que le magma sous-jacent. Ces roches auraient alors plongé au fond du manteau et seraient restées suffisamment chaudes pour être encore aujourd'hui partiellement fondues.

1.2 Structure microscopique

La structure des verres de silicate a fait l'objet d'un très grand nombre d'études expérimentales et théoriques, en particulier pour les silicates binaires ou ternaires (voir par exemple [Mysen 2018]). La structure des silicates de composition naturelle dans leur phase liquide à haute température est, elle, beaucoup moins bien connue. Nous verrons que les effets de la température sur la structure sont moindres comparés à ceux de la pression et de la composition. Nous commencerons par une description de la structure des liquides à pression atmosphérique avant d'aborder les modifications dues à la compression.

7. Au-delà, les échantillons ne pouvaient pas être totalement fondus (voir la section « Methods » de [van Kan Parker 2012]).

8. Les échantillons auraient en fait une faible teneur en eau d'environ 2-3 wt% qui diminue légèrement leur densité (de $\sim 0,11 \text{ g/cm}^3$) par rapport au silicate anhydre. En prenant en compte cette réduction l'accord avec les simulations est encore meilleur (voir la figure 1 de [Dufils 2018], page 50).

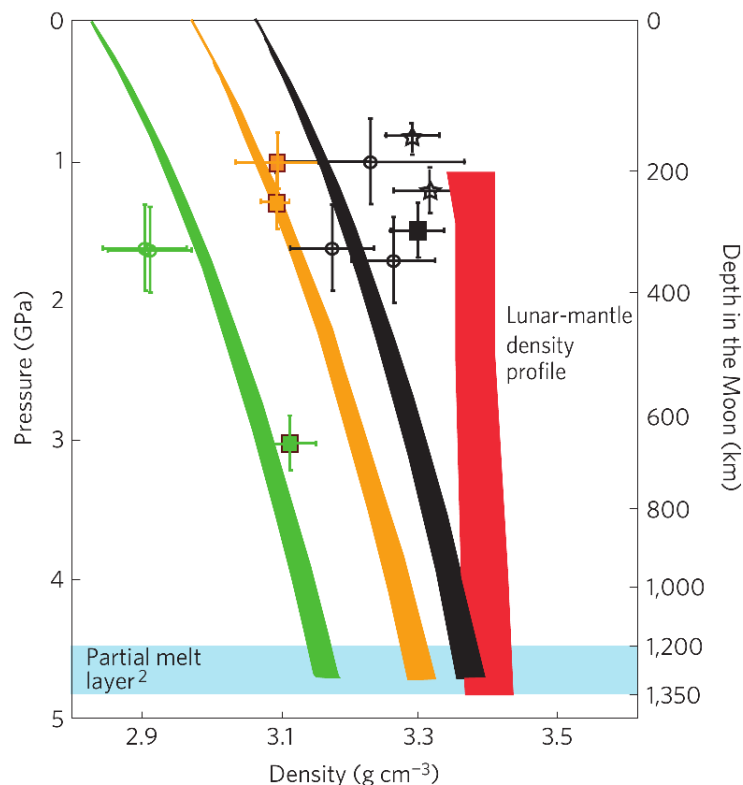


FIGURE C.2 – Densité de trois liquide basaltiques lunaires en fonction de la pression (de la profondeur) dans le manteau lunaire : « green glass » (0,23 wt% TiO_2), « orange glass » (9,1 wt% TiO_2) et « black glass » (16,4 wt% TiO_2). Les trois courbes sont calculées par MD à la température du liquidus. Les résultats expérimentaux de cette étude (cercles verts et noirs) sont complétés par des données de la littérature : mesures *in situ* (étoiles noires) [Sakamaki 2010] et par « sink/float » (carrés vert, oranges et noir) [Circone 1996, Smith 1997, van Kan Parker 2011]. La bande rouge représente le profil de densité du manteau d’après des données de sismologie [Garcia 2011] et la bande bleue correspond à la région partiellement fondue à la base du manteau lunaire [Weber 2011] (d’après [van Kan Parker 2012]).

a) À pression atmosphérique

Un premier résultat intéressant est que la coordinence de l’oxygène, N_{OO} , augmente linéairement avec la fraction molaire de modificateurs de réseau : de 6 dans la silice, puis 7 dans la rhyolite, 9,3 dans le MORB à 12,4 dans l’olivine. Ainsi, le volume molaire des liquides silicatés (une grandeur macroscopique) diminue linéairement avec N_{OO} (une grandeur microscopique), comme le montre la figure 6 de [Guillot 2007a]. Plus le liquide est dépolymérisé, plus les oxygènes sont compactés et la densité est élevée. Pour quantifier la relation entre la dépolymérisation du liquide et sa composition, nous avons montré que le nombre de formateurs de réseau (Si et Al) autour de Si décroît linéairement avec la fraction molaire de modificateurs de réseau⁹ : de 4 dans l’andésite, 3,2 dans le MORB à 1,3 dans l’olivine (voir la figure 7 de [Guillot 2007a]).

Comme attendu, et en très bon accord avec les données expérimentales, les paramètres de structure associant les formateurs de réseau, $X = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Al}$ et Fe^{3+} à l’oxygène et les oxygènes entre eux ne dépendent pratiquement pas de la composition et de la température. Ainsi la distance moyenne entre deux oxygènes proches voisins vaut $d_{\text{OO}} = 2,65\text{--}2,69 \text{ \AA}$ de 400 K (dans le verre) à 2273 K et, par exemple, $d_{\text{SiO}} = 1,62\text{--}1,63 \text{ \AA}$ quelle que soit la composition. De même, un cation formateur de réseau est toujours coordonné au même nombre d’atomes d’oxygène (4 pour Si) quelle que soit la composition. Les paramètres de structure associés aux modificateurs de réseau sont eux plus sensibles à la composition.

9. Seule la rhyolite avec 4,1 n’est pas alignée avec les autres compositions.

b) Changement de structure à haute pression

Comme révélé par de nombreuses études expérimentales sur des verres issus de liquides à haute pression, l'effet de la pression sur la structure des silicates est très important et dépend beaucoup de la composition chimique (voir références dans [Guillot 2007b]).

Nos simulations et l'analyse de l'évolution avec la pression des coordinences et des distributions angulaires Si-O-Si dans le MORB confirment un mécanisme de repliement des tétraèdres SiO_4 proposé par [Stolper 1987]. Jusqu'à ~ 10 GPa, la diminution de l'angle entre deux tétraèdres SiO_4 connectés est la principale réponse de la structure du liquide à une augmentation de pression, alors que la coordinence N_{SiO} de Si reste presque constante : $N_{\text{SiO}} = 4$ à 0 GPa et 4,1 à 7,5 GPa [Guillot 2007b]. À plus haute pression N_{SiO} augmente significativement, de 4,6 à 20 GPa à 5,1 à 40 GPa [Dufils 2017] avec l'apparition de Si penta- et hexa-coordonnés. Ce comportement est également mis en évidence par les simulations AIMD de [Bajgain 2015] et par les mesures par diffraction X de [Sanloup 2013], même si d'après ces dernières, l'évolution de la coordinence de Si est plus marquée. Rien de tel pour les modificateurs de réseau. Par exemple, l'angle Mg-O-Mg n'évolue presque pas avec la pression dans la péridotite et N_{MgO} augmente continûment de 4,9 à 6,8 entre 0 et 20 GPa.

Ces changements de structure sont accompagnés d'une redistribution des atomes d'oxygène, qui est d'autant plus importante que le liquide est polymérisé : entre 0 et 20 GPa, N_{OO} augmente d'environ 7 à 12,5 dans la rhyolite, de 9,3 à 12,2 dans le MORB et seulement de 11,6 à 12 dans la péridotite. Et pour toutes les compositions d_{OO} diminue de 2,66 Å, à 2,57 Å.

Enfin, la polymérisation du liquide tend à croître avec la pression, des oxygènes non-pontants (*NBO*) devenant des oxygènes pontants (*BO*). Et cet effet, mis en évidence par des mesures de RMN [Lee 2003], est d'autant plus important que le degré de polymérisation est faible à pression ambiante. Dans la rhyolite la fraction de *BO* reste élevée et presque constante sous compression (~ 95 %), alors que dans le MORB ce nombre passe de 65 % à 79 % entre 0 et 20 GPa et dans la péridotite de 28 % à 45 %.

Une simulation de dynamique moléculaire permet de calculer la fonction de distribution de paires totale, $G_X(R)$, qui peut alors être comparée à celle déduite du facteur de structure mesuré par une expérience de diffraction X *in situ*. L'avantage de la MD est que la contribution de chaque paire d'élément à $G_X(R)$ peut être facilement identifiée. La fonction de distribution de paires $G_X(r)$ du MORB, représentée sur la figure C.3, est caractérisée par 9 pics ou épaulements à $P = 0$, qui évoluent drastiquement avec la pression, alors que la température tend simplement à lisser le profil de $G_X(r)$. Au-dessus de 40 GPa (à $T = 3273$ K) des pics émergent pour $R > 4$ Å, signalant l'apparition de cristaux de perovskite. L'accord avec les données de diffraction X réalisée par [Drewitt 2013, Sanloup 2013] est tout à fait raisonnable.

2 Propriétés de transport

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus avec le champ de force 2017 qui corrige la trop grande fluidité des liquides simulés avec le champ de force 2007 (voir la section 3.1 du chapitre B). Cependant, le champ de force 2007 décrivait correctement des tendances et des comportements relatifs en fonction de la composition, la température et la pression. Des résultats obtenus avec ce champ de force sont donc également proposés dans cette section.

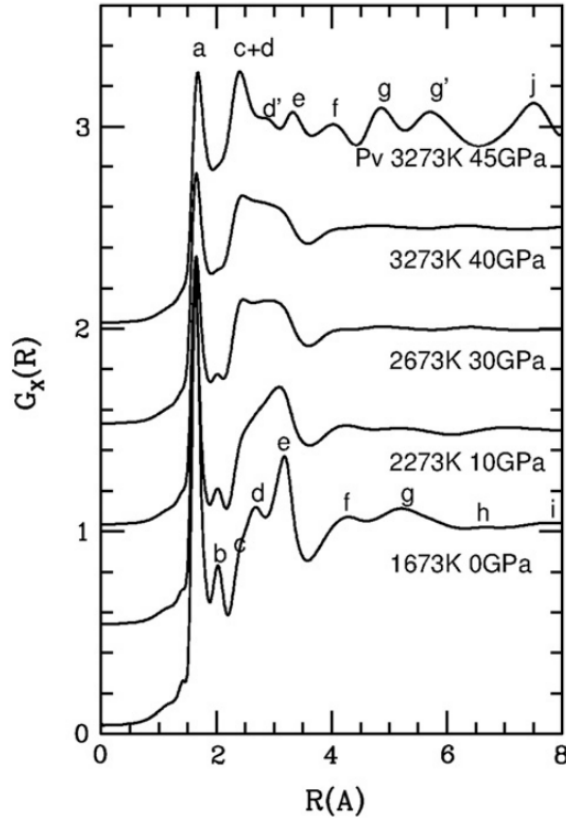


FIGURE C.3 – Évolution de la fonction de distribution de paires totale, $G_X(R)$, du MORB avec la pression (et la température), calculée par MD. Les pics et épaulements sont principalement dus aux contributions suivantes : **a** (SiO en $R \simeq 1,65 \text{ \AA}$), **b** (Fe^{2+}O et MgO en $R \simeq 2 \text{ \AA}$), **c** (CaO et NaO en $R \simeq 2,4 \text{ \AA}$), **d** (OO), **e** (SiSi), **f** ($(\text{SiO})_2$), **g** ($(\text{OO})_2$ et $(\text{SiSi})_2$), **h** ($(\text{SiO})_3$), and **i** ($(\text{SiSi})_3$ et $(\text{OO})_3$), où l'indice indique le 2^e ou la 3^e couche de voisins. Dans la perovskite à 3273 K et 45 GPa, les pics **b**, **h** et **i** ont disparu et d'autres sont apparus (**d'**, **g'** et **j**) [Dufils 2017].

2.1 Coefficients de diffusion

a) À pression atmosphérique

La figure C.4 représente les coefficients de diffusion des éléments du MORB en fonction de la température à $P = 0$ [Dufils 2017]. L'accord entre les données expérimentales et nos estimations par MD (champ de force 2017) est assez remarquable compte tenu des sources d'incertitude, en particulier les différences de composition. Le seul point de désaccord concerne D_{Si} dont la valeur calculée est bien inférieure à celle mesurée par [Leshner 1996]. Toutefois, le fait que dans cette étude D_{Si} soit similaire à D_{O} est en contradiction avec des expériences plus récentes pour lesquelles $D_{\text{O}}/D_{\text{Si}} \simeq 2-5$ [Tinker 2001, Tinker 2003].

Comme indiqué par des études expérimentales, les modificateurs de réseau, en particulier Na, sont bien plus mobiles que les formateurs de réseau (O, Si, Al et Ti). Cette différence est d'autant plus importante, de plusieurs ordres de grandeur, que la température est basse. À haute température cette distinction s'estompe progressivement.

Ces tendances se retrouvent dans les autres compositions étudiées, pour lesquelles les valeurs calculées des coefficients de diffusion sont du même ordre de grandeur que les quelques données expérimentales (voir la figure 8 de [Dufils 2018], page 50). La diffusion de l'oxygène et des formateurs de réseau dépend beaucoup de la composition du silicate : plus le liquide est polymérisé, plus les coefficients de diffusion sont faibles [Guillot 2007a]. Les coefficients de diffusion des modificateurs de réseau sont moins sensibles à la composition

et ont des valeurs relativement proches les unes des autres, même si Na est toujours le cation le plus mobile.

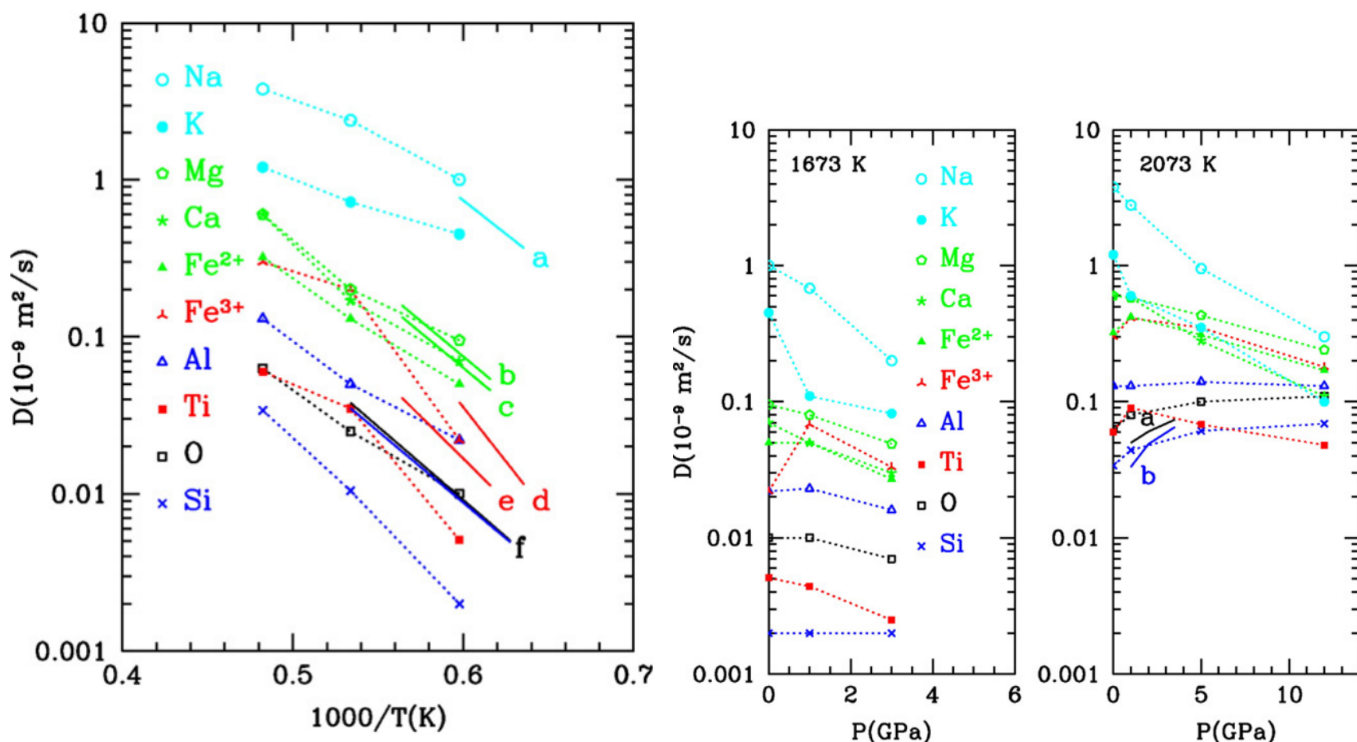


FIGURE C.4 – À gauche : Coefficients de diffusion des éléments du MORB en fonction de la température, à pression atmosphérique. Les symboles et les courbes en pointillés correspondent aux simulations MD et les lignes pleines sont des données expérimentales : **a** pour Na [Lowry 1982], **b** pour Mg [LaTourrette 1996], **c** pour Ca [LaTourrette 1996], **d** pour Fe^{3+} [Lowry 1982], **e** pour Ti [LaTourrette 1996] et **f** pour O et Si, qui se superposent presque [Leshner 1996]. À droite : Coefficients de diffusion des éléments du MORB en fonction de la pression pour $T = 1673 \text{ K}$ et $T = 2073 \text{ K}$. Les lignes pleines sont des données expérimentales à 1986 K : **a** pour O et **b** pour Si [Tinker 2003] (d'après [Dufils 2017]).

b) À haute pression

Les données expérimentales en pression sont rares et principalement limitées à O et Si [Tinker 2001, Tinker 2003, Leshner 2010].

Dans nos simulations, la diffusion des modificateurs de réseau décroît toujours significativement avec la pression, comme cela a été observé expérimentalement, et ce quelle que soit la composition (voir références dans [Guillot 2007a] et [Dufils 2017, Dufils 2018]). Les coefficients de diffusion des formateurs de réseau (Si, O, Al et Fe^{3+}) ont un comportement en pression plus complexe, qui dépend fortement de la température : à 1673 K , dans le MORB, ils diminuent avec la pression, comme le montre la figure C.4, alors qu'à 2073 K ils augmentent avec la pression (et présentent un léger maximum pour $\sim 3 \text{ GPa}$ à 1873 K).

Plus généralement, dans les compositions naturelles que nous avons étudiées, nous constatons que dans les silicates les plus polymérisés tels que $NBO/T < 1,6$ (andésite, MORB, basaltes martiens), D_{Si} augmente avec la pression à 2073 K , alors qu'il diminue dans les compositions dépolymérisées, avec $NBO/T > 1,6$ (péridotite, komatiite, basaltes lunaires), comme le montre la figure 9 de [Dufils 2018] (page 50). Ce comportement avait d'ailleurs été remarqué par [Tinker 2003, Leshner 2010].

2.2 Conductivité électrique

a) À pression atmosphérique

Les données expérimentales sur la conductivité électrique présentent parfois des écarts significatifs entre elles, compte tenu des incertitudes de mesure dues aux conditions de l'expérience (dispositif, cristallinité éventuelle de l'échantillon...) et des différences dans les compositions étudiées. Pour le MORB, l'accord entre la conductivité calculée avec le champ de force 2017 et celles mesurées est tout à fait correct ¹⁰, comme le montre la figure C.5 [Dufils 2017].

Pour d'autres compositions, les simulations reproduisent de manière assez satisfaisantes les quelques mesures expérimentales existantes (voir la figure 6 de [Dufils 2018], page 50). Comme observé expérimentalement, en général, plus le silicate est polymérisé, plus la conductivité est faible, avec toutefois des exceptions, par exemple pour les silicates lunaires [Dufils 2018]. Remarquons également que la conductivité du liquide à haute température n'est pas directement corrélée avec la teneur en sodium (voir la section c)).

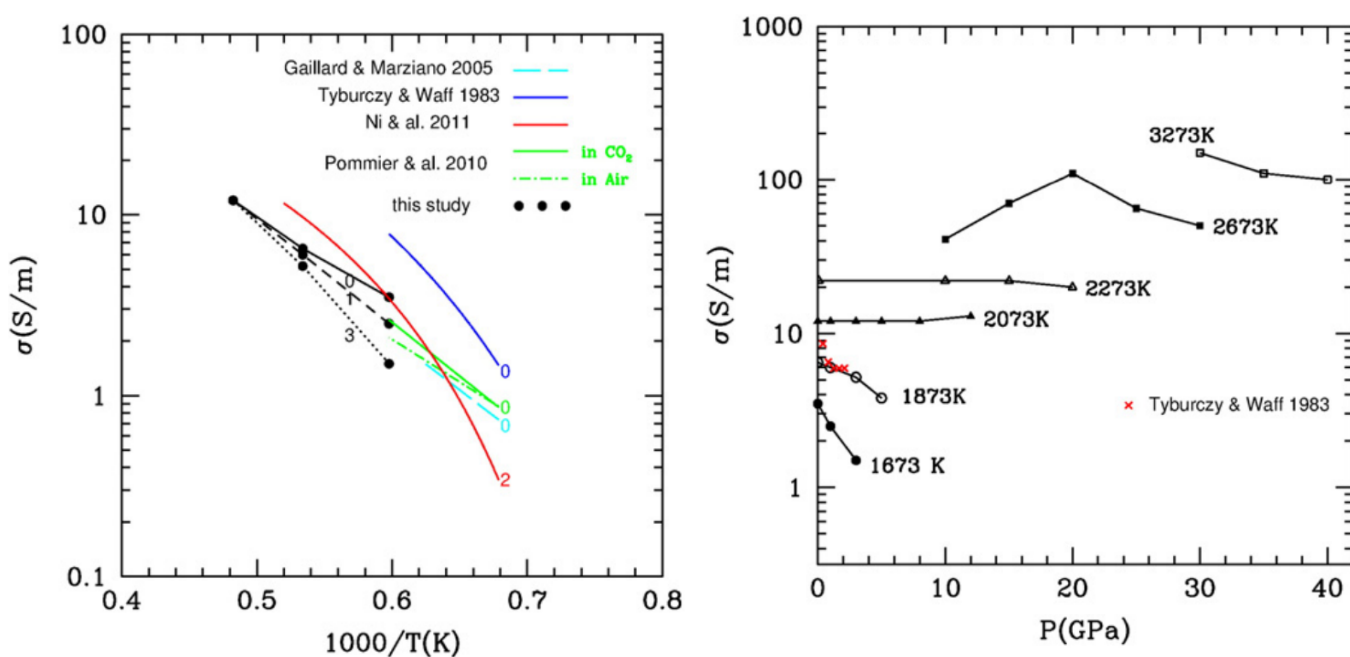


FIGURE C.5 – À gauche : Conductivité électrique du MORB en fonction de la température. Les valeurs calculées par MD (points noirs) sont comparées à des données expérimentales [Tyburczy 1983, Gaillard 2005, Pommier 2010, Ni 2011]. Les chiffres 0, 1, 2 et 3 GPa indiquent la pression à laquelle σ a été évaluée. À droite : Conductivité électrique du MORB calculée par MD en fonction de la pression pour différentes températures. Les données expérimentales de [Tyburczy 1983] sont à 1673 K (d'après [Dufils 2017]).

b) À haute pression

Le comportement de la conductivité électrique avec la pression est très mal connu expérimentalement et se limite à quelques GPa. La figure C.5 montre que l'évolution de σ avec la pression dépend fortement de la température. Pour $T < 2073$ K, la conductivité électrique du MORB décroît avec la température, comme celle mesurée par [Tyburczy 1983], σ est presque constante entre 2073 et 2273 K, alors qu'à 2673 K elle augmente avec la pression puis atteint un maximum à ~ 20 GPa [Dufils 2017].

10. Ce résultat valide notre choix des charges de conduction prises égales aux charges partielles du champ de force (et donc inférieures aux charges formelles), même si d'autres valeurs seraient peut-être plus adaptées. Cette question n'est pas encore tranchée dans la littérature.

Pour toutes les compositions étudiées, la conductivité décroît avec la pression à 1673 K. En revanche, à 2073 K, l'évolution est plus subtile : diminution, augmentation ou comportement non monotone selon la composition (voir la figure 7 de [Dufils 2018], page 50).

c) L'approximation de Nernst-Einstein

Cette approximation, fréquemment utilisée pour déduire la conductivité à partir des coefficients de diffusion (ou réciproquement), suppose que les ions se déplacent indépendamment les uns des autres (les corrélations entre les ions sont donc négligées). Dans ce cas, la conductivité électrique s'exprime en fonction des coefficients de diffusion des ions :

$$\sigma_{\text{NE}} = \sum_s \sigma_s \text{ avec } \sigma_s = \frac{N_s z_s^2 D_s}{k_B T V} , \quad (\text{C.1})$$

où N_s est le nombre d'ions d'espèce chimique s , D_s leur coefficient de diffusion et z_s leur charge de conduction. En général z_s est choisie égale à la charge formelle de l'espèce s . À condition que l'approximation soit valable, l'équation (C.1) permet ainsi d'estimer la contribution σ_s de chaque espèce à la conductivité totale.

La relation empirique entre la conductivité exacte, σ , mesurée par un dispositif expérimentale ou calculée par la formule de Green-Kubo (A.3), et σ_{NE} évaluée approximativement par l'équation (C.1) est donnée par

$$\sigma = H \sigma_{\text{NE}} , \quad (\text{C.2})$$

où H , appelé facteur de Haven, prend en compte de manière effective les corrélations croisées entre les ions, qui sont négligées dans l'expression de σ_{NE} . Le facteur de Haven dépend *a priori* des conditions thermodynamiques, mais il est indépendant du choix des charges de conduction, formelles ou effectives, attribuées aux ions. En général, dans les sels fondus $H \leq 1$, à cause des anti-corrélations entre ions de même charge qui tendent à diminuer la conductivité. La dynamique moléculaire a le grand avantage de pouvoir fournir une évaluation dans un même cadre de σ , D_s , σ_{NE} et donc de H .

Pour le MORB, nous trouvons en moyenne $\langle H \rangle = 3,7$, avec une large dispersion puisque H varie de 2,5 à 5,6 selon les conditions thermodynamiques [Dufils 2017]. Plus précisément, H diminue quand T ou quand P augmente. Pour les autres compositions étudiées, nous trouvons ces mêmes tendances et presque la même valeur moyenne $\langle H \rangle = 3,6$ pour les basaltes et l'andésite. En revanche pour les silicates plus dépolymérisés : $\langle H \rangle = 1,8-3,6$ pour la péridotite et $\langle H \rangle = 1,1-3,6$ pour la komatiite [Dufils 2018].

Ces valeurs supérieures à 1 indiquent clairement que la relation de Nernst-Einstein n'est pas adaptée pour évaluer la conductivité électrique des silicates. Une analyse succincte des contributions au facteur de Haven montre que c'est essentiellement le mouvement des entités SiO_4 et AlO_4 , fortement corrélées entre elles, qui augmente la conductivité estimée par l'approximation de Nernst-Einstein, et ce d'autant plus que le liquide est polymérisé [Dufils 2018].

L'importance des corrélations entre les ions remet en question l'utilisation de la décomposition $\sigma_{\text{NE}} = \sum_s \sigma_s$ pour identifier les espèces qui contribuent le plus à la conductivité d'un silicate liquide. Nous pouvons toutefois estimer approximativement la contribution individuelle de chaque espèce s à la conductivité totale, $\sigma_s/\sigma_{\text{NE}}$, en utilisant cette équation. Ainsi, dans la littérature, la diffusion élevée de l'ion sodium est supposée jouer un rôle crucial dans la conductivité électrique, ce qui est probablement correct à basse température, proche de la transition vitreuse [Ni 2015]. En général, plus le fluide est visqueux (basse température et/ou forte polymérisation), plus le sodium contribue à la conductivité [Guillot 2007a]. Ainsi, à pression atmosphérique, dans la rhyolite à 1500 K, nous trouvons $\sigma_{\text{Na}}/\sigma_{\text{NE}} > 85\%$, car Na est beaucoup plus mobile que les formateurs de réseau à cette température (voir par exemple [Gaillard 2004]).

En revanche, dans le MORB à 1673 K (et $P = 0$), les contributions $\sigma_s/\sigma_{\text{NE}}$ sont les suivantes : O (24,3 %), Na (21,1 %), Al (12,9 %), Mg (16,0 %), Ca (13,2 %), Si (5,9 %), Fe^{2+} (5,2 %), Fe^{3+} (0,6 %) et Ti (0,3 %). La contribution du sodium à la conductivité n'est donc que de 21 % à 1673 K et elle diminue avec la température (12 % à 2073 K et $P = 0$) et avec la pression ($\sim 1\%$ à 12 GPa et 2073 K), alors qu'à cette température la conductivité totale est presque constante avec la pression (voir la figure C.5).

Les contributions σ_s/σ_{NE} des autres modificateurs de réseau n'ont pas de comportement monotone avec les conditions thermodynamiques, alors que celles de O, Si et Al augmentent avec P et T . Ainsi, la conductivité électrique du MORB en profondeur est gouvernée principalement par la mobilité des formateurs de réseau. Par exemple à 1873 K et 5 GPa, les contributions de O, Si et Al représentent $\sim 68\%$ de σ_{NE} [Dufils 2017].

Rappelons que ces estimations sont basées sur l'approximation de Nernst-Einstein, qui doit être utilisée avec précaution, compte tenu du poids des corrélations entre ions dans la conductivité électrique des silicates.

2.3 Viscosité

a) À pression atmosphérique

À pression ambiante, la viscosité calculée du MORB présente un comportement non-arrhénien avec la température, en excellent accord avec les données expérimentales obtenues à plus basse température, comme le montre la figure C.6 [Dufils 2017]. À notre connaissance, c'est la première fois qu'une simulation MD reproduit quantitativement la viscosité d'un basalte de composition naturelle, et ce grâce à l'ajout de l'interaction covalente dans notre champ de force 2017 (voir l'équation (B.2)).

Concernant les autres compositions, les simulations reproduisent parfaitement la viscosité des silicates étudiés expérimentalement (péridotite, andésite, komatiïte, basaltes martiens), aux différences de composition près, sauf celle des basaltes lunaires dont les mesures sont d'ailleurs assez dispersées (voir la figure 4 de [Dufils 2018], page 50). Comme attendu, la viscosité à 1 bar a tendance à augmenter avec le degré de polymérisation du liquide (à diminuer avec NBO/T), de la péridotite à l'andésite.

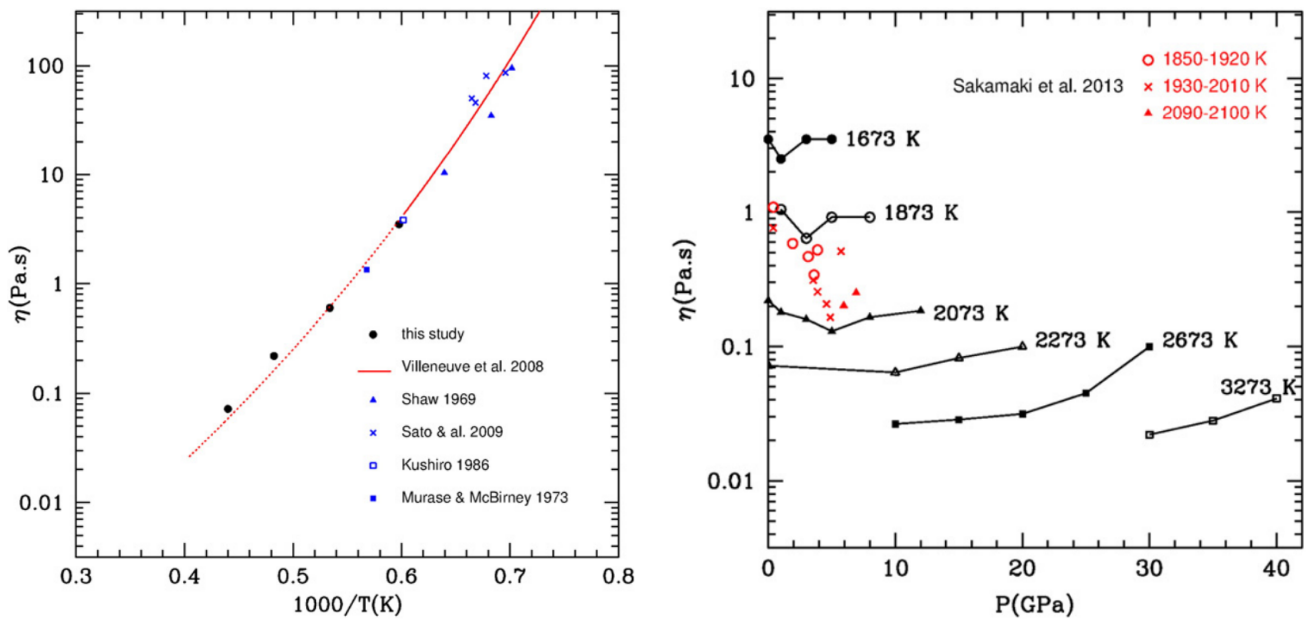


FIGURE C.6 – À gauche : Viscosité du MORB en fonction de la température à pression atmosphérique. La courbe en pointillés est une extrapolation à haute température de [Villeneuve 2008], les points noirs sont les valeurs calculées par MD et les autres symboles, des données expérimentales [Shaw 1969, Murase 1973, Kushiro 1976, Sato 2009]. À droite : Viscosité du MORB en fonction de la pression pour différentes températures, calculée par MD (noir) et mesurée par [Sakamaki 2013] (rouge). [Dufils 2017].

b) À haute pression

Les données de la viscosité en pression sont beaucoup plus rares. Dans nos simulations, l'évolution de la viscosité du MORB avec la pression à température constante reproduit très bien les mesures de [Sakamaki 2013] (voir la figure C.6). Le minimum de la viscosité tend à se déplacer à plus haute pression quand la température augmente et à disparaître au-delà de 2273 K. Un résultat important pour la géodynamique du manteau archéen (4–2,5 Ga), dont la température était supérieure de 300-400 K à celle du manteau actuel, est que la viscosité devient très faible ($< 0,1$ Pa.s, i.e. la viscosité de l'huile d'olive) pour $T > 2273$ K, et ce même à très haute pression (40 GPa). Cette grande fluidité en profondeur a pu permettre au magma de se séparer rapidement d'une matrice solide plus dense.

La figure 5 de [Dufils 2018] (page 50) montre clairement que l'évolution de la viscosité avec la pression dépend fortement et de manière complexe de la composition et de la température. Il semble difficile d'en tirer des comportements généraux (les valeurs calculées sont également comparées aux quelques mesures réalisées à haute pression). Ainsi, la viscosité de l'andésite diminue avec la pression à 1673 K, alors que celle du basalte mercurien NVP augmente, ces deux compositions sont pourtant très similaires (voir la table 3 de [Dufils 2018]).

Avec Mathieu Bauchy et Matthieu Micoulaut (LPTMC), nous avons analysé de telles anomalies de la viscosité en comparant les propriétés de transport de deux silicates, le MORB et un disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$), et plusieurs études expérimentales sont arrivées à la même conclusion (voir références dans [Bauchy 2013]) : les caractéristiques de la structure microscopique du liquide silicaté (par exemple NBO/T) ne permettent pas d'expliquer simplement le comportement complexe de la viscosité avec la pression. Des approches phénoménologiques, comme celle Charles Le Losq et de Daniel Neuville basée sur le modèle d'Adam-Gibbs, ont toutefois permis de faire le lien entre la viscosité du liquide et sa structure (en termes de fractions d'entités Q^n), à pression atmosphérique dans des compositions ternaires [Le Losq 2017]. Il serait bien sûr souhaitable d'étendre cette approche aux comportements en pression de la viscosité des silicates de composition naturelle.

Relation entre la viscosité et la conductivité ionique : Dédire la viscosité de la conductivité ionique serait très utile pour interpréter les données magnétotelluriques. Certes, à pression atmosphérique la viscosité diminue avec la température alors que la conductivité augmente, mais comme on l'a vu, il en est autrement à haute pression : le comportement complexe de ces deux grandeurs ne semble pas se prêter à l'établissement d'une relation simple entre elles pour les liquides silicatés¹¹. En effet, la viscosité est principalement dominée par les formateurs de réseau, moins mobiles que les modificateurs de réseau, qui eux contrôlent la conductivité ionique. Même si cette distinction diminue avec la température.

Relation entre la viscosité et les coefficients de diffusion : Un avantage de la MD est de pouvoir calculer à la fois la viscosité η et les coefficients de diffusion pour une même composition dans les mêmes conditions thermodynamiques. En utilisant l'ensemble de nos données pour les 11 compositions étudiées et une large gamme de température (1673–2673 K) et de pression (0–20 GPa), nous avons montré que la relation phénoménologique entre ces deux grandeurs, macroscopique (η) et microscopique (D_{O} pour l'oxygène)¹²,

$$\eta \times D_{\text{O}} = \frac{k_{\text{B}}T}{l} , \quad \text{où } l \text{ est une distance caractéristique atomique,} \quad (\text{C.3})$$

était très bien vérifiée, comme le montre la figure 10 de [Dufils 2018] (page 50), à condition de distinguer deux régimes de viscosité (voir également la discussion dans [Bauchy 2013]) :

- La relation de Stokes-Einstein, valable à faible viscosité (< 1 Pa.s), décrit la diffusion brownienne d'une particule dans un fluide constitué de particules, ici de taille similaire. Dans ce cas, on choisit $l = 2\pi d$,

11. Pour les carbonates, une telle relation peut au contraire être exprimée par l'équation (D.6).

12. L'oxygène étant l'élément majoritaire et le principal formateur de réseau dans les silicates.

où $d = 2,8 \text{ \AA}$ est la distance moyenne entre deux atomes d'oxygène, supposée égale au diamètre de l'atome d'oxygène.

- La relation d'Eyring, valable à haute viscosité ($\eta > 100 \text{ Pa.s}$), suppose que l'écoulement visqueux et la diffusion atomique sont régis par le même processus activé. On a alors $l = d = 2,8 \text{ \AA}$, supposée égale à la distance de saut de l'atome d'oxygène.

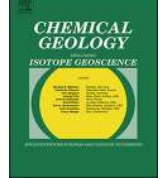
3 Variété des compositions et complexité des comportements : les silicates planétaires

L'article [Dufils 2018], rédigé dans le cadre de la thèse Thomas Dufils, est proposé dans cette section pour plusieurs raisons.

Ce papier ouvre d'abord des perspectives sur l'étude des planètes telluriques en général. Les compositions que nous avons considérées proviennent en effet de Mars¹³, de Mercure et de la Lune, sièges d'un ancien magmatisme basaltique. Les propriétés de ces silicates sont comparées à celles de compositions terrestres mieux connues. L'accord très satisfaisant, voire excellent, avec les données expérimentales (quand elles existent) montre que notre champ de force 2017 peut être utilisé pour prédire les propriétés physiques de liquides silicatés plus exotiques, comme ceux des océans magmatiques qui recouvrent au moins partiellement des exoplanètes orbitant à proximité de leur étoile.

Un autre intérêt de cet article est qu'il porte sur des compositions très diverses : plus ou moins polymérisées selon la teneur en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, de la péridotite (48 wt% et $NBO/T = 2,81$) à l'andésite (74 wt% et $NBO/T = 0,23$), riches en fer sur la Lune et sur Mars, riches en magnésium et pauvres en fer sur Mercure. L'étude systématique des propriétés physiques de ces silicates a permis de mettre en évidence le comportement complexe de la viscosité et de la conductivité électrique en fonction des conditions thermodynamiques et de la composition, sans que l'on puisse en déduire aisément des tendances générales. Ce résultat, qui peut sembler décevant, montre à nouveau l'intérêt de notre champ de force qui offre la possibilité de prédire les propriétés d'un silicate, quelle que soit sa composition.

13. Le lancement par la NASA et l'ESA d'une mission de retour d'échantillons martiens est prévu en 2026. Ces roches collectées seraient de retour sur Terre en 2031.



Properties of planetary silicate melts by molecular dynamics simulation

Thomas Dufils, Nicolas Sator, Bertrand Guillot*

Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, LPTMC, F75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Editor: D.B. Dingwell

Keywords:

Classical molecular dynamics simulations
Planetary melts
EOS
Viscosity
Self-diffusion coefficients
Electrical conductivity

ABSTRACT

Because magmatic liquids play a fundamental role in the evolution of the terrestrial planets, a precise knowledge of their physical properties is requisite to better understand the formation and the dynamics of planetary interiors. In using an improved force field for silicates (Dufils et al., 2017), we report the results of a series of molecular dynamics simulations (MD) aiming to evaluate the equation of state (EOS), the viscosity, the electrical conductivity, and the elemental self-diffusion coefficients of various planetary melts representative of the Earth, Mars, the Moon and Mercury. The agreement between MD calculations and experimental data (when they exist) is remarkable, a finding which suggests that the MD simulations can be used on trust to extend the existing laboratory data on planetary melts (as it is proposed here for some lunar, martian and mercurian basalts) or to predict the thermo-physical properties of more exotic compositions (magma oceans, lava planets). Moreover, the MD simulations show that the evolution of the viscosity and of the electrical conductivity with the pressure depends in a complex manner on temperature and composition and that is difficult to extract general trends from these behaviors. Another advantage of the MD simulations is that the transport coefficients (viscosity, conductivity, and diffusivities) being evaluated along the same numerical experiment, one is able to test the validity of the Eyring and the Stokes-Einstein equations relating viscosity and diffusivity, as also as the Nernst-Einstein equation expressing the conductivity as function of the ionic diffusivities. It is shown that the Stokes-Einstein equation is suitable to describe planetary melts of low viscosity (≤ 1 Pa·s), whereas the Eyring relation leads to a better estimation at high viscosities (> 100 Pa·s). Concerning the electrical conductivity, the Nernst-Einstein relation fails to reproduce the conductivity values obtained by MD simulation, a result which can be explained by the crucial role played by ion-ion correlations in silicate melts.

1. Introduction

Because magmatic liquids play a fundamental role in the evolution of the terrestrial planets, a precise knowledge of their physical properties is requisite to better understand the formation and the dynamics of planetary interiors. In the early stage of the inner solar system, the energy released by giant impacts between planetary embryos has caused the partial melting of protoplanets with the formation of magma oceans (Elkins-Tanton, 2012). At the end of the accretion period, the degree of core-mantle differentiation and the resulting mantle stratification were direct consequences of the composition and the extent (pressure-temperature dependent) reached by these magma oceans (De Vries et al., 2016). The recent observations of hot super-Earths (Léger et al., 2009; Queloz et al., 2009; Batalha et al., 2011; Winn et al., 2011) orbiting very near their star (the planets being tidally locked) with a day-side temperature about 2500–3000 K (Léger et al., 2011; Samuel et al., 2014; Demory et al., 2016) leaves us to imagine that rocky planets with a deep lava ocean covering one hemisphere may be common

in the galaxy. On Earth, oceanic and continental crusts are the by-products of the partial melting of the mantle which drives plate tectonics and leads to magmas exhibiting a rather large range of composition (from felsic to ultramafic). On the Moon and Mars, Fe-rich basaltic volcanism was very active in the early stage of the solar system, but it seems to have ended on the former one by 2.9 Ga ago (Hiesinger et al., 2011; Braden et al., 2014) whereas melt generation on Mars has likely ceased 0.5 Ga ago but it is possible that the planet is not yet volcanically extinct (Hauber et al., 2011; Grott et al., 2013; Kiefer et al., 2015). Venus is a one-plate planet geologically active (Smrekar et al., 2010) with a large variety of volcanism (shield volcanoes, pancake domes, coronae) which suggests the presence of silicic igneous rocks in addition to basaltic rocks similar to those found on Earth (Kargel et al., 1993; Treiman, 2007). The surface of Mercury differs in composition from those of other terrestrial planets with Mg-rich and Fe-poor rocks (Nittler et al., 2011; Evans et al., 2012; Weider et al., 2015) rather similar to magnesian basalts (Stockstill-Cahill et al., 2012) and Fe-poor basaltic komatiites (Charlier et al., 2013). Furthermore, considerable

* Corresponding author.

E-mail address: guillot@lptmc.jussieu.fr (B. Guillot).

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.003>

Received 21 February 2018; Received in revised form 6 June 2018; Accepted 7 June 2018
Available online 15 June 2018

0009-2541/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

composition heterogeneities of Mercury's crust have been documented (Peplowski et al., 2015; Vander Kaaden et al., 2017) indicating different degrees of partial melting triggered by impact events occurring between 4.2 and 3.7 Ga (Weider et al., 2012, 2015; Marchi et al., 2013).

Our purpose is to present the results of a series of molecular dynamics (MD) simulations aiming to evaluate the equation of state (EOS), the viscosity, the electrical conductivity and the self-diffusion coefficients of planetary melts of various compositions (from andesitic to komatiitic). As it is not limiting to deal with high temperature and pressure in a MD simulation, it is possible to get an accurate and broad picture of natural silicate melt properties at conditions prevailing in planetary interiors. However, in the case of classical MD calculations, the reliability and the heuristicity of the results critically depend on the accuracy of the force field implemented in the MD code. For silicate melts, there is a number of force fields available in the literature (e.g. Angell et al., 1987; Matsui, 1996; Guillot and Sator, 2007a,b; Spera et al., 2011; Mountjoy et al., 2011; Ben Martin et al., 2012; Wang et al., 2014), but very few can deal with complex compositions like those involved in naturally occurring magmatic liquids. Some years ago two of us (Guillot and Sator, 2007a,b) proposed a simple pair potential to describe silicate melts in the K_2O - Na_2O - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 (KNCMFATS) system. The liquid structure and the EOS of felsic to ultramafic melts are well reproduced by this force field but the transport properties do not compare so well with literature data. In particular the self-diffusion coefficients are generally too high and the melt viscosity too low. This failure has been reported in several studies dealing with empirical pair potentials (e.g. Lacks et al., 2007; Spera et al., 2011; Ben Martin et al., 2012; Bauchy et al., 2013) and it is not even certain that ab initio MD simulations do much better in this regard (Vuilleumier et al., 2009), except at very high temperatures where all evaluations converge towards a viscosity value of about ~ 1 – 0.1 mPa·s for any melt composition (Russell et al., 2003; Zheng et al., 2011; Bauchy et al., 2013; Karki et al., 2013). To remedy this shortcoming we have recently introduced an improved force field (Dufils et al., 2017) which accounts for a degree of covalence between cations and oxygens of the melt. Using this new force field we have evaluated by MD the properties of a mid-oceanic ridge basalt (MORB) over a large range of temperature and pressure (1673–3273 K and 0–60 GPa). The conclusion was that this force field reproduces the experimental data set (EOS, transport properties, and structure) with an unprecedented accuracy. Here we extend this preliminary study to a large variety of melt compositions (lunar mare basalts, martian basalts of Gusev crater, mercurian basalt of the Northern Volcanic Plains, peridotite PHN1611, Barberton komatiite, and andesite of Unzen volcano), for which a number of physical properties have been investigated or reinvestigated in the late years (Sakamaki et al., 2010a; van Kan Parker et al., 2011, 2012; O'Dwyer Brown, 2012; Chevrel et al., 2013a, 2014; Vander Kaaden and McCubbin, 2015; Vander Kaaden et al., 2015; Sehlke and Whittington, 2015, 2016; Hofmeister et al., 2016; Dygert et al., 2017; Rai et al., 2018). Simulation details are given in Section 2, whereas the results are presented in Section 3 and are discussed in Section 4.

2. Simulation details

2.1. The force field

The present MD study relies on the force field described in a previous publication (Dufils et al., 2017), and the details of parameter adjustment will not be reproduced here. This force field aims to describe any silicate melt composition in the KNCMFATS system. The interaction energy between atoms of the melt under investigation is given by a sum of pairwise contributions,

$$v(r_{ij}) = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} - A_{ij} e^{-\left(\frac{r_{ij}-l_{ij}}{\lambda}\right)^2} + B_{ij} e^{-\left(\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right)} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

where r_{ij} is the distance between atoms i and j , z_i is the effective charge associated with the atom i , and where A_{ij} , l_{ij} , λ , B_{ij} , ρ_{ij} and C_{ij} are parameters describing covalent, repulsive and dispersive forces, respectively. To ensure the transferability of the interaction potential with the melt composition, the electroneutrality of the oxide components (e.g. SiO_2 , Al_2O_3) is assumed, that is the valence of the oxygen is kept fixed irrespective of its environment. Moreover its value is set equal to $-0.945e$, as in the pair potential of Guillot and Sator (2007a,b). Notice that Fe^{2+} and Fe^{3+} are considered as two different ionic species, the redox reactions being not accounted for during the MD simulation (the respective populations of ferrous and ferric ions are input data). A key point of the force field is the introduction of a cation-oxygen covalent energy modeled by a Gaussian function (second term in Eq. (1)), the parameters of which are determined from the theory of polar covalence proposed by Sanderson in the eighties as explained in Dufils et al. (2017). The parameters associated with the dipole-dipole correlation energy (the C_{ij} 's in Eq. (1)) are evaluated from the Slater-Kirkwood formula (Koutselos and Mason, 1986) in using data of the literature (for further details see the Appendix in Dufils et al., 2017). As for the coefficients of the repulsion energy (B_{ij} and ρ_{ij} in Eq. (1)), they were determined from a series of MD calculations investigating silicate melts of various composition so as the density at atmospheric pressure (Lange and Carmichael, 1987; Courtial and Dingwell, 1999) and the cation-oxygen distances (Brown et al., 1995) are reproduced at best. The final potential parameters are collected in Table 1.

2.2. Simulation parameters

The MD simulations were performed with the DL-Poly 2.0 code (Smith and Forester, 1996). The simulated system was composed of ~ 3000 atoms and some checks has been performed with a system size as large as $\sim 650,000$ atoms (but with the LAMMPS code in that case, Plimpton (1995)) showing that no significant size dependence is found on the results, except the shrinking of the statistical fluctuations with the system size ($\sim 1/\sqrt{N}$). The simulation box is cubic with periodic boundary conditions and the equations of motion are solved with the Verlet's algorithm with a time step of 1 fs (10^{-15} s). The long range Coulomb interactions are accounted for by a Ewald sum. The calculations are carried out in the isothermal-isobaric ensemble (NPT) when evaluating thermodynamic properties, whereas the transport properties (viscosity, electrical conductivity, and self-diffusion coefficients) are evaluated in the microcanonical ensemble (NVE). MD trajectories are long enough (10–30 ns) to ensure a good convergence of the average values and especially of the transport coefficients which are more demanding. The statistical uncertainty is of the order of 1% for the density (at given T and P), a few percent for the self-diffusion coefficients

Table 1

Potential parameters for silicates (see Eq. (1) in the text). Values of A_{XO} , l_{XO} , B_{XO} , ρ_{XO} , and C_{XO} given in column 3, 4, 5, 6, and 7, respectively, correspond to oxygen-oxygen (raw 1) and cation-oxygen (raw 2 to 10) interactions, the cation-cation interactions being described only by repulsive Coulomb forces. Note that there is no covalent interaction energy between oxygen atoms. The parameter λ in the cation-oxygen covalent energy is equal to 0.1414 Å.

	z (e)	A_{XO} (kJ/mol)	l_{XO} (Å)	B_{XO} (kJ/mol)	ρ_{XO} (Å)	C_{XO} (Å ⁶ kJ/mol)
O	-0.945			153,000.0	0.325	5259.83
Si	1.89	50.00	1.61	4,869,260.0	0.157	3036.49
Ti	1.89	32.20	1.90	5,372,350.0	0.182	9181.15
Al	1.4175	39.30	1.75	2,681,580.0	0.170	2564.84
Fe ³⁺	1.4175	40.65	1.85	1,761,660.0	0.196	7034.76
Fe ²⁺	0.945	30.20	2.05	2,193,830.0	0.194	6428.64
Mg	0.945	28.40	2.00	3,275,780.0	0.180	3912.70
Ca	0.945	18.60	2.40	15,640,400.0	0.179	8271.30
Na	0.4725	7.80	2.47	11,937,700.0	0.173	4673.81
K	0.4725	5.65	2.90	941,307.0	0.242	8653.71

Table 2
Origin and description of the investigated planetary compositions.

Body	Name or acronym	Origin	References
Earth	MORB	Tholeiitic composition of the Mid-Atlantic Ridge south of Kane (sample TK21B).	Reynolds and Langmuir (1997)
Earth	Andesite	An andesitic composition from Unzen volcano.	Chen et al. (1993)
Earth	Peridotite	A garnet lherzolite (PHN1611 from Lesotho kimberlite) representative of the Earth's upper mantle.	Nixon and Boyd (1973)
Earth	Komatiite	An estimated parental magma composition of komatiites found in the Barberton Greenstone belt.	Robin-Popieul et al. (2012)
Moon	A14B	Black glass. High-Ti lunar mare basalt collected by the Apollo 14 mission.	Delano (1986)
Moon	A15G	Green C glass. Low-Ti lunar mare basalt collected by the Apollo 15 mission.	Delano (1986)
Moon	A17O	Orange glass. Ti-rich lunar mare basalt collected by the Apollo 17 mission.	Delano (1986)
Mars	Adirondack	Olivine-rich basalt of Gusev crater analyzed in situ by the Rover Spirit.	Ming et al. (2008)
Mars	Irvine	Subalkaline basalt of Gusev crater analyzed in situ by the Rover Spirit.	Ming et al. (2008)
Mars	Backstay	Trachybasalt of Gusev crater analyzed in situ by the Rover Spirit.	Ming et al. (2008)
Mercury	NVP	Magnesian basalt representative of the Northern Volcanic Plains and analyzed by the X-ray spectrometer of the MESSENGER spacecraft.	Weider et al. (2012)

(except for elements in low concentration, < 2 wt%, for which the uncertainty may reach 10% or more) and of the order of 20% for the viscosity and the electrical conductivity which are slowly converging collective properties.

2.3. Composition of the simulated melts

Because basaltic magmatism is very common on planetary bodies of the inner solar system, we have chosen to focus our study preferentially on basaltic compositions of terrestrial planets (Earth, Moon, Mars and Mercury). However, intermediate (andesitic) and ultramafic (peridotitic and komatiitic) compositions have also been investigated. The eleven planetary melts are described in Table 2 and their chemical composition is given in Table 3.

3. Results

The EOS, the viscosity, the electrical conductivity, and the self-diffusion coefficients of the simulated silicate melts have been evaluated at different thermodynamic conditions. The lunar basalts and the mercurian composition were investigated at four pressures ($P = 0, 3, 5,$ and 8 GPa) along three isotherms (1673, 1873, and 2073 K), whereas the martian basalts and the andesitic melt from Unzen volcano were investigated up to 12 GPa. As for the two ultramafic melts (peridotite and komatiite), their physical properties were evaluated at more elevated temperatures (2273, 2473, and 2673 K), and over a broader pressure range ($P = 0$ –20 GPa). Moreover, 1-bar density of all melts was evaluated in the T-range 1673–3273 K.

Table 3

Chemical composition (in wt%) of the simulated silicate melts. The number of cations of each species used in the simulation is indicated in parenthesis (for a total number of simulated atoms equal to 3000). The last column expresses the NBO/T ratio (nonbridging oxygen per tetrahedrally coordinated cation, Mysen and Richet, 2005), where $NBO = 2O - 4T$ with $T = Si + Al + Fe^{3+} + Ti$. Although Ti is not predominantly tetra-coordinated in the investigated melts, it is included in the definition of T because it acts as a structure maker ion in Ti-bearing melts (e.g. lunar glasses).

Silicate	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NBO/T
<i>Earth</i>										
Andesite	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)	0.23
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)	0.71
Komatiite	48.89 (529)	0.37 (3)	4.08 (52)		11.16 (101)	27.40 (442)	8.11 (94)			2.10
Peridotite	45.13 (479)		2.72 (34)		10.36 (92)	38.36 (607)	3.43 (39)			2.81
<i>Moon</i>										
A15G	48.36 (538)	0.24 (2)	7.78 (102)		16.66 (155)	18.33 (304)	8.64 (103)			1.60
A17O	38.92 (457)	9.17 (81)	5.85 (81)		23.11 (227)	15.08 (264)	7.47 (94)	0.40 (9)		1.78
A14B	33.99 (410)	16.42 (149)	4.57 (65)		24.49 (247)	13.29 (239)	6.89 (89)	0.21 (5)	0.13 (2)	1.76
<i>Mars</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)	0.83
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)	1.21
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)	1.21
<i>Mercury</i>										
NVP	58.63 (608)	0.90 (7)	15.30 (187)		3.57 (31)	16.49 (255)	4.86 (54)	0.25 (5)		0.62

As evoked before, the MORB melt has been the subject of a detailed investigation (Dufils et al., 2017) covering a large T-P range (1673–3273 K, 0–60 GPa), and a discussion of its properties will not be repeated here. However, in the following, some of the results issued from the latter study will be used as benchmarks of a terrestrial basalt.

3.1. Equation of state

For each melt composition under investigation, the PVT data issued from our MD simulations have been fitted by a third-order Birch-Murnaghan equation of state (BMEOS),

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

where P is the pressure, K_T the isothermal bulk modulus at temperature T , K' its pressure derivative, n the density of the melt at T and P , and n_{ref} the reference density of the melt at temperature T and pressure $P = 1$ bar. It is suitable to evaluate the density n_{ref} at temperature T from the density n_{ref}^0 at a reference temperature T_0 in using the following relation,

$$n_{ref}(T) = n_{ref}^0 \exp \int_{T_0}^T -\alpha(T) dT, \quad (3)$$

where the thermal expansion coefficient, $\alpha(T)$, is a linear function of the temperature,

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T. \quad (4)$$

Table 4
Parameters of the Birch-Murnaghan equation of state for the simulated melts (see Eqs. (2)–(6)).

Melt	T_0 (K)	n_{ref}^0 (g/cm ³)	α_0 (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	α_1 (10 ⁻⁸ K ⁻²)	K_{T_0} (GPa)	b_1 (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	b_2 (10 ⁻⁸ K ⁻²)	K'_0	K'_1
<i>Earth</i>									
Andesite	1673	2.48	0.0	3.5	16.6	1.6	0.0	5.8	0.0
MORB	1673	2.65	0.70	1.5	20.5	3.5	-5.5	5.2	0.0
Komatiite	2273	2.615	0.40	3.0	18.	5.5	0.0	5.45	1.625 · 10 ⁻³
Peridotite	2273	2.633	0.47	3.0	18.	5.5	0.0	5.5	1.75 · 10 ⁻³
<i>Moon</i>									
A15G	1673	2.82	0.30	3.0	18.	3.3	0.0	7.3	0.5 · 10 ⁻³
A17O	1673	3.16	0.80	1.5	25.	5.0	0.0	6.9	0.5 · 10 ⁻³
A14B	1673	3.33	0.80	1.5	25.5	4.8	0.0	8.7	0.0
<i>Mars</i>									
Backstay	1673	2.66	0.0	4.0	18.3	2.2	-3.	5.7	0.3 · 10 ⁻³
Irvine	1673	2.83	0.20	3.4	20.4	2.8	3.	5.6	0.5 · 10 ⁻³
Adirondack	1673	2.84	0.20	3.4	20.4	2.8	3.	5.7	0.5 · 10 ⁻³
<i>Mercury</i>									
NVP	1673	2.44	0.0	3.5	15.8	1.6	0.0	6.4	0.0

In the same way the bulk modulus at temperature T is given by a simple polynomial function,

$$K_T = K_{T_0} (1 - b_1(T - T_0) - b_2(T - T_0)^2) \quad (5)$$

as well as its pressure derivative,

$$K' = K'_0 + K'_1(T - T_0). \quad (6)$$

Values of the nine parameters (T_0 , n_{ref}^0 , α_0 , α_1 , K_{T_0} , b_1 , b_2 , K'_0 , and K'_1) are given in Table 4 as function of the melt composition. Notice that the BMEOS is fitting the MD data with an accuracy better than 1% for the density (i.e. within the numerical uncertainties of the MD calculations, i.e. $\Delta n = \pm 0.01$ g/cm³, $\Delta P = \pm 0.1$ GPa, and $\Delta T = \pm 50$ K).

3.1.1. Lunar mare basalts

A rapid look at Table 4 shows that, among the molten lunar picritic glasses, the Ti-rich A14 black glass is the densest and the less compressible liquid (with $K_T = 25.5$ GPa and $K' = 8.7$), the Ti-low A15 green glass is the less dense and the most compressible one (with $K_T = 18$ GPa and $K' = 7.3$), whereas the A17 orange glass is intermediate (with $K_T = 25$ GPa and $K' = 6.9$). These three lunar glasses have been the aim of several experimental studies in the last two decades.

Thus, Smith and Agee (1997) have evaluated the density of A15 green glass by sink-float experiments and found a density around 3.12 g/cm³ at 3 GPa and 1918 K. This density value is in excellent agreement with our EOS (see Fig. 1a). Furthermore the 1-bar density predicted by the simulation in the temperature range 1673–2073 K is virtually identical to that deduced from the empirical models of Lange and Carmichael (1987) and Ghiorso and Kress (2004). More recently, van Kan Parker et al. (2012) have determined the melt density by conducting in situ synchrotron X-ray absorption experiments. Their density values obtained at $P = 1.6 \pm 0.3$ GPa and $T \sim 1908$ – 1983 K are roughly 3% lower than those predicted by our EOS and they disagree at once with the data of Smith and Agee (1997) and with the 1-bar densities (see Fig. 1a for a comparison). Lately, Vander Kaaden et al. (2015) have reinvestigated the A15 green glass by sink-float experiments, but at higher temperatures and pressures (2323–2473 K, 7–9 GPa). Neutral buoyancy was obtained at $P \sim 8.5$ – 9 GPa and $T \sim 2448$ – 2473 K leading to a density of about 3.74–3.77 g/cm³. In combining the latter values with the 1-bar density deduced from the model of Lange and Carmichael (1987), Vander Kaaden et al. (2015) describe the molten A15 green glass as a highly compressible liquid with $K_T = 10.9$ GPa and $K' = 4$. This finding is clearly incompatible both with our EOS ($K_T \sim 18$ GPa at 1673 K) and with the other density data obtained at lower pressures and discussed above (see Fig. 1a).

Moreover the very low value of the isothermal bulk modulus inferred by these authors is at odds with known values for mafic and ultramafic melts deduced from sound speed measurements (Rivers and Carmichael, 1987; Secco et al., 1991; Guo et al., 2014) and which lie in the range 18–22 GPa (the difference between K_S and K_T , with $K_S > K_T$, is taken into account in our comparison: it amounts to 4–7% at 1673 K and can increase up to 6–9% at 2273 K).

The A17 orange glass composition was investigated by van Kan Parker et al. (2011) using the sink-float method. The neutral buoyancy was observed at 1 GPa–1727 K, and at 1.3 GPa–1739 K, leading to a liquid density of about 3.09 ± 0.06 g/cm³, whereas at 2.8 GPa–1838 K the density was estimated about 3.25 ± 0.02 g/cm³. These values are lower by 5.5 and 4.6%, respectively, than those predicted by our EOS (Fig. 1b). However, Vander Kaaden et al. (2015) have pointed out that a FTIR analysis of the run products investigated by van Kan Parker et al. (2011) shown a H₂O content as high as 2.3–3.0 wt%. Consequently the density values measured by van Kan Parker et al. (2011) have to be corrected for H₂O contamination by increasing their values by ~ 0.115 g/cm³ (corresponding to 3 wt% H₂O) in order to estimate the actual density of the dry melts. It is also suggested that the same H₂O contamination leads to underestimate the density values of A15G green glass obtained by van Kan Parker et al. (2012). In applying the above density correction ($\sim +0.115$ g/cm³) the agreement with the MD results becomes much more quantitative (see Fig. 1a and b). To place a further constraint on the compressibility of A17 orange glass, Vander Kaaden et al. (2015) have evaluated the melt density at a higher pressure and found that the reference sphere was neutrally buoyant at 6.9 GPa and 2173 K indicating a melt density of about 3.81 g/cm³. This density is higher by $\sim 5.5\%$ than the one predicted by our EOS at the same conditions. In combining the (corrected) density data of van Kan Parker et al. (2011) with their high pressure density data, Vander Kaaden et al. (2015) deduced for the isothermal bulk modulus of A17 orange glass a value of ~ 15 GPa at 1803 K, which is significantly lower than those predicted by our MD calculations ($K_T = 23.5$ GPa at 1800 K). Although there is a lack of compressibility data concerning Fe- and Ti-rich silicate melts related to A17 orange glass, there exist such data for Ti-rich silicate melts (e.g. CaTiSiO₅, Webb and Dingwell, 1994) and for Fe-rich melts in the systems CaO-FeO-SiO₂ and CaO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ (Kress and Carmichael, 1991; Guo et al., 2013). In these systems the melts exhibit a isothermal bulk modulus of the same order of magnitude that those of mafic and ultramafic melts (i.e. ~ 20 – 22 GPa), findings which suggest that it could be also the case for the A17 orange glass which is essentially a mix of these systems. Thus the value of the isothermal bulk modulus predicted by our EOS is in a better agreement with the above observation than the value obtained by Vander Kaaden et al. (2015).

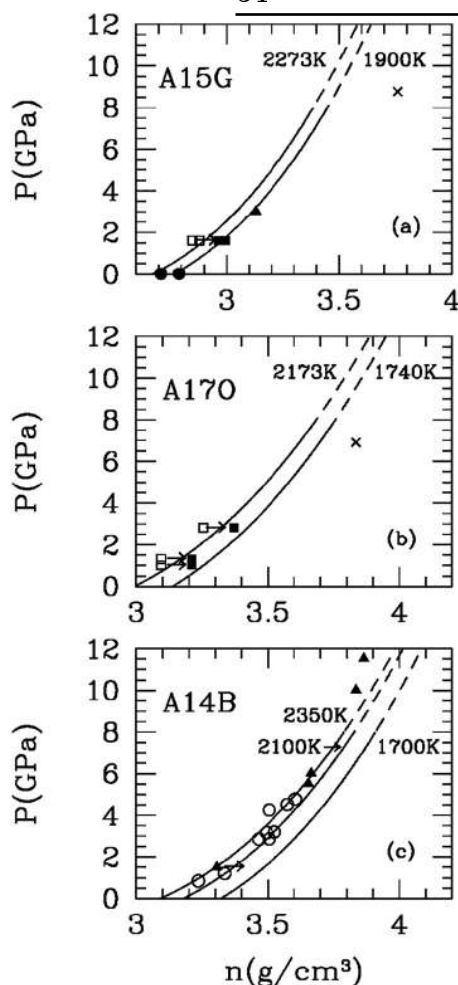


Fig. 1. Pressure-density diagram for lunar picritic melts. (a) The compressibility curves calculated at 1900 and 2273 K for Ti-poor Apollo 15 green glass (A15G) are compared with the density data of [Smith and Agee \(1997\)](#) at 3 GPa and 1918 K (triangle), those of [van Kan Parker et al. \(2012\)](#) at 1.6 GPa and 1908–1983 K (the empty squares are the original data and the full squares are the H₂O-corrected data, see text), and those of [Vander Kaaden et al. \(2015\)](#) at 8.5–9 GPa and 2448–2473 K (cross). 1-bar densities (dots) at 1900 and 2273 K, as deduced from the empirical model of [Lange and Carmichael \(1987\)](#), are also reported for comparison. (b) Compressibility curves calculated at 1740 and 2173 K for Ti-rich Apollo 17 orange glass (A17O) are compared with the densities evaluated by [van Kan Parker et al. \(2011\)](#) at 1–1.3 GPa and 1727–1739 K, and at 2.8 GPa and 1838 K (the empty squares are the original data and the full squares the H₂O-corrected data, see text), and with the one estimated by [Vander Kaaden et al. \(2015\)](#) at 6.9 GPa and 2173 K (cross). (c) Calculated isotherms (1700, 2100, and 2350 K) for Ti-rich Apollo 14 black glass (A14B) are compared with the data of [Circone and Agee \(1996\)](#) in the P-T range 1.5–11.5 GPa and 1707–2353 K (full triangles), and with those of [Sakamaki et al. \(2010a,b\)](#) in the P-T range 0.8–4.8 GPa and 1700–2100 K (circles). Notice that the density value measured by [Circone and Agee \(1996\)](#) at 1.5 GPa and 1707 K needs to be corrected for H₂O contamination according to [Vander Kaaden et al. \(2015\)](#), this correction (see text) is indicated by an arrow. Concerning the theoretical curves (full lines) extrapolations beyond the pressure range investigated by MD are indicated by the dashed lines.

The compressibility of the Ti-rich A14 black glass was evaluated by [Circone and Agee \(1996\)](#) in using the sink-float method. Their data are reported in [Fig. 1c](#) and are compared with the EOS of the corresponding simulated melt. The overall agreement is acceptable except at 1.5 GPa where the measured density is significantly smaller than the calculated one. However, [Vander Kaaden et al. \(2015\)](#) have emphasized that the presence of an appreciable amount of water in the low-pressure samples

of [Circone and Agee \(1996\)](#) is not excluded because of the use of a talc-pyrex cell in the piston-cylinder experiments. This amount of water (not quantified) could drastically decrease the density of the dry melt (by $\sim 0.115 \text{ g/cm}^3$ for 3 wt% H₂O). More recently, [Sakamaki et al. \(2010a\)](#) have investigated the A14 black glass in the T-P range (1700–2100 K, 0.8–4.8 GPa) by using in situ X-ray absorption method. Their results describe a melt less dense (by 3–5%) than the one described by our simulations. In particular the 1-bar density at 1700 K is estimated about 3.09 g/cm^3 by [Sakamaki et al. \(2010a\)](#) whereas our MD simulation gives 3.31 g/cm^3 as compared with 3.34 g/cm^3 for the A14 black glass measured at room temperature by Archimedian method ([van Kan Parker et al., 2012](#)). Moreover, in the [Sakamaki et al. \(2010a\)](#) study, the chemical composition of run products is not given, which may cast some doubt on the results and explain the above discrepancy.

3.1.2. Martian basalts

At our knowledge, the density and the compressibility of the martian basalts under investigation have not yet been measured. However, density data on related melts (Fe-rich) are available. Thus the trachybasalt Backstay has a composition close to a Fe-rich terrestrial basalt as a Kilauea lava ($\sim 14 \text{ wt\% FeO}$). The 1-bar density of this latter one decreases from 2.71 to 2.60 g/cm^3 in the T-range 1673–2073 K ([Nelson and Carmichael, 1979](#)) which is close to our evaluation for the Backstay basalt (2.66 – 2.58 g/cm^3). Moreover, the empirical model of [Lange and Carmichael \(1987\)](#) leads exactly to the density values calculated by MD in the considered T-range. As for the isothermal bulk modulus it is equal to 18.3 GPa at 1673 K for the simulated martian composition, a value almost identical to that measured for a Kilauea basalt ($\sim 18 \text{ GPa}$ by [Rivers and Carmichael, 1987](#)). In fact the density and the compressibility of the trachybasalt Backstay is very similar to those exhibited by a MORB melt except that the martian magma is slightly more compressible than the tholeiitic melt (see [Fig. 2a](#)).

Adirondack and Irvine are very enriched in Fe ($\sim 20 \text{ wt\% FeO}$) with respect to terrestrial basalts. Their 1-bar density can be estimated from the study of [Chevrel et al. \(2013a\)](#) where proxies of lunar and martian lava flows have been synthesized from the anorthite-diopside eutectic composition to which various amounts of iron have been added. In the present case, the relevant composition to compare with is the AD-20 for which the 1-bar density evolves linearly with the temperature from 2.83 to 2.77 g/cm^3 in the range 1673–2073 K (see Tables 6 and 7 in [Chevrel et al., 2013a](#)). These values are in excellent agreement with our calculations for Adirondack (2.84 – 2.75 g/cm^3) and Irvine (2.83 – 2.74 g/cm^3) which themselves barely differ (by +3%) from the estimations based on the model of [Lange and Carmichael \(1987\)](#), namely 2.79 – 2.70 g/cm^3 for Adirondack and 2.76 – 2.68 g/cm^3 for Irvine. With regard to their compressibility, the MD-calculated isothermal bulk modulus is equal to 20.4 GPa at 1673 K for both compositions, a value which compares well with those measured for related Fe-rich silicate compositions ($K_{T=1673} \sim 20$ – 20.7 GPa after [Guo et al., 2013, 2014](#)). Factually, the EOS of Adirondack and Irvine melts are very close to each other and are shifted at a higher density with respect to the Backstay melt (because of their higher iron contents), the latter one being similar to that of a terrestrial basalt (see [Fig. 2a](#)).

3.1.3. Mercurian lava

[Vander Kaaden and McCubbin \(2015\)](#) have investigated by sink-float experiments the buoyancy of mineral spheres in a synthetic melt with a composition close to those encountered on the Northern Volcanic Plains of Mercury. A neutral buoyancy is observed in the pressure range 5–6 GPa at 2223–2323 K, leading to a normalized density of about 3.05 g/cm^3 at 5.5 GPa and 1723 K. But due to the higher iron content of their melt ($\sim 5 \text{ wt\% FeO}$ instead of $\sim 3.5 \text{ wt\%}$ in our simulated melt), the authors emphasize that the reported density value is an upper limit for the NVP melt. For comparison our MD calculations predict a density of 2.95 g/cm^3 ([Fig. 2b](#)), a finding in accordance with the aforementioned upper limit.

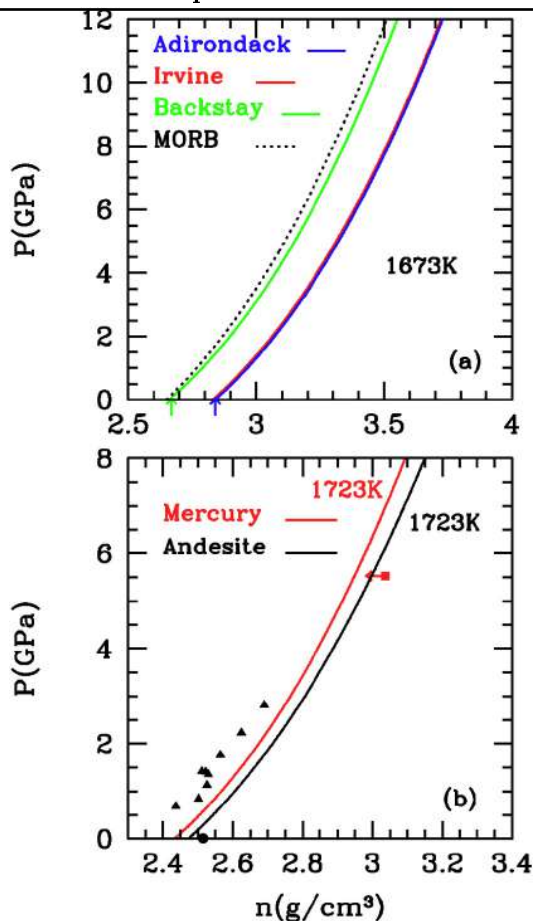


Fig. 2. Pressure-density diagram for planetary basalts. (a) Compressibility curves for martian basalts at 1673 K (color on line). For Backstay the 1-bar density obtained from the empirical model of Lange and Carmichael (1987) is reported (green arrow), and for Adirondack and Irvine a comparison is made (see the black arrow) with the 1-bar density of an anorthite-diopside eutectic melt with 20 wt% Fe_2O_3 determined by Chevrel et al. (2013a). For comparison the compressibility curve for a MORB melt (Dufils et al., 2017) is also shown (dotted curve). Notice that the shift in density between Backstay and Irvine-Adirondack basalts is mainly due to the high Fe content in the latter ones. (b) Pressure-density diagram for a Mercury basalt (NVP) and for a terrestrial andesite (Unzen volcano). The calculated isotherm at $T = 1723$ K is shown for the two compositions (red curve, NVP; black curve, andesite). The sink-float data of Vander Kaaden and McCubbin (2015) for a synthetic NVP composition, and which corresponds to neutral buoyancy at about 5.5 GPa and 1723 K, is indicated by a red square (color online). The arrow points out that the latter value is an upper limit of the density of the NVP melt because of a higher Fe-content in the synthetic composition investigated by Vander Kaaden and McCubbin (2015). As for the calculated compressibility curve of the andesitic melt, it is compared with the X-ray data of Malfait et al. (2014) for a haplo-andesite (triangles) investigated in the P-T range 0.67–2.8 GPa and 1694–1930 K. Because this melt is Fe-free and richer in SiO_2 (64.5 instead of 56.5 wt% SiO_2), it exhibits a weaker density than the simulated andesitic melt although its bulk modulus is comparable (~ 16 GPa). Moreover, the 1-bar density of the Unzen andesite calculated by MD at 1723 K is in excellent agreement with the value (see the black dot) deduced from the empirical model of Lange and Carmichael (1987). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Because the composition of the NVP melt is that of a Fe-low and Mg-rich intermediate composition, it is suitable to compare the calculated EOS for this melt to the one associated with an andesitic composition (the andesite of Unzen volcano and the NVP composition have almost the same $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ content, ~ 74 wt%). As it is illustrated in Fig. 2b

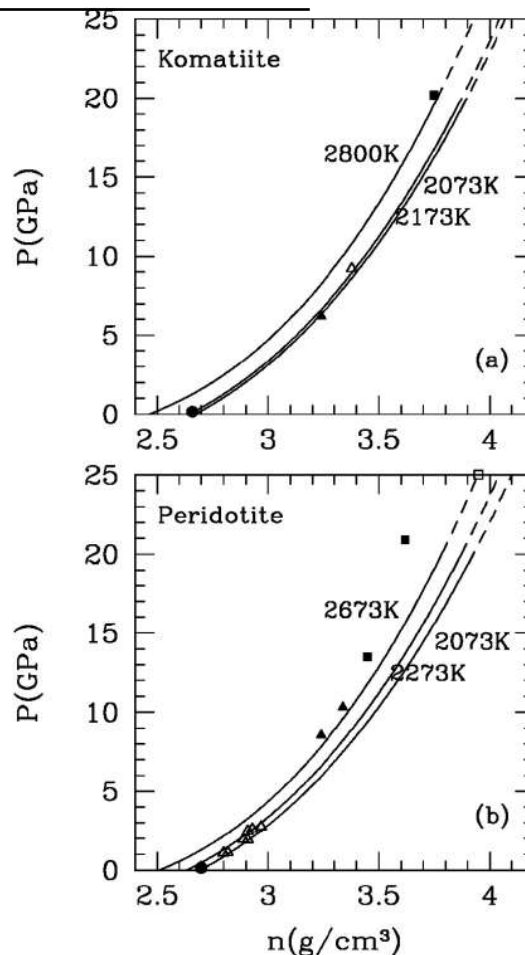


Fig. 3. Pressure-density diagram for ultramafic melts. (a) Calculated isotherms (2073, 2173, and 2800 K) for a komatiitic melt (Barberton). The sink-float data of Agee and Walker (1988) at 6 GPa and 2073 K (full triangle), the one of Agee and Walker (1993) at ~ 9 GPa and 2173 K (empty triangle), and the high pressure data (20 GPa and ~ 2800 K, full square) obtained by Miller et al. (1991) from shock wave experiments are shown for comparison. The 1-bar density measured by Courtial et al. (1997) for a komatiitic melt at 2073 K is also reported (full dot). (b) Calculated isotherms (2073, 2273, and 2673 K) for a peridotitic melt (PHN1611). These results are compared with the sink-float data of Agee and Walker (1993) at 8, 10 GPa and 2273 K (full triangles), those (full squares) of Suzuki and Ohtani (2003) at 13.1 GPa (2303 K) and 20.5 GPa (2633 K), and those (empty triangles) of Sakamaki et al. (2010a,b) obtained at lower pressures (0.7–2.3 GPa and 2100–2300 K) by X-ray spectroscopy. For completeness, the 1-bar density of a peridotitic melt (PHN1611) at 2073 K measured by Courtial et al. (1997) is indicated (full dot), as also as the shock wave data of Thomas and Asimow (2013a,b) at 25 GPa and 2273 K (empty square).

the compressibility curves of these two melts are very close to each other, the andesitic melt being slightly denser than the NVP melt because of a higher iron content. The isothermal bulk modulus of the mercurian melt at 1673 K is equal to 16.6 GPa (see Table 4) as compared with 15.8 GPa for the simulated Unzen lava, and ~ 16 GPa for andesitic melts obtained by ultrasonic measurements (Rivers and Carmichael, 1987). These findings are also in good agreement with the compressibility curves for a haplo-andesitic melt obtained by X-ray absorption (Malfait et al., 2014). However, the haplo-andesite is less dense than the Unzen composition (see Fig. 2b) because it is Fe-free and its SiO_2 content is higher (64.5 wt% instead of 56.7 wt%). As a consequence, the NVP melt shows a compressibility curve located in between that of a Fe-free intermediate composition and the one of an

andesitic melt of arc volcano (richer in Fe and poorer in Mg).

3.1.4. Ultramafic melts

The compressibility curves of peridotitic (PHN1611) and komatiitic (Barberson) melts are found to be very close to each other when they are evaluated by MD simulations (see Fig. 3a, b). Furthermore, the calculated 1-bar densities at 2073 K amount to 2.64 and 2.68 g/cm³ for molten komatiite and peridotite, respectively, values which are in a good agreement with those (2.65 and 2.70 g/cm³) measured by Courtial et al. (1997) for related compositions. The compressibility curve of a komatiitic melt (from Belingwe) has been investigated by Agee and Walker (1993) using the sink-float method. Neutral buoyancy of the olivine sphere marker was observed at 2173 K between 8.4 and 9.3 GPa leading to a melt density of about 3.34–3.39 g/cm³, i.e. virtually our MD value (3.39 g/cm³ at 9 GPa and 2173 K). In an earlier study Agee and Walker (1988) had reported a density value of 3.22 g/cm³ at 6 GPa and 2073 K for a 95 wt% komatiite/5 wt% fayalite composition, a value again in excellent agreement with our evaluation (3.21 g/cm³). Lastly, Miller et al. (1991) in investigating a synthetic komatiite by shock wave compression obtained a density value of 3.76 g/cm³ at 20 GPa for an estimated shock temperature around 2800 ± 100 K. As illustrated in Fig. 3a, this data point is in accordance with our EOS (isotherm T = 2800 K).

Agee and Walker (1993), in performing sink-float experiments on a peridotitic melt, reported density values around 3.20–3.22 g/cm³ at ~8 GPa and 2273 K, and around 3.26–3.36 g/cm³ at ~10 GPa. These values are slightly smaller (by ~3%) than those predicted by our calculations (see Fig. 3b). Suzuki et al. (1995) and Suzuki and Ohtani (2003) determined the density of molten PHN1611 peridotite at higher pressure, between 13 and 20 GPa, and found values indicating a melt less compressible than the one described by MD simulation. However, the shock wave experiments carried out by Thomas and Asimow (2013a,b) on preheated forsterite liquid and on molten anorthite-hedenbergite-diopside ternary have shown that ultrabasic liquids are more compressible than the Suzuki and Ohtani (2003) data suggest. Thus for a peridotitic melt the above shock wave data lead to a density about 3.9–4.0 g/cm³ at 25 GPa and 2273 K, a value quite compatible with the compressibility curve obtained by MD. With regard to the low pressure range, Sakamaki et al. (2010b) have evaluated by X-ray absorption the density of a pyrolytic melt (very similar in composition to PHN1611) in the pressure-temperature range 0.7–2.3 GPa and 2100–2300 K. Their results are virtually identical to those predicted by our EOS (Fig. 3b).

3.2. Viscosity

Morphologies of lava flows and volcanic landforms give information on effusion rates and rheological properties of erupted magmas (Vaucher et al., 2009; Hauber et al., 2011; Chevrel et al., 2013b). The key parameter affecting the dynamics of these magmas from their formation at depth to their ascent and emplacement at the surface is the viscosity. When the viscosity of terrestrial magmas is well documented (Giordano et al., 2008), in spite of their wide compositional diversity, that associated to lava flows covering other planetary bodies is poorly known. Our purpose is to show the ability of the MD simulation to predict with a good accuracy the viscosity of planetary magmas.

The viscosity of the melts under investigation has been evaluated from the Green-Kubo relation (Zwanzig, 1965; Allen and Tildesley, 1987) relating the viscosity to the time correlation function of the stress tensor (many MD studies have used this relation, see for instance Hess (2002), Bauchy et al. (2013)). In this framework, the viscosity evaluation is accurate as long as $t_{run} > \tau_{relax}$, where t_{run} is the simulation time and τ_{relax} is the viscous relaxation time. An estimate of τ_{relax} is given by the Maxwell relation, $\tau_{relax} = \eta / G_{\infty}$, where the shear modulus at infinite frequency G_{∞} is equal to ~3–30 GPa for silicate melts (Dingwell and Webb, 1989). Consequently, to evaluate by MD a viscosity of the

order of ~100 Pa·s, one needs to run a MD calculation over a simulation time longer than ~30 ns. So, with our limited computational resources, we have restricted our evaluation of the viscosity to temperatures higher than ~1673 K, a temperature range corresponding to viscosity values smaller than ~100 Pa·s with the melt compositions investigated here. In practice, with a simulation time of about 20–40 ns, the uncertainties on the melt viscosity are about 20% or less.

The viscosity calculation consists in integrating over the time the correlation function of the stress tensor. This integral exhibits a S-shaped curve as function of running time (not shown, see e.g. in Dufils et al., 2017), a curve which can be accurately fitted by a stretched exponential,

$$\eta = \eta_{\infty} \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{relax}}\right)^{\alpha}} \right) \quad (7)$$

where η_{∞} is the MD-estimated value of the viscosity corresponding to the plateau value at long time, τ_{relax} is the viscous relaxation time, and α a coefficient ≤ 1 . For the melts under investigation α varies between 0.46 and 0.95 according to temperature and composition (lower the viscosity smaller the value of α). Interestingly, the use of Eq. (7) in conjunction with the Maxwell relation leads to the evaluation of the shear modulus at infinite frequency, $G_{\infty} = \eta_{\infty} / \tau_{relax}$. A quick look at Table S1 (in Supplementary data), where all the results are collected, shows that G_{∞} is in the range 7–70 GPa, a finding in agreement with the experimental observation for various silicate melts (Dingwell and Webb, 1989).

A great majority of viscosity data for silicate melts are at low pressure (near atmospheric pressure) and cover a large temperature range from the glass transition temperature to superliquidus temperatures (Giordano and Dingwell, 2003). On this temperature range the viscosity behavior is non-Arrhenian and is well represented by a three-parameter Tammann-Vogel-Fulcher equation (Giordano and Dingwell, 2003; Giordano et al., 2008). In our case we have investigated a more limited range of temperature located well above Tg (e.g. 1673–2073 K for basaltic compositions) where the viscosity calculated by MD is generally well approximated by an Arrhenius law. However, at high pressures, the simulation results cannot be fitted in this way because the pressure evolution of the viscosity is mostly non monotonous (see in the following).

3.2.1. Lunar mare basalts

The evolution with temperature of the viscosity of the three lunar mare basalts are presented in Fig. 4a. The two simulated high-Ti compositions (A14B and A17O) show a similar activation energy (~276 and 240 kJ/mol, respectively) whereas that of the low-Ti composition (A15G) is smaller (~180 kJ/mol). Moreover, in the temperature range investigated (1673–2073 K) the viscosities of A14B and A17O match that of a MORB melt (e.g. in Fig. 4a), A15G exhibiting a lower viscosity. In the seventies with Apollo sample returns, the flow characteristics of a variety of lunar basalt compositions have been determined (Murase and McBirney, 1970; Cukierman et al., 1972, 1973; Cukierman and Uhlmann, 1974; Uhlmann et al., 1973, 1974). In particular the viscosities of A15G and A17O have been measured by Uhlmann et al. (1973, 1974) in the range 1473–1693 K (see green and red triangles in Fig. 4a). The measured viscosities show a non-Arrhenian behavior and are much lower than the calculated ones (by one order of magnitude for A17O). At variance, Murase and McBirney (1970) in investigating a Ti-rich (~11 wt% TiO₂) synthetic composition similar to A17O, found a viscosity 3–4 times higher than that measured by Uhlmann et al. (1973, 1974) (compare red circles and red triangles in Fig. 4a). More recently, Sehlke and Whittington (2016) have investigated the viscosity of a high-Ti synthetic composition (~9.5 wt% TiO₂) corresponding to a lunar mare basalt very similar to the one investigated by Murase and McBirney (1970). The raw data of these two studies are in agreement with each other (compare the red crosses and the red circles in Fig. 4a).

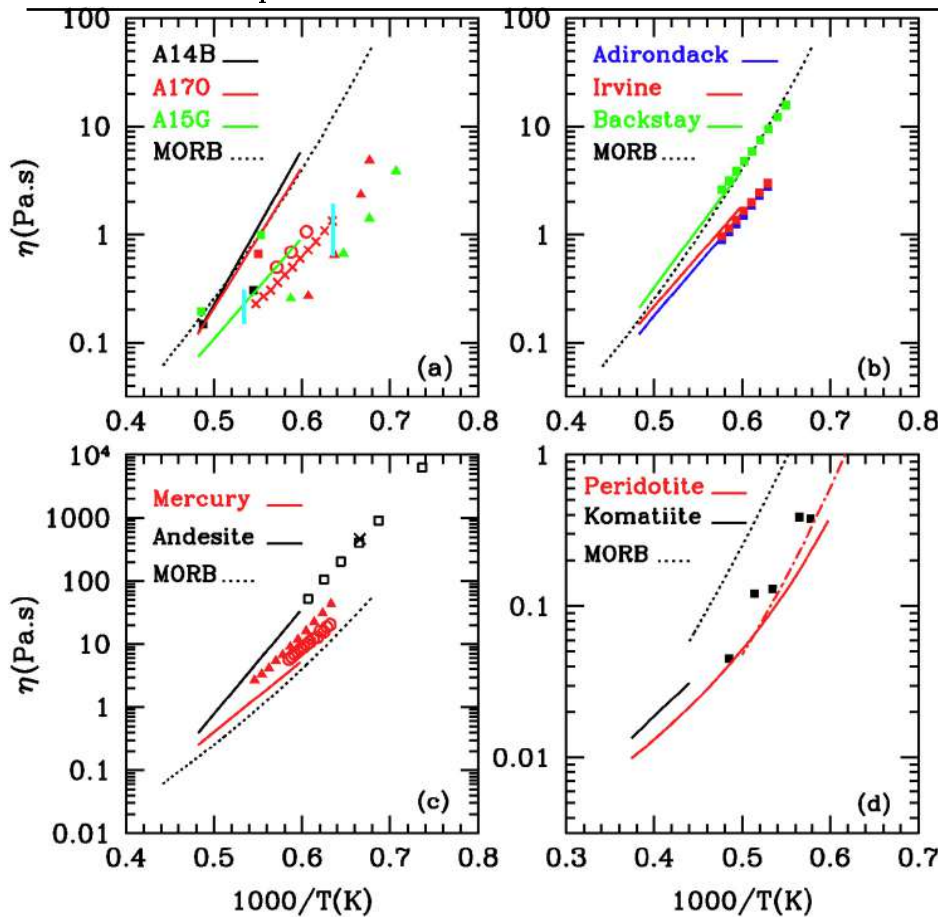


Fig. 4. Viscosity of planetary melts (at 1 bar) as function of temperature (color online). (a) For the lunar picritic melts (MD-calculated: A14B – black curve, A15G – green curve, and A170 – red curve). The red circles are the viscosity data of [Murase and McBirney \(1970\)](#) for a Ti-rich (~11 wt% TiO_2) and Fe-rich (~21 wt% FeO) synthetic sample related to A14B and 170 but with a lower Mg content (6.5 wt% instead of 13–15 wt%). The red and green triangles correspond to the viscosity data of [Uhlmann et al. \(1973, 1974\)](#) for A15G and A170, respectively, and the red crosses are the data of [Sehlke and Whittington \(2016\)](#) for a synthetic Ti-rich composition (~9.5 wt% TiO_2) related to A170 but poorer in MgO and richer in CaO. The black, green, and red squares are the data of [Rai et al. \(2018\)](#) for A14B, A15G, and A170, respectively, and the two bars refer to the viscosity data of [Dygart et al. \(2017\)](#) for a Ti-bearing ferrobasalt (4.1 wt% TiO_2 and 29.9 wt% FeO). For comparison it is also reported the viscosity-temperature relation for a MORB melt (dotted curve, [Dufils et al., 2017](#)). (b) For the martian basaltic melts (MD-calculated: Backstay – green curve, Irvine – red curve, and Adirondack – black curve). The squares (green, red, and black) are the viscosity data of [Chevrel et al. \(2014\)](#) for the corresponding martian compositions. The viscosity of a MORB melt (dotted curve) is shown for comparison ([Dufils et al., 2017](#)). (c) For Mercury basalt (NVP). The viscosity data on the NVP melt (red triangles – [Sehlke and Whittington, 2015](#); red circles – [Vetere et al., 2017](#)) are compared with the MD-calculated viscosity (red curve). For comparison sake, the MD-calculated viscosity of an andesitic composition from Unzen volcano is shown (black

curve). Notice the almost perfect agreement of the simulation results with the viscosity values measured by [Chevrel et al. \(2015\)](#) and by [Vetere et al. \(2008\)](#) on closely related andesitic compositions (black empty squares and cross, respectively). The viscosity curve of a MORB melt ([Dufils et al., 2017](#)) is shown for comparison. (d) For the two ultramafic melts (red curve for peridotite and black curve for komatiite). For comparison the viscosity data of [Dingwell et al. \(2004\)](#) for a molten peridotite at superliquidus conditions (red dashed-dotted curve) are shown. Notice that the composition of the latter peridotite liquid is less magnesian and more calcic than PHN 1611 investigated here, a difference in composition which could explain the slight viscosity shift observed between simulation and experimental data. With regard to the komatiitic composition, the viscosity data of [O'Dwyer Brown \(2012\)](#) for a molten Belingwe komatiite are reported for comparison. The viscosity of a MORB melt ([Dufils et al., 2017](#)) is also shown for comparison. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Lately, [Rai et al. \(2018\)](#) have investigated the viscosity of A14G, A15G, and A170 by in situ viscometry using the falling sphere method in the T-P range 1840–2090 K and 1.1–2.4 GPa. In spite of a large data dispersion, their viscosity data are rather close to our evaluations (see the black, green, and red squares in [Fig. 4a](#)). However, they suggest a viscosity decrease from low-Ti to high-Ti lunar magma, the opposite of our results. In this context it is noteworthy that our calculations are in a quantitative agreement (within 30%) with the model of [Giordano et al. \(2008\)](#) which also predicts a viscosity increase with the Ti content. At last, to be complete, notice that [Dygart et al. \(2017\)](#) have measured the viscosity of a Ti-bearing ferrobasalt (~4.1 wt% TiO_2 and 29.9 wt% FeO) intermediate in Ti contents between A15G and A170 but very Fe-rich. Their results, reported in [Fig. 4a](#) (see the two bars, color online), are very close to our evaluation for A15G. In considering that the investigated ferrobasalt composition contains ~0.5 wt% H_2O (note that the water content is never reported for the other lunar compositions of the literature, a critical point as water may decrease drastically the melt viscosity), the dry melt might exhibit a viscosity curve in between our prediction for A15G and A170 according to its content in TiO_2 .

With regard to the pressure evolution of the viscosity, the simulation results indicate that $\log(\eta)$ increases with P, the slope being weaker when the temperature increases (see [Fig. 5](#)). These findings are in

agreement with the observations of [Dygart et al. \(2017\)](#) and those of [Rai et al. \(2018\)](#).

3.2.2. Martian basalts

The evolution with temperature of the three martian basaltic melts is shown in [Fig. 4b](#). The trachybasalt Backstay is the most viscous one, very similar to a MORB melt, and its activation energy is the highest one (~209 kJ/mol as compared with ~179 kJ/mol for Irvine, and ~182 kJ/mol for Adirondack). The viscosity hierarchy correlates negatively with the NBO/T ratio of the melts (0.83 for Backstay and 1.21 for Irvine and Adirondack, see [Table 3](#)), as generally observed with silicate melts ([Mysen and Richet, 2005](#)). [Chevrel et al. \(2014\)](#) have measured the viscosity of these three Fe-rich basaltic compositions at superliquidus conditions, their results are reported in [Fig. 4b](#) (see the green, red, and black squares). The agreement with our calculations is remarkable. In particular, the corresponding activation energies deduced from the experiments and from the simulations are virtually identical to each other. Notice that in our calculations iron is under the ferrous form, whereas [Chevrel et al. \(2014\)](#) have investigated various redox states but the effect on the viscosity was found to be negligible.

With regard to the pressure evolution of the viscosity, it depends at once on temperature and composition (see [Fig. 5](#)). For the Backstay

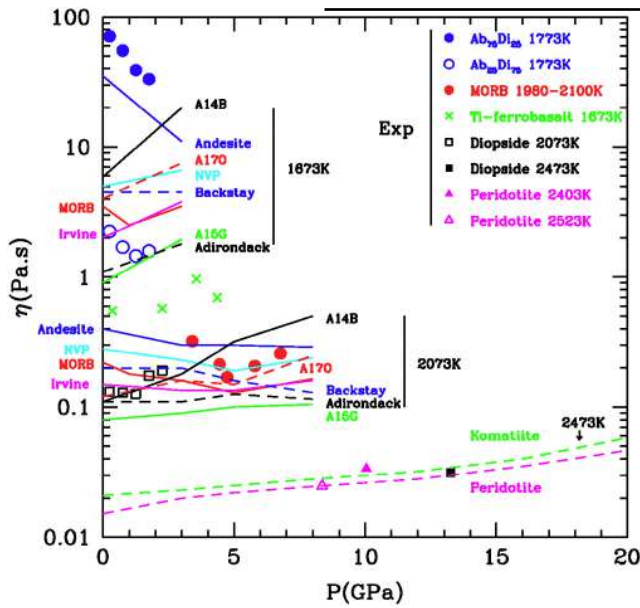


Fig. 5. Viscosity of planetary melts as function of pressure and temperature (color online). The MD-calculated viscosity curves (full and dashed curves) are compared with some viscosity data of the literature (for MORB, Sakamaki et al. (2013); for Ti-bearing ferrobasalt, Dygert et al. (2017); for diopside, Reid et al. (2003) and Taniguchi (1992); for $\text{Di}_{25}\text{Ab}_{75}$ and $\text{Di}_{75}\text{Ab}_{25}$, Brearley et al. (1986); for peridotite, Liebske et al. (2005)). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

melt, the viscosity is unvarying with pressure at 1673 K and shows a slight decrease above 3 GPa at 2073 K. For Irvine and Adirondack, $\log(\eta)$ increases linearly with pressure at 1673 K and it barely varies at 2073 K, although a shallow minimum at about 3.5 GPa is observed with the Irvine melt (a behavior also encountered with the MORB melt).

3.2.3. Mercurian lava

The evolution of the viscosity of the mercurian composition (NVP) is shown in Fig. 4c. The calculated curve is in good agreement at once with the data of Sehlke and Whittington (2015) for a very close composition, and with those of Vetere et al. (2017) for a Fe-free and Na-rich NVP composition. The residual discrepancy with Sehlke and Whittington (the calculated curve lies below the experimental one with an activation energy of about 216 kJ/mol instead of ~220 kJ/mol) is likely due to the presence of ferric ions in the experimental melt and their absence in the simulated one (the redox state of the surface composition of Mercury is not well constrained). As for the slight deviation from the data of Vetere et al. it is assigned to the difference in composition between the two melts. Sehlke and Whittington (2015) have pointed out that the NVP melt is more viscous than a terrestrial basalt (e.g. MORB in Fig. 4c). That makes sense because the NVP composition is related to a terrestrial andesitic composition except that the former one is poorer in FeO and much richer in MgO (see Table 3). Our finding is that the andesitic melt of Unzen volcano (a related composition) is slightly more viscous than the NVP melt (see Fig. 4c) and exhibits a higher activation energy (~320 kJ/mol instead of ~220 kJ/mol). In passing notice the ability of the MD calculation to reproduce with accuracy the viscosity data of the literature for this (Unzen) andesitic composition (see data of Vetere et al. (2008) and Chevrel et al. (2015) in Fig. 4c).

However, these two melts show a different behavior under pressure since at 1673 K the viscosity of the NVP melt is positively correlated to the pressure whereas that of the andesitic melt is negatively correlated to it (Fig. 5). In contrast, at 2073 K, the pressure behavior of these two melts becomes much alike. The viscosity is negatively correlated with P

up to ~3 GPa for andesite and ~5 GPa for NVP, and then re-increases a little (NVP) or remains constant (andesite) at higher pressure. This kind of complex behavior with T and P is well documented for melts belonging to the albite-diopside join (Brearley et al., 1986; Mori et al., 2000; Suzuki et al., 2002, 2011) and to the jadeite-diopside system (Suzuki et al., 2005). Some examples are shown in Fig. 5 for illustration.

3.2.4. Ultramafic liquids

The viscosity of the two simulated ultramafic liquids (peridotite PHN1611 and Barberton komatiite) as function of temperature is shown in Fig. 4d. These melts are the less viscous ones of all those reported in the present study. The viscosity of peridotite liquid shows a non Arrhenian behavior along the investigated temperature range (1673–2673 K). Dingwell et al. (2004) have investigated the viscosity of a molten peridotite near the glass transition temperature (~1010 K) and at superliquidus temperatures (1857–1867 K) and found a strong non Arrhenian behavior. The interpolation curve proposed by these authors is quite close to the one obtained by MD simulation (see Fig. 4d). The residual deviation can be assigned to the differences in composition between the experimental melt (Balmuccia peridotite) and the simulated one (PHN1611), the latter one being more magnesian, it exhibits a higher NBO/T ratio (~2.8 instead of ~2.5), and therefore a lower viscosity. As for the komatiitic melt, it is slightly more viscous than the peridotitic melt, a feature in agreement with its lower NBO/T ratio (~2.1 instead of ~2.8). Furthermore, our simulation results are in excellent agreement with the viscosity data of O'Dwyer Brown (2012) obtained with a molten Belingwe komatiite which has the same NBO/T ratio (~2.1) than the simulated one (see Fig. 4d).

The viscosity-pressure relation for the two ultramafic melts is presented in Fig. 5. For both compositions the viscosity increases steadily with the pressure at isothermal condition. In the case of the peridotitic melt, this result is at variance with the conclusion of Liebske et al. (2005) who claimed that in the investigated T-P range (2043–2523 K; 2.8–13 GPa) the viscosity of peridotite liquid shows a maximum with pressure at about 8.5 GPa. However, these authors emphasize that in some of their experiments the peridotitic sample is likely not fully molten due to the large interval of temperature between solidus and liquidus and therefore the viscosity could be overestimated. So for a more accurate comparison it is suitable to retain only the viscosity data measured at the highest temperatures with reference spheres trapped in a recessed reservoir made of a 50:50 forsterite-enstatite mixture which has a higher solidus temperature than the investigated peridotite. Over the T-P range so investigated (2173–2523 K and 2.8–13 GPa) the viscosity data are in fact nearly constant around 20–30 mPa·s, a finding in very good agreement with our simulation results.

With regard to the komatiitic melt, the pressure evolution of the viscosity at constant temperature is quite similar to the one of peridotite liquid (Fig. 5). O'Dwyer Brown et al. (2006, 2009) have investigated the viscosity of two molten komatiites up to ~14 GPa and 2273 K and found that the viscosity increases with P under isothermal conditions. In a more exhaustive study O'Dwyer Brown (2012) has reported viscosity data on an Archean komatiite (from the Belingwe Greenstone belt) related to that investigated in the present study (Barberton). Although the raw data are very scattered due to experimental difficulties when dealing with the falling sphere technique in the T-P range 1753–2243 K and 1.5–12.8 GPa, the data clearly demonstrate that the viscosity is primarily governed by the temperature (it decreases when T increases at constant P) and more modestly by the pressure (it increases when P increases at constant T). A quantitative agreement is observed at HT-HP between the viscosity data and our MD results (e.g. at 12.8 GPa and 2243 K the viscosity of Belingwe komatiite is $\sim 70 \pm 20$ mPa·s as compared with ~58 mPa·s for the simulated Barberton komatiite). To be complete notice Reid et al. (2003) have determined the viscosity of diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) liquid between 3.5 and 13 GPa in the high temperature range (2030–2473 K), a depolymerized melt (NBO/T = 2) quite similar to peridotite and komatiite. In the above study it is

suggested that the viscosity increases slightly from 3.5 to 10 GPa and then decreases slightly at higher pressure. But here again the raw data are too scattered for reaching a clear conclusion about a viscosity maximum. Nevertheless the viscosity value at 2470 K and 13.1 GPa ($\sim 28 \pm 5$ mPa·s) is in a remarkable agreement with those calculated for molten peridotite and komatiite (see Fig. 5). This observation supports the recent analysis by Cochain et al. (2017) that the viscosity of mafic melts at 13 GPa and 2473 K converge to a common value of ~ 20 –30 mPa·s.

3.3. Electrical conductivity

The electrical conductivity is an important parameter to interpret magnetotelluric sounding data of the Earth's mantle (Schilling et al., 1997; Naif et al., 2013; Utada and Baba, 2014; Pommier et al., 2015a; Katsura et al., 2017). The electrical conductivity was calculated from the Green-Kubo relation (Hansen and McDonald, 1986),

$$\sigma = \frac{1}{k_B T V} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N z_i (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)) \right|^2 \right\rangle, \quad (8)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T the temperature, V the volume of the sample, z_i the electric charge of ion i , $\vec{r}_i(t)$ its position at time t , and where the angular brackets express an average taken over many time origins. Here the ionic transport is considered as the only responsible mechanism of the conductivity, the electronic conduction being assumed to be negligible in silicate melts. Values assigned to the charges z_i are equal to the effective charges implemented in our force field (i.e. $z_O = -0.945e$, $z_{Si} = +1.89e$). However we have to keep in mind that the electric charges involved in the melt conductivity could be not strictly equal to those of the force field (which take into account polarization effects in an effective way, for a discussion see Dufils et al., 2017). Furthermore, the evaluation of the conductivity from Eq. (8) is reliable as long as the diffusive regime is reached, that is when the mean square displacement of the charges as function of time follows a straight line of slope equal to one. In practice the MD runs were long enough (up to 40 ns) to reach an accuracy better than 20% on the conductivity value.

Results of our calculations are presented in Figs. 6 and 7 (see also Table S2 in the Supplementary data). With respect to the evolution with temperature at $P \sim 0$ (Fig. 6), the conductivities of basaltic and andesitic melts (from A15G to Unzen andesite) differ from each other at most by a factor of ~ 3 over the investigated T-range, whereas those of ultramafic melts (peridotite and komatiite) are higher, as it is expected for depolymerized melts. Although the melt conductivity is negatively correlated to its degree of polymerization (higher the NBO/T ratio higher the conductivity), it is not strictly correlated to it (e.g. the conductivity of A15G is higher than the one of A14B although its NBO/T ratio is lower). Furthermore, the magnitude of the conductivity is not directly correlated to the alkali contents (if any) of the melt, at least in the T-range investigated ($T \geq 1673$ K). As for the activation energies, they are in between 80 and 130 kJ/mol for andesitic and basaltic melts, about 55 kJ/mol for molten peridotite, and about 48–90 kJ/mol for the komatiitic melt. Even if conductivity data are not many (for a review see Guo et al., 2016) or are still lacking for a proper comparison with the presently investigated melts, the agreement between our evaluations and the existing conductivity data for andesitic (Gaillard and Iacono Marziano, 2005), basaltic (Tyburczy and Waff, 1983; Pommier et al., 2010), and ultramafic melts (Rai and Manghnani, 1978; Pommier et al., 2015b) is quite satisfying (see Fig. 6 for a comparison).

There exist only a few experimental studies on the pressure dependence of the electrical conductivity of silicate melts. Thus Tyburczy and Waff (1983, 1985) in investigating several molten natural silicates (e.g. rhyodacite, obsidian, andesite and tholeiite) have shown that the conductivity generally decreases under pressure. This trend also is observed with dacitic melts (Laumonier et al., 2015) and with albite liquid

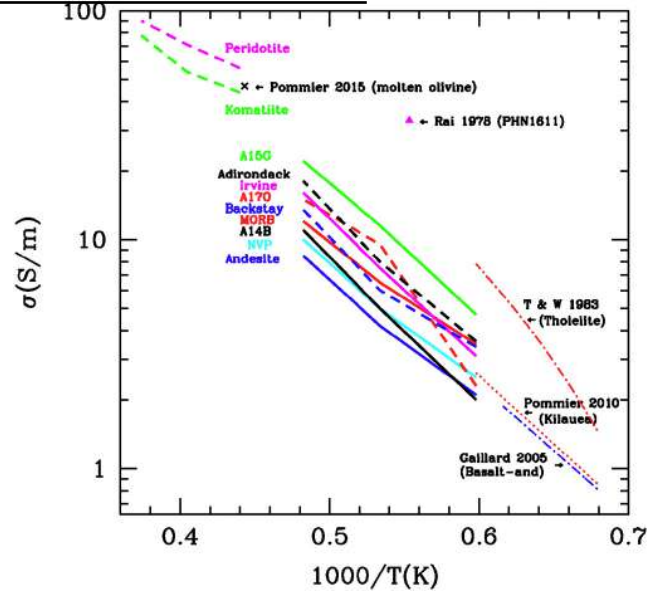


Fig. 6. Electrical conductivity of planetary melts as function of temperature. Bold curves (full or dashed, color online) are MD-calculated conductivities. For comparison, are reported conductivity data for a basaltic andesite of Merapi volcano (Gaillard and Iacono Marziano, 2005), for a Kilauea lava (Pommier et al., 2010), for a molten peridotite (Rai and Manghnani, 1978), and for molten Fo90 olivine (Pommier et al., 2015b). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

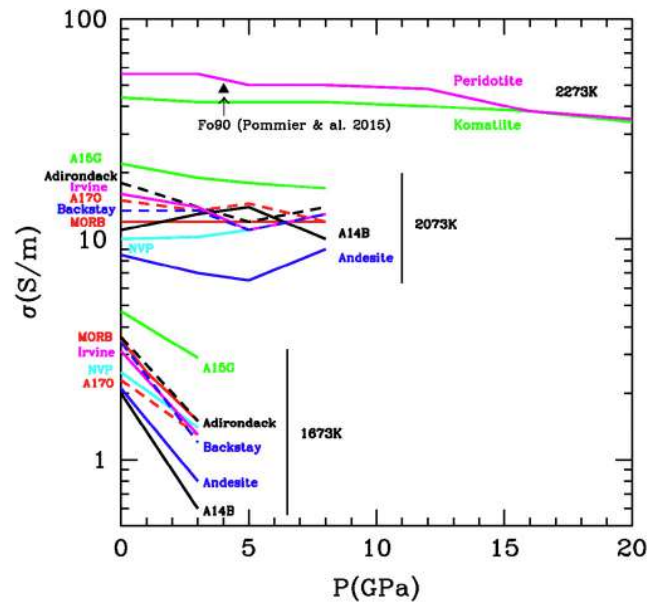


Fig. 7. Electrical conductivity of planetary melts as function of pressure and temperature. Bold curves (full or dashed, color online) are MD-calculated conductivities. Note that the pressure dependence of the conductivity changes drastically with the temperature. Concerning ultramafic melts, the conductivity of molten olivine (Fo90) at 4 GPa and 2273 K amounts to 45 ± 5 S/m after Pommier et al. (2015b), a value which compares well with conductivity values of our simulated melts (peridotite and komatiite). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(Ni et al., 2011), but in the latter case it is suggested that at very high temperature ($T \geq 2200$ K) the conductivity may increase with pressure (the pressure dependence of the conductivity changes with the

temperature from negatively correlated to positively correlated). In Fig. 7 are reported our simulation results for the different melt compositions as function of pressure and temperature. At 1673 K the conductivity of all melts decreases when the pressure increases. At 2073 K the pressure evolution is subtle and depends on the melt composition. For A15G the conductivity decreases over the pressure range investigated (0–8 GPa), whereas it exhibits a minimum value (at ~5 GPa) in Adirondack, Backstay, and andesite. In contrast, the conductivity is unvarying with pressure in MORB, it increases in NVP, and goes through a maximum value (at ~5 GPa) in A14B and in A170 (the latter one exhibiting in addition, a shallow minimum around 3 GPa). As for the ultramafic melts, their high-temperature conductivity is high and exhibits a slow decrease between 0 and 20 GPa.

3.4. Self-diffusion coefficients

The self-diffusion coefficient of the elements was evaluated from the time evolution of their mean square displacement (MSD),

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \frac{\langle (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \rangle}{6t}, \quad (9)$$

where N_s is the number of atoms of species s , $\vec{r}_i(t)$ the position at time t of ion i , and where the angular brackets express an average taken over many time origins. The diffusive regime is reached when the time evolution of the MSD described a straight line of slope equal to one in a log-log representation. The accuracy on D_s is generally better than 10%, except for the potassium cation, for which the low concentration leads to a poor statistics (~30–50%). The temperature dependence of the self-diffusion coefficients in the different melts at $P \sim 0$ is shown in Fig. 8. On average, the structure maker ions (O, Si, Al, and Ti) are the less

mobile elements, the sodium cation is the most mobile, and Mg, Ca, Fe^{2+} , and Fe^{3+} are in between (with $D_{Mg} \geq D_{Ca} \geq D_{\text{Fe}^{2+}} \geq D_{\text{Fe}^{3+}}$). Furthermore, the self-diffusion coefficients of the structure maker ions are negatively correlated to the NBO/T ratio whereas it is not true for the structure modifier ions which exhibit a more complex composition dependence (for a detailed comparison see Table S3 in the Supplementary data). For instance, over the temperature range 1673–2073 K, D_{Ca} has virtually the same value in andesite (NBO/T = 0.42) and in Irvine (NBO/T = 1.21), but is two times greater than in NVP (NBO/T = 0.62). With respect to the activation energies, those associated with the structure maker ions are the highest ones (160–270 kJ/mol), those for the alkalis are the lowest ones (60–160 kJ/mol), and those associated with Mg, Ca, Fe^{2+} and Fe^{3+} are in between (150–200 kJ/mol). Moreover the activation energies are composition dependent, but it is uneasy to distinguish clear trends.

Although many data on self-diffusion coefficients in silicate melts are available in the literature (for a review see Zhang et al., 2010), diffusion data in natural compositions are much more limited. Nevertheless, diffusion coefficients of Si, O, Ti, Mg, Ca, Fe^{3+} and Na in basaltic melts (Hofmann and Magaritz, 1977; Lowry et al., 1982; Henderson et al., 1985; Canil and Muehlenbachs, 1990; Lesher et al., 1996; LaTourrette et al., 1996) and of Na in an andesitic melt (Lowry et al., 1982) have been reported as function of temperature. In considering the differences in composition and the experimental uncertainties, the agreement with our calculated values is quite satisfying (see Fig. 8). Interestingly, our simulations predict that the ratio $D_{\text{O}}/D_{\text{Si}}$ decreases with the NBO/T ratio from 2–3 in andesite to 1.5–2 in basaltic liquids and 1.2–1.5 in ultramafic melts, findings in accordance with experimentally observed trends (see Fig. 21 in Zhang et al., 2010).

The pressure dependence of the self-diffusion coefficients is

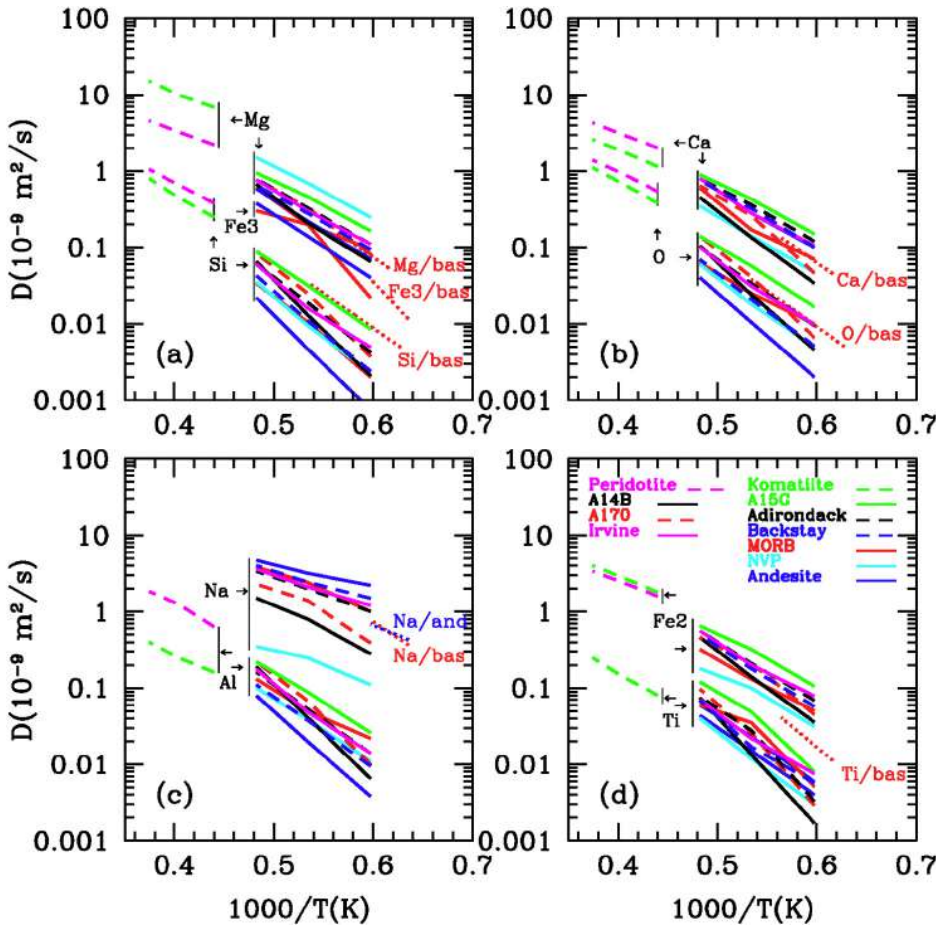


Fig. 8. Temperature dependence of the self-diffusion coefficients in planetary melts (color on-line). Bold curves (full and dashed) are MD-calculated diffusion coefficients. (a) Calculated values for Si, Fe^{3+} and Mg are compared with diffusivity data for Si/basalt (red dotted curve: Lesher et al., 1996), for Mg/basalt (red dotted curve: LaTourrette et al., 1996) and for Fe^{3+} /basalt (red dotted curve: Lowry et al., 1982). (b) Calculated values for O and Ca are compared with data of Lesher et al. (1996) for O/basalt (red dotted curve) and those of LaTourrette et al. (1996) for Ca/basalt (red dotted curve). (c) Calculated values for Al and Na are compared with diffusivity data of Lowry et al. (1982) for Na/basalt (red dotted curve) and for Na/andesite (blue dotted curve). (d) Calculated values for Ti and Fe^{2+} are compared with diffusivity data of LaTourrette et al. (1996) for Ti/basalt (red dotted curve). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

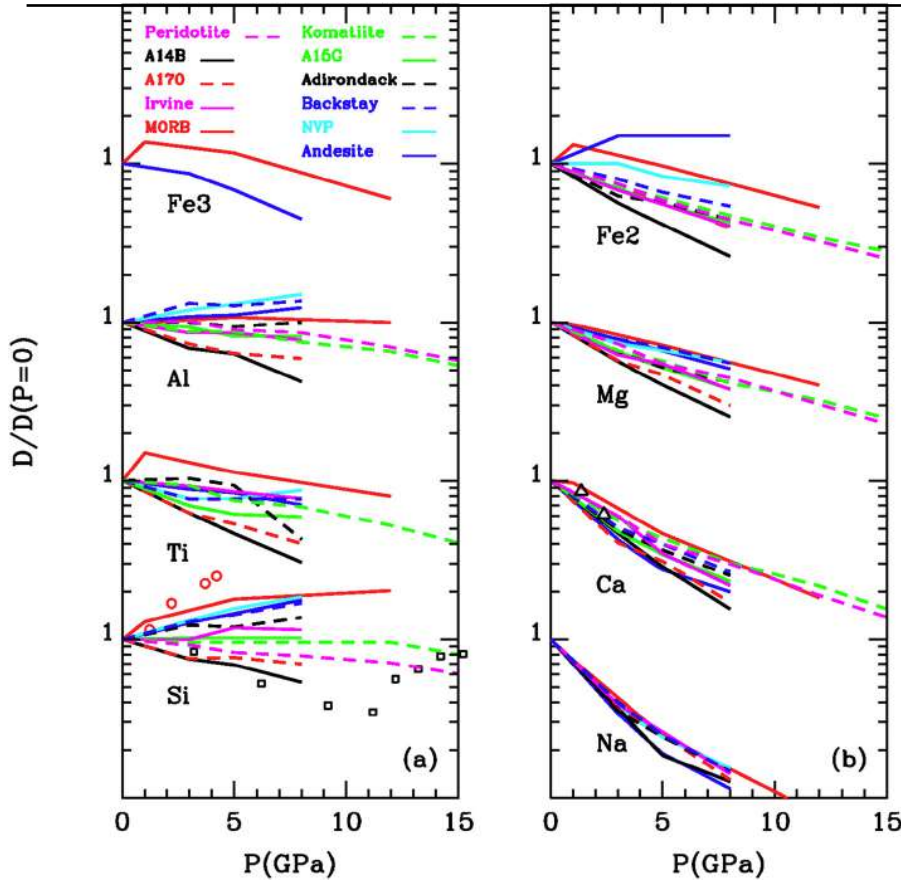


Fig. 9. Pressure dependence of the self-diffusion coefficients (color online). It is reported the ratio between the self-diffusion coefficient at a pressure P and its value at $P = 0$ (for a given temperature). Bold curves (full and dashed) are the MD-calculated ratios (at $T = 2073$ K for andesitic and basaltic melts and at $T = 2273$ K for peridotitic and komatiitic melts). (a) For Si, Ti, Al, and Fe^{3+} . The experimental values for Si in diopside liquid at 2273 K (black squares: Reid et al., 2001) and in a basaltic melt at 1986 K (red circles: $\text{Di}_{58}\text{An}_{42}$ by Tinker and Lesher, 2001) are shown for comparison. (b) For Na, Ca, Mg, and Fe^{2+} . The experimental values for Ca in $\text{Di}_{40}\text{Jd}_{60}$ melt at 1823 K (triangles, Shimizu and Kushiro (1991)) are shown for comparison. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

presented in Fig. 9a, b for the different melt compositions. The structure maker cations Si and Al are characterized by a drastic change of their diffusivity with melt composition. Thus D_{Si} (and D_{Al}) increases with the pressure when $\text{NBO}/T < 1.6$ (< 1.4 for Al) whereas it decreases when $\text{NBO}/T > 1.6$ (> 1.4 for Al). In contrast, D_{Mg} , D_{Ca} , and D_{Na} are negatively correlated to the pressure for all compositions. These variations of the pressure dependence with the nature of the cation and with the melt composition are well documented for the anorthite-diopside join, the jadeite-diopside join, in sodosilicates and in alumino-sodosilicates (Watson, 1979; Shimizu and Kushiro, 1984, 1991; Rubie et al., 1993; Lesher et al., 1996; Poe et al., 1997; Tinker and Lesher, 2001; Reid et al., 2001; Tinker et al., 2003). For illustration, are presented in Fig. 9a a few data for D_{Si} in a basaltic melt (red circles: $\text{Di}_{58}\text{An}_{42}$ by Tinker and Lesher, 2001) and in diopside liquid (black squares: Reid et al., 2001), and for D_{Ca} in a basaltic melt (black triangles: $\text{Di}_{40}\text{Jd}_{60}$ by Shimizu and Kushiro, 1991). From a theoretical viewpoint the evolution of D_{O} (identical to that of D_{Si} in our case) with the degree of polymerization of the melt has been rationalized by several authors (Bryce et al., 1999; Tinker et al., 2003; Lee et al., 2004; Lesher, 2010). In these models D_{O} increases and eventually goes through a maximum value with the pressure when the fraction of bridging oxygen $x_{\text{BO}} > 0.5$, and decreases on the entire pressure range when $x_{\text{BO}} < 0.5$. Notice that the reference value $x_{\text{BO}} = 0.5$ corresponds to $\text{NBO}/T = 1.33$ in considering the relationship,

$$x_{\text{BO}} = 1 - \frac{2\left(\frac{\text{NBO}}{T}\right)}{\left(\frac{\text{NBO}}{T}\right) + 4}, \quad (10)$$

where NBO/T is given by the usual relation (Mysen and Richet, 2005). The above prediction is in a rough agreement with our simulation results (see in Fig. 9a how the pressure dependence of D_{Si} changes with the melt composition, i.e. with NBO/T). Our simulation results extend

our knowledge of the pressure effect on the self-diffusion coefficients to other cations and melt composition. Thus the diffusivity of Fe^{2+} is akin to that of Mg and Ca as long as $\text{NBO}/T \geq 0.8$ whereas in andesite and in MORB (i.e. for $\text{NBO}/T < 0.8$) it shows a more complex behavior with P (see Fig. 9b). In the same way, when $D_{\text{Fe}^{2+}}$ and $D_{\text{Fe}^{3+}}$ exhibit a similar behavior in the MORB melt (with a maximum value around 1 GPa), they evolve in an opposite way in the andesitic melt ($D_{\text{Fe}^{2+}}$ increases with P when $D_{\text{Fe}^{3+}}$ decreases with P). In fact the behavior of $D_{\text{Fe}^{3+}}$ in andesite and in MORB is quite similar to that of D_{Ti} in those melts, whereas in the other basaltic compositions the pressure evolution of D_{Ti} is closer to the one exhibited by structure maker cations (see Fig. 9a). These findings support the view that Fe^{3+} , Ti and, to some extent, Fe^{2+} are intermediate between structure maker and structure modifier ions and that their true nature is versatile and depends on the melt composition.

3.5. Viscosity-diffusion relationship

In following the Einstein's (1905) idea relating the self-diffusion coefficient of a Brownian particle to the dragging force acting on it, Eyring (1936) proposed a relation between viscosity (a macroscopic quantity) and diffusivity (a microscopic quantity),

$$\eta_E = \frac{k_B T}{\lambda D_E}, \quad (11)$$

where λ is a jump distance and D_E is a diffusion coefficient. The usefulness of Eq. (11) for silicate melts lies in the assumption that diffusion and viscosity are activated processes and that the time scale for viscous relaxation is similar to that for the diffusion of structure maker ions. In assuming that $D_E = D_{\text{O}}$, because about 60% of the elements in a silicate melt are oxygen atoms, and that the jump distance can be assimilated to the mean oxygen-oxygen distance ($\lambda \sim 2.8$ Å), it has been shown that

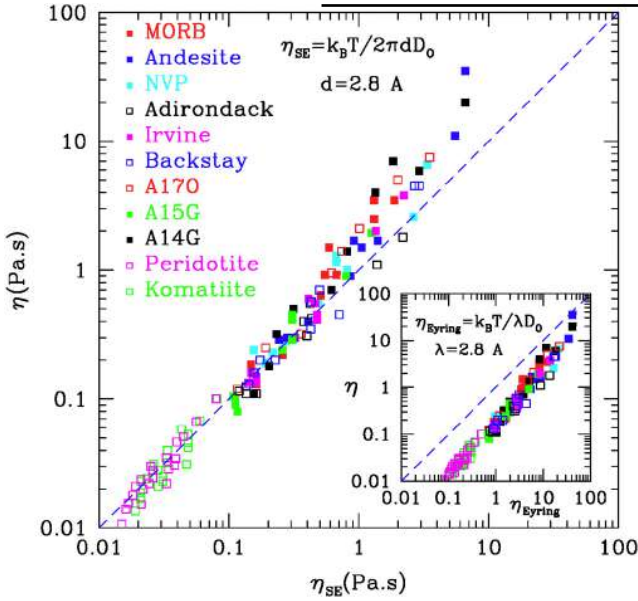


Fig. 10. Test of the Stokes-Einstein relation (main panel) and of the Eyring relation (insert) to describe the viscosity of planetary melts (color online). The dashed line expresses the equality $\eta = \eta_{SE}$ (or $\eta = \eta_{Eyring}$). In the expressions of η_{SE} and η_{Eyring} (see Eqs. (11) and (12) in the text), the self-diffusion coefficient is the one of the oxygen in the melt under investigation and the parameter λ (or d) is taken equal to 2.8 Å (see text for a discussion). Notice that the data set covers the range $T = 1673\text{--}2673$ K and $P = 0\text{--}20$ GPa. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Eq. (11) works well in naturally occurring polymerized melts (Shimizu and Kushiro, 1984; Tinker and Lesher, 2001) but is irrelevant in a depolymerized melt like diopside liquid (Dunn, 1982; Shimizu and Kushiro, 1984). However, an exhaustive check of Eq. (11) over a larger range of melt composition and thermodynamic conditions is not so simple because it requires to know D_O and η for the same melt composition and at the same thermodynamic point. The advantage of MD simulations is to evaluate D_O and η on the same footing from the same simulation run. In the insert of Fig. 10 are reported our results for η versus η_E for all compositions and state points investigated in the present study (namely, 161 data points in the range $T = 1673\text{--}2673$ K, $P = 0\text{--}20$ GPa and $\eta = 0.01\text{--}35$ Pa.s). Clearly the Eyring relation fails to reproduce our data set: the viscosity is overestimated by a factor of ~ 10 when $\eta = 10\text{--}100$ mPa.s, a factor of ~ 5 at 1 Pa.s, and a factor of $\sim 2\text{--}3$ at 10 Pa.s. However, the general trend visible on the figure suggests that the Eyring relation should give a reliable prediction for viscosity values above ~ 100 Pa.s, a finding in agreement with the viscosity data of Shimizu and Kushiro (1984) for jadeite melt and with a previous MD study (Bauchy et al., 2013).

But to fit low viscosity data there is an alternative to the Eyring relation, it is the Stokes-Einstein relation,

$$\eta_{SE} = \frac{k_B T}{f\pi d D}, \quad (12)$$

where d is the hydrodynamic diameter of the particle under investigation (solute in a solvent), D its diffusion coefficient, and f a coefficient equal to 2 for slip boundary conditions, and equal to 3 for stick boundary conditions. Slip boundary conditions ($f = 2$) apply in systems where particle sizes are approximately equal to each other, and have been used in the after mentioned studies. Since the Stokes-Einstein (SE) relation works well for systems showing a low viscosity like water (Krynicky et al., 1978), simple liquids (Ould-Kaddour and Levesque, 2000), and molten carbonates (Vuilleumier et al., 2014; Du et al., 2018; Desmaele, 2017), we have tested it with our data set for silicate melts.

As illustrated in Fig. 10, in using $D = D_O$ and $d = 2.8$ Å in Eq. (12), the agreement between η and η_{SE} is remarkable for viscosities lower than ~ 1 Pa.s (but with a data dispersion which can reach 50%), whereas at higher viscosities the SE relation underestimates the melt viscosity (e.g. a factor of ~ 2 at 10 Pa.s). It is always possible to recover the high viscosity data by decreasing arbitrarily the value assigned to d (for instance, in using $d = 0.6$ Å instead of 2.8 Å in Eq. (12), one recovers the viscosity value $\eta = 35$ Pa.s of an andesitic melt), but from a theoretical viewpoint, there is no sense to do that. Furthermore, if D_{Si} is substituted to D_O in Eq. (12), an equally good data fitting may be reached for $\eta < 1$ Pa.s (not shown) provided that a value of 3.8 Å is assigned to d (i.e. roughly the diameter of a SiO_4 unit). In fact, in a melt of very low viscosity the oxygen atoms exchange rapidly with each other although, on average, SiO_4 units are well defined. Consequently, when the oxygen atoms are considered as mobile particles in Eq. (12), the d parameter corresponds to the oxygen-oxygen mean distance, r_{OO} , which can be obtained from the evaluation of the oxygen-oxygen pair distribution function. A rapid look at this function (not illustrated) shows that $r_{OO} = 2.8$ Å corresponds to the size of the first coordination shell of oxygen atoms. On the other hand, Si atoms are moving (on average) with four oxygen atoms (exchanging rapidly) and the d parameter can then be identified with the Si-Si mean distance in the melt. We have checked by MD that the distance of 3.8 Å indeed corresponds to the extent of the first peak of the Si-Si pair distribution function.

In summary, the choice between Eyring and Stokes-Einstein relations has to be done with caution. Although these two relations are very much alike, their interpretation and their domain of validity are different. The Eyring relation assumes that the viscous flow is dominated by the diffusivity of structure maker ions and λ is a characteristic jump distance for these ions to cross the activation barrier. These assumptions are valid only for highly viscous melts, and in practice the Eyring relation is useful to describe viscosity values above ~ 100 Pa.s. Thus, the Eyring relation works well with polymerized melts at not too high a temperature but fails with depolymerized melts, unless the temperature is sufficiently low and the viscosity high. In contrast, the SE relation describes the viscosity as the response of the solvent to the mobility of particles (dragging force). The microscopic nature of the melt (polymerized or not) is blurred in this description, and there is no distinction between structure makers and structure modifiers. Only matters the mean size of the diffusing particle and its own diffusivity in the melt. In silicate melts these assumptions are valid only at low viscosities (≤ 1 Pa.s), i.e. at high temperatures when the difference between the ionic diffusivities is not too large (a factor of 10 or less). In that case the SE relation works well provided that the parameter d corresponds to the chosen mobile species (e.g. $d = 2.8$ Å for oxygen, and $d = 3.8$ Å for silicon which on average evolves within a SiO_4 unit).

3.6. Conduction-diffusion relationship

To obtain an estimate of the electrical conductivity in an ionic fluid, it is usual to evaluate the Nernst-Einstein (NE) conductivity,

$$\sigma_{NE} = \frac{1}{k_B T V} \sum_{i=1}^{n_s} N_i z_i^2 D_i, \quad (13)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T the temperature, V the volume of the sample, n_s the number of ionic species, N_i the number of ions of species i , z_i its electric charge, and D_i its self-diffusion coefficient. This relation assumes that, (1) the ions move independently of each other (ion-ion correlations are neglected), and (2) the charge carried by the ion of species i is equal to its formal value (e.g. $z_O = -2e$) These two assumptions being questionable, Eq. (13) is in general used with a correcting factor, named the Haven ratio (H_R), so that the measured electrical conductivity (σ) and σ_{NE} are related by the expression,

$$\sigma = H_R \cdot \sigma_{NE}. \quad (14)$$

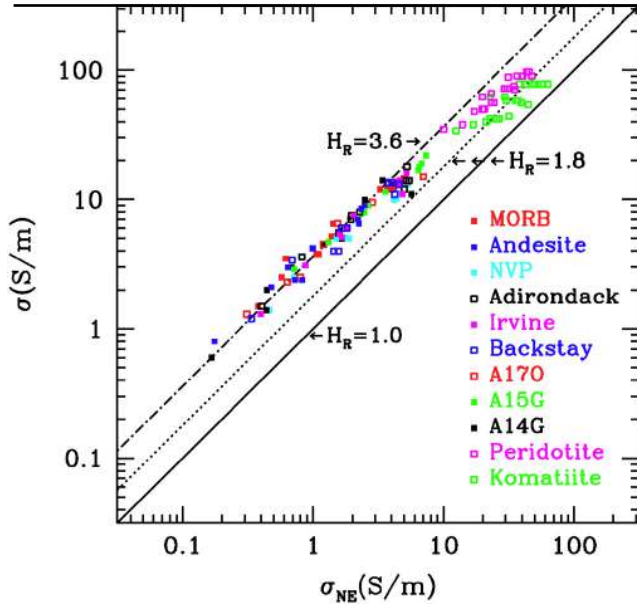


Fig. 11. Electrical conductivity versus Nernst-Einstein conductivity (color on-line). The colored squares are the raw data, the solid curve expresses the relation $\sigma = H_R \cdot \sigma_{NE}$ when $H_R = 1$, the dotted curve when $H_R = 1.8$, and the dashed-dotted curve when $H_R = 3.6$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Note that in the literature H_R figuring in Eq. (14) is usually expressed as H_R^{-1} (we will see in the following that Eq. (14) leads to a more explicit expression for H_R), and is of the order of $\sim 1-5$ in simple silicate melts (Haven and Verkerk, 1965; Keller et al., 1979; Limoge, 1990; Heinemann and Frischat, 1993). The advantage of the MD simulation is that σ and σ_{NE} are evaluated on the same footing. In particular the electric charges z_i assigned to the ions are the same ones when evaluating σ (see Eq. (8)) and σ_{NE} (see Eq. (13)). We recall that in the present case we have used the effective charges of our force field and not the formal charges because silicates are iono-covalent systems (in the case of molten salts as NaCl, the use of formal charges is recommended). We have seen in Section 3.3 that this choice leads to a good reproduction of the conductivity data. Moreover, the value of H_R deduced from the ratio σ/σ_{NE} is independent of the charges assigned to the ions. In Fig. 11, σ is represented as function of σ_{NE} for all the simulated melts. For basaltic and andesitic compositions, a great majority of simulation data are clustered round the line $H_R = 3.6$, whereas for the more depolymerized melts the simulation data are located either in between the line $H_R = 3.6$ and $H_R = 1.8$ (e.g. peridotite) or in between the lines $H_R = 1.8$ and $H_R = 1.1$ (e.g. komatiite). Furthermore, for a given melt composition, H_R is found to be negatively correlated with the temperature and positively with the pressure.

The origin of these relatively large values of H_R can be understood in deriving the statistical expression of the Haven ratio from the Green-Kubo expression of the conductivity (Eq. (8)). After some algebra one obtains,

$$H_R = 1 + \frac{\sum_{i=1}^{n_s} z_i^2 H_i + \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_s} z_i z_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^{n_s} N_i z_i^2 D_i}, \quad (15)$$

with

$$H_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \sum_{l=1}^{N_i} \sum_{m \neq l}^{N_i} \langle (\vec{\eta}_l(t) - \vec{\eta}_l(0)) \cdot (\vec{r}_m(t) - \vec{r}_m(0)) \rangle, \quad (16)$$

and

$$H_{ij} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \sum_{l=1}^{N_i} \sum_{m=1}^{N_j} \langle (\vec{\eta}_l(t) - \vec{\eta}_l(0)) \cdot (\vec{r}_m(t) - \vec{r}_m(0)) \rangle, \quad (17)$$

where N_i is the number of ions of species i , n_s the number of ionic species, $\vec{\eta}_l(t)$ the position at time t of ion l , and where the angular brackets express an average over many time origins. Notice that H_i expresses the cross correlations between the displacements of one atom of species i with those of another atom of the same species, whereas H_{ij} expresses the cross correlations between the displacements of an atom of species i with those of an atom of another species j . According to the above definitions H_i and H_{ij} are positive when, on average, the ions under consideration (i.e. pairs of like ions or unlike ions) are moving in the same direction, and are negative when the ions are moving in the opposite direction. To better appreciate the information contains in H_i and H_{ij} , let us consider a hypothetical ionic fluid composed of ions A^+ and B^- . If at given thermodynamic conditions a complete association between A^+ and B^- prevails, then the fluid is not conducting because it is composed exclusively of dipolar molecules (A^+B^-). In contradiction with this finding, the NE relation, in neglecting ion-ion correlations, predicts a non-zero conductivity, $\sigma_{NE} = \frac{1}{k_B T V} (N_A z_A^2 D_A + N_B z_B^2 D_B)$. In fact, it is easy to show from Eq. (16) that in the case of an association between A^+ and B^- ,

$$H_{A^+} = H_{B^-} = 0, \quad (18)$$

because the trajectories of the dipoles (A^+B^-) are decorrelated of each other when $t \rightarrow \infty$ (there is no combined movement of the fluid). Furthermore, in introducing the diffusion coefficient D_{AB} associated with the dipoles A^+B^- , Eq. (17) leads to

$$H_{A^+B^-} = 2N_{AB}D_{AB}, \quad (19)$$

because in the double sum of Eq. (17) only the correlations between ions belonging to the same ion pairs A^+B^- contribute to $H_{A^+B^-}$. In introducing the above results in the definition of H_R (Eq. (15)), one obtains,

$$H_R = 1 + \frac{2N_{AB}z_A z_B D_{AB}}{N_A z_A^2 D_A + N_B z_B^2 D_B} = 0, \quad (20)$$

because $z_A = -z_B$, $N_A = N_B = N_{AB}$, and $D_A = D_B = D_{AB}$. Consequently, the dipolar fluid is not conducting ($\sigma = H_R \cdot \sigma_{NE} = 0$), as expected. In this theoretical framework a detailed analysis of the electrical conductivity of realistic ionic liquids (e.g. molten carbonates) has been done recently (Desmaele, 2017). For instance, in molten calcite, composed of cations Ca^{2+} and anions CO_3^{2-} , the Haven ratio amounts to 0.81 (instead of $H_R > 1$ in molten silicates), the correlations between ions of the same species (Eq. (16)) decreasing H_R by a value of -0.57 , whereas the anion-cation correlations (Eq. (17)) contribute for $+0.38$ (so $H_R = 1 - 0.57 + 0.38 = 0.81$). Thus in the case of molten calcite the Nernst-Einstein relation leads to an acceptable estimation of the conductivity ($\sigma \sim \sigma_{NE}$) not because the underlying assumptions are valid but because of a cancellation effect between ion-ion correlations.

Coming back to molten silicates investigated here, a detailed analysis of the ion-ion correlations which contribute to H_R is a difficult task because there are, for the example of a MORB composition, 55 time correlation functions to evaluate (10 H_i and 45 H_{ij} , see Eqs. (16) and (17)). Nevertheless, the calculated values of H_R (~ 3.6) can be explained by the role played by the presence of TO_4 units (with $T = Si, Al$) and their connectivity. When a TO_4 unit moves within the melt, it drives the other TO_4 units linked to it (Q^1, Q^2, Q^3 , or Q^4 species), although these links are transient. The result is a positive contribution of the H_i 's (where $i = Si, Al$, and O) to H_R because the trajectories of these TO_4 units are pointing, on average, the same direction (the scalar products in Eq. (16) are then positive). At the same time, the motions of $T-O$ bonds within TO_4 units contribute negatively to H_R , because the corresponding H_{ij} 's (where i is a structure maker cation and j an oxygen atom) are positive (TO_4 units are moving as a whole), but are weighted by the product of charges which is negative (see Eq. (15)). So there is a

cancellation effect between T–T, O–O and T–O contributions to H_R . The same rationale can be applied to X–O bonds where X is a structure modifier cation. In fact the calculation shows that T–O and X–O bonds contribute very little to the conductivity whereas the motions of TO_4 units enhance the conduction and are all the more effective that the degree of polymerization of the melt is high (e.g. $H_R \sim 3.6$ in a basalt and ~ 1.8 in a komatiite). A consequence of the major role played by the ion-ion correlations to the conductivity is that it is uneasy (or even irrelevant) to identify the most conducting ions in silicate melts at high temperature. For instance in Na-bearing melts, sodium ions contribute very little to the conductivity of melts in the T-P range investigated in the present study, contrarily to what it is observed near the glass transition temperature (Ni et al., 2015). Moreover, the electric charge to assign to the ions in silicate melts being not clearly established yet (e.g. Ghosh and Karki, 2017), the Nernst-Einstein relation must be used with great caution.

4. Discussion

We have shown that MD simulations relying on an improved force field for silicates reproduce with a remarkable accuracy the thermodynamic and transport properties of planetary (anhydrous) silicate melts. Consequently, this kind of simulations could be used on trust to predict the thermo-physical properties of more exotic melt compositions, as those expected on lava exoplanets or during impact-induced melting. For instance the simulation could be used to predict the viscosity of terrestrial magma oceans in order to deduce the magma ocean lifetime (Monteux et al., 2016). Moreover, these calculations supplement the existing laboratory data (e.g. density, compressibility, viscosity) on the basaltic compositions observed on the Moon, Mars and Mercury, which can help to improve our understanding about the buoyancy and the mobility of these magmas (van Kan Parker et al., 2012; Sanloup, 2016; Dygert et al., 2017).

The advantage of the atomistic simulations is to keep track of the structure-property relations (a detailed analysis of these relations is out the scope of this article, and only a few comments are given in the following). Thus it is tempting to relate a given property (e.g. compressibility, viscosity, ionic diffusivity, conductivity...) to the microscopic structure of the melt with the help of structural indicators (e.g. coordination numbers, Q^n species, bond angle distributions...). This approach works well in the case of the density and the compressibility. As a matter of fact, the isothermal bulk modulus is positively correlated with the NBO/T ratio (see Fig. S3, the higher the NBO/T ratio the higher the bulk modulus) or equivalently with the mole fraction of the network modifiers (Mysen and Richet, 2005; Guillot and Sator, 2007a). This finding is at variance with the study of Wang et al. (2014) which showed a positive correlation between the adiabatic bulk modulus (obtained by sound speed measurements) and the NBO/T ratio, but no apparent correlation when using the isothermal bulk modulus. However, the values of the isothermal bulk modulus used in this comparison were obtained from compressibility curves deduced from sink-float experiments which mostly are not well constrained and performed at different temperatures. So, in this context, the search of a correlation between the isothermal bulk modulus derived from sink-float experiments and the NBO/T ratio is very uncertain. In fact, the MD simulations show that a good microscopic marker is the oxygen coordination number N_{OO} (number of oxygen atoms around an oxygen). This number is equal to 6 in silica, about 7–8 in andesite, ~ 8 –11 in terrestrial basalts, and ~ 12 –13 in ultramafic melts (see Fig. S2 in the Supplementary data). Thus the molar volume decreases quasi linearly with N_{OO} whereas the bulk modulus increases quasi linearly with it (not shown, for an illustration see Fig. 5 in Guillot and Sator, 2007a). In depolymerized melts (e.g. peridotite liquid in which $N_{\text{OO}} \sim 12$) the oxygen atoms exhibit a densely packed structure even at low pressure, which explains at once their low molar volume and their low compressibility (high bulk modulus), the opposite situation being observed in

polymerized melts. These findings have been rationalized in the framework of the hard sphere fluid (Guillot and Sarda, 2006; Jing and Karato, 2011; Wolf et al., 2015).

At variance, the evolution of the viscosity with composition and pressure cannot be simply understood in terms of structural parameters. For instance, although the viscosity of the investigated melts is rather well correlated with the NBO/T ratio (at fixed temperature the viscosity decreases with NBO/T), the viscosity of Ti-rich lunar glasses (A17O and A14B) deviates significantly from this correlation (their viscosity is higher than expected, see Fig. S1 in the Supplementary data). However, the Ti-coordination number is virtually the same in a MORB melt and in the Ti-rich lunar basalts ($N_{\text{Ti}} \sim 5.9$) and is nearly independent of T and P (see Fig. S2 in the Supplementary data). Clearly N_{Ti} is not a relevant parameter to explain the viscosity of Ti-rich basalts. More generally, the viscous flow in silicate melts is governed by the cooperative and permanent re-arrangement of molecular units (TO_4 , Q^n species). Theoretical approaches based on the Adams-Gibbs theory (Adam and Gibbs, 1965; Richet, 1984; Le Losq and Neuville, 2017) or on a topological constraints analysis (Micoulaut et al., 2015) are very successful to make the link between structure and dynamical properties. Another route, very promising (currently underway in our group), is to extract by MD simulation from the stress tensor time correlation function, the respective contributions to the viscosity coming from the network forming cations and from the network modifying cations. Thus not only the relative weight of the various ionic species to the viscosity can be obtained from this analysis, but also the relaxation times associated with the different molecular units.

Concerning the electrical conductivity, the MD simulation allows one to test rigorously the Nernst-Einstein relation, because the ionic charges are clearly defined in the simulation (those of the force field) and their diffusivities are evaluated on the fly of the same simulation run. In this framework the Haven ratio (see Eq. (14)) amounts to ~ 3.6 for the planetary basalts investigated here, but it decreases when the degree of polymerization of the melt decreases (mafic \rightarrow ultramafic). The expression of the Haven ratio in terms of ion-ion correlations (see Eq. (15)) indicates that its relatively high value is mainly caused by the movements of TO_4 units (as a whole) in the melt. This finding implies that it is irrelevant to express the electrical conductivity as a sum of individual ionic conductivities. Finally, we warn against the use of the formal charges (i.e. $z_{\text{O}} = -2e$) when evaluating the conductivity via the Nernst-Einstein relation. The good agreement between MD calculations and conductivity data suggests that the conducting charges in the silicate melts are certainly not equal to the formal charges and are likely much smaller (like those implemented in our force field). This finding underscores the need of an accurate evaluation by quantum calculations of the conducting charges in silicate melts.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007–2013) under Grant agreement (ERC, No. 279790). J.-Ph. Perrillat is thanked for communication before publication of the viscosity data on lunar picritic melts.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.003>.

References

- Adam, G., Gibbs, J.H., 1965. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* 43, 139–146.
- Agee, C.B., Walker, D., 1988. Static compression and olivine flotation in ultrabasic silicate liquid. *J. Geophys. Res.* 93, 3437–3449.

- Agee, C.B., Walker, D., 1993. Olivine flotation in mantle melt. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 315–324.
- Allen, M.P., Tildesley, D.J., 1987. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, Clarendon Press.
- Angell, C.A., Cheeseman, P.A., Kadiyala, R.R., 1987. Diffusivity and thermodynamic properties of diopside and jadeite melts by computer simulation studies. *Chem. Geol.* 62, 83–91.
- Batalha, N.M., et al., 2011. Kepler's first rocky planet: Kepler-10b. *Astrophys. J.* 729 (27), 1–21.
- Bauchy, M., Guillot, B., Micoulaut, M., Sator, N., 2013. Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas: a numerical investigation. *Chem. Geol.* 346, 47–56.
- Ben Martin, G., Ghiorso, M., Spera, F.J., 2012. Transport properties and equation of state of 1-bar eutectic melt in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$ by molecular dynamics simulation. *Am. Mineral.* 97, 1155–1164.
- Braden, S.E., Stopar, J.D., Robinson, M.S., Lawrence, S.J., van der Bogert, C.H., Hiesinger, H., 2014. Evidence of basaltic volcanism on the Moon within the past 100 million years. *Nat. Geosci.* 7, 787–791.
- Breary, M., Dickinson Jr., J.E., Scarfe, C.M., 1986. Pressure dependence of melt viscosities on the join diopside-albite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2563–2570.
- Brown Jr., G.E., Farges, F., Calas, G., 1995. X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. *Rev. Mineral.* 32, 317–410.
- Bryce, J.G., Spera, F.J., Stein, D.J., 1999. Pressure dependence of self-diffusion in the $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ system: compositional effects and mechanisms. *Am. Mineral.* 84, 345–356.
- Canil, D., Muehlenbachs, K., 1990. Oxygen diffusion in an Fe-rich basalt melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2947–2951.
- Charlier, B., Grove, T.L., Zuber, M.T., 2013. Phase equilibria of ultramafic compositions on Mercury and the origin of the compositional dichotomy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 363, 50–60.
- Chen, H.C., De Paolo, D.J., Nakada, S., Shieh, Y.M., 1993. Relationship between eruption volume and neodymic isotopic composition at Unzen volcano. *Nature* 362, 831–834.
- Chevrel, M.O., Giordano, D., Potuzak, M., Ph, Courtial, Dingwell, D.B., 2013a. Physical properties of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ melts: analogues for extra-terrestrial basalt. *Chem. Geol.* 346, 93–105.
- Chevrel, M.O., Platz, T., Hauber, E., Baratoux, D., Lavallée, Y., Dingwell, D.B., 2013b. Lava flow rheology: a comparison of morphological and petrological methods. *Earth Planet. Sci. Lett.* 384, 109–120.
- Chevrel, M.O., Baratoux, D., Hess, K.-U., Dingwell, D.B., 2014. Viscous flow behavior of tholeiitic and alkaline Fe-rich martian basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 124, 348–365.
- Chevrel, M.O., Cimarelli, C., deBiasi, L., Hanson, J.B., Lavallée, Y., Arzilli, F., Dingwell, D.B., 2015. Viscosity measurements of crystallizing andesite from Tungurahua volcano (Ecuador). *Geochim. Geophys. Geosyst.* 16, 870–889.
- Circone, S., Agee, C.B., 1996. Compressibility of molten high-Ti mare glass: evidence for crystal-liquid density inversions in the lunar mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2709–2720.
- Cochain, B., Sanloup, C., Leroy, C., Kono, Y., 2017. Viscosity of mafic magmas at high pressures. *Geophys. Res. Lett.* 44, 818–826.
- Courtial, P., Dingwell, D.B., 1999. Densities of melts in the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Am. Mineral.* 84, 465–476.
- Courtial, P., Ohtani, E., Dingwell, D.B., 1997. High-temperature densities of some mantle melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3111–3119.
- Cukierman, M., Uhlmann, D.R., 1974. Effects of iron oxidation state on viscosity, lunar composition 15555. *J. Geophys. Res.* 79, 1594–1598.
- Cukierman, M., Tutts, P.M., Uhlmann, D.R., 1972. Viscous flow of lunar compositions 14259 and 14310. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36 (Suppl. 3), 2619–2625.
- Cukierman, M., Klein, L., Scherer, G., Hopper, R.W., Uhlmann, D.R., 1973. Viscous flow and crystallization behavior of selected lunar compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37 (Suppl. 4), 2685–2696.
- De Vries, J., Nimmo, F., Melosh, H.J., Jacobson, S.A., Morbidelli, A., Rubie, D.C., 2016. Impact-induced melting during accretion of the Earth. *Prog. Earth Planet. Sci.* <http://dx.doi.org/10.1186/s40645-016-0083-8>.
- Delano, J.W., 1986. Pristine lunar glasses: criteria, data, and implications. *J. Geophys. Res.* 91, 201–213.
- Demory, B.-O., et al., 2016. A map of the large day-night temperature gradient of a super-Earth exoplanet. *Nature* 532, 207–212.
- Desmaele, E., 2017. PhD thesis. Sorbonne Université.
- Dingwell, D.B., Webb, S.L., 1989. Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes. *Phys. Chem. Miner.* 16, 508–516.
- Dingwell, D.B., Courtial, P., Giordano, D., Nichols, A.R.L., 2004. Viscosity of peridotite liquid. *Earth Planet. Sci. Lett.* 226, 127–138.
- Du, X., Wu, M., Tse, J., Pan, Y., 2018. Structures and transport properties of CaCO_3 melts under Earth's mantle conditions. *ACS Earth and Space Chem.* 2, 1–8.
- Duffils, T., Folliet, N., Mantis, B., Sator, N., Guillot, B., 2017. Properties of magmatic liquids by molecular dynamics simulation: the example of a MORB melt. *Chem. Geol.* 461, 34–46.
- Dunn, T., 1982. Oxygen diffusion in three silicate melts along the join diopside-anorthite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2293–2299.
- Dybert, N., Lin, J.F., Marshall, E.W., Kono, Y., Gardner, J.E., 2017. A low viscosity lunar magma ocean forms a stratified anorthitic flotation crust with mafic poor and rich units. *Geophys. Res. Lett.* 44, 11,282–11,291.
- Einstein, A., 1905. The motion of elements suspended in static liquids as claimed in the molecular kinetic theory of heat. *Ann. Phys.* 17, 549–560.
- Elkins-Tanton, L.T., 2012. Magma oceans in the inner solar system. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40, 113–139.
- Evans, L.G., et al., 2012. Major-element abundances on the surface of Mercury: results from the MESSENGER gamma-ray spectrometer. *J. Geophys. Res.* 117 (E00L07-1-14).
- Eyring, H., 1936. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem. Phys.* 4, 283–291.
- Gaillard, F., Iacono Marziano, G., 2005. Electrical conductivity of magma in the course of crystallization controlled by their residual liquid composition. *J. Geophys. Res.* 110 (B06204-1-12).
- Ghiorso, M.S., Kress, V.C., 2004. An equation of state for silicate melts. II. Calibration of volumetric properties at 10^5 Pa. *Am. J. Sci.* 304, 679–751.
- Ghosh, D.B., Karki, B.B., 2017. Transport properties of carbonated silicate melt at high pressure. *Sci. Adv.* 3 e1701840-1-8.
- Giordano, D., Dingwell, D.B., 2003. Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: a model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 208, 337–349.
- Giordano, D., Russell, J.K., Dingwell, D.B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: a model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 123–134.
- Grott, M., et al., 2013. Long-term evolution of the martian crust-mantle system. *Space Sci. Rev.* 174, 49–111.
- Guillot, B., Sarda, Ph., 2006. The effect of compression on noble gas solubility in silicate melts and consequences for degassing at mid-ocean ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1215–1230.
- Guillot, B., Sator, N., 2007a. A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: low pressure properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1249–1265.
- Guillot, B., Sator, N., 2007b. A computer simulation study of natural silicate melts. Part II: high pressure properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4538–4556.
- Guo, X., Lange, R.A., Ai, Y., 2013. The density and compressibility of CaO-FeO-SiO_2 liquids at one bar: evidence for four-coordinated Fe^{2+} in the CaFeO_2 component. *Geochim. Cosmochim. Acta* 120, 206–219.
- Guo, X., Lange, R.A., Ai, Y., 2014. Density and sound speed measurements on model basalt (An-Di-Hd) liquids at one bar: new constraints on the partial molar volume and compressibility of the FeO component. *Earth Planet. Sci. Lett.* 388, 283–292.
- Guo, X., Chen, Q., Ni, H., 2016. Electrical conductivity of hydrous silicate melts and aqueous fluids: measurement and applications. *Sci. China Earth Sci.* 59, 889–900.
- Hansen, J.P., McDonald, I.R., 1986. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London (chapter 10).
- Hauber, E., Brož, P., Jagert, F., Jodłowski, Plaz T., 2011. Very recent and wide-spread basaltic volcanism on Mars. *Geophys. Res. Lett.* 38 (L10201-1-5).
- Haven, Y., Verkerk, B., 1965. Diffusion and electrical conductivity of sodium ions in sodium silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 6, 38–45.
- Heinemann, I., Frischat, G.H., 1993. The sodium transport mechanism in $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ glass determined by the Chemla experiment. *Phys. Chem. Glasses* 34, 255–260.
- Henderson, P., Nolan, J., Cunningham, G.C., Lowry, R.K., 1985. Structural controls and mechanisms of diffusion in natural silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 89, 263–272.
- Hess, B., 2002. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* 116, 209–217.
- Hiesinger, H., Head, J.W., Wolf, U., Jaumann, R.M., Neukum, G., 2011. Ages and stratigraphy of lunar mare basalts: a synthesis. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 477, 1–51.
- Hofmann, A.W., Magaritz, M., 1977. Diffusion of Ca, Sr, Ba, and Co in a basalt melt: implications for the geochemistry of the mantle. *J. Geophys. Res.* 82, 5432–5440.
- Hofmeister, A.M., Sehlke, A., Avar, G., Bollasina, A.J., Robert, G., Whittington, A.G., 2016. Transport properties of glassy and molten lavas as a function of temperature and composition. *J. Volc. Geotherm. Res.* 327, 330–348.
- Jing, Z., Karato, S., 2011. A new approach to the equation of state of silicate melts: an application of the theory of hard sphere mixtures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6780–6802.
- Kargel, J.S., Komatsu, G., Baker, V.R., Strom, R.G., 1993. The volcanology of Venera and VEGA landing sites and the geochemistry of Venus. *Icarus* 103, 253–275.
- Karki, B.B., Zhang, J., Stixrude, L., 2013. First principles viscosity and derived models for MgO-SiO_2 melt system at high temperature. *Geophys. Res. Lett.* 40, 94–99.
- Katsura, T., Baba, K., Yoshino, T., Kogiso, T., 2017. Electrical conductivity of the oceanic asthenosphere and its interpretation based on laboratory measurements. *Tectonophysics* 717, 162–181.
- Keller, H., Schwerdtfeger, K., Hennesen, K., 1979. Tracer diffusivity of ^{45}Ca and electrical conductivity in calcium oxide-silica melts. *Metal. Trans.* B10, 67–70.
- Kiefer, W.S., Filiberto, J., Sandu, C., Li, Q., 2015. The effects of mantle composition on the peridotite solidus: implications for the magmatic history of Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 162, 247–258.
- Koutselos, A.D., Mason, E.A., 1986. Correlation and prediction of dispersion coefficients for isoelectronic systems. *J. Chem. Phys.* 85, 2154–2160.
- Kress, V.C., Carmichael, I.S.E., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe^{2+} and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity, and pressure on their redox states. *Contrib. Mineral. Petrol.* 108, 82–92.
- Krynicky, K., Green, C.D., Sawyer, D.W., 1978. Pressure and temperature-dependence of self-diffusion in water. *Faraday Discuss.* 66, 199–208.
- Lacks, D.J., Rear, D.B., Orman, Van, 2007. Molecular dynamics investigation of viscosity, chemical diffusivities and partial molar volume of liquids along the MgO-SiO_2 join as function of pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1312–1323.
- Lange, R.A., Carmichael, I.S.E., 1987. Densities of $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ liquids: new measurements and derived partial molar properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2931–2946.
- LaTourrette, T., Wasserburg, G.J., Fahey, A.J., 1996. Self diffusion of Mg, Ca, Ba, Nd, Yb, Ti, Zr, and U in haplobasaltic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1329–1340.
- Laumonier, M., Gaillard, F., Sifre, D., 2015. The effect of pressure and water concentration on the electrical conductivity of dacitic melts: implication for magnetotelluric imaging in subduction areas. *Chem. Geol.* 418, 66–76.
- Le Losq, C., Neuville, D., 2017. Molecular structure, configurational entropy and viscosity of silicate melts: link through the Adam and Gibbs theory of viscous flow. *J. Non-*

- Cryst. Sol. 463, 175–188.
- Lee, S.K., Cody, G.D., Fei, Y., Mysen, B.O., 2004. Nature of polymerization and properties of silicate melts and glasses at high pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4189–4200.
- Léger, A., et al., 2009. Transiting exoplanets from the CoRoT space mission – VIII. CoRoT-7b: the first super-Earth with measured radius. *Astron. Astrophys.* 506, 287–302.
- Léger, A., et al., 2011. The extreme physical properties of the CoRoT-7b super-Earth. *Icarus* 213, 1–11.
- Leshner, C.E., 2010. Self-diffusion in silicate melts: theory, observations and applications to magmatic systems. *Rev. Mineral. Geochem.* 72, 269–309.
- Leshner, C.E., Hervig, R.L., Tinker, D., 1996. Self diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 405–413.
- Liebske, C., Schmickler, B., Terasaki, H., Poe, B.T., Suzuki, A., Funakoshi, K.-I., Ando, R., Rubie, D.C., 2005. Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa: implications for magma ocean viscosities. *Earth Planet. Sci. Lett.* 240, 589–604.
- Limoge, Y., 1990. In: Laskar (Ed.), *Diffusion in Amorphous Materials*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp. 601–624.
- Lowry, R.K., Henderson, P., 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 melt structure. *Contrib. Mineral. Petrol.* 80, 254–261.
- Malfait, W.J., Seifert, R., Petitgirard, S., Mezouar, M., 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 Planet. Sci. Lett.* 393, 31–38.
- Marchi, S., Chapman, C.R., Fassett, C.I., Head, J.W., Botke, W.F., Strom, R.G., 2013. Global resurfacing of Mercury 4.0–4.1 billion years ago by heavy bombardment and volcanism. *Nature* 499, 59–61.
- Matsui, M., 1996. Molecular dynamics simulation of structures, bulk moduli, and volume thermal expansivities of silicate liquids in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Geophys. Res. Lett.* 23, 395–398.
- Micoulaut, M., Bauchy, M., Flores-Ruiz, H., 2015. Topological constraints, rigidity transitions and anomalies in molecular networks. *Molecular dynamics simulations of disordered materials: from network glasses to phase-change memory alloys*. Springer Ser. Mater. Sci. 215, 275–311.
- Miller, G.H., Stolper, E.M., Ahrens, T.J., 1991. The equation of state of molten komatiite 1. Shock wave compression to 36 GPa. *J. Geophys. Res.* 96, 11,831–11,848.
- Ming, et al., 2008. Geochemical properties of rocks and soils in Gusev crater, Mars: results of the Alpha Particle X-Ray Spectrometer from Cumberland Ridge to Home Plate. *J. Geophys. Res.* 113 (E12S39-1-28).
- Monteux, J., Andraut, D., Samuel, H., 2016. On the cooling of a deep terrestrial magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 448, 140–149.
- Mori, S., Ohtani, E., Suzuki, A., 2000. Viscosity of albite melt to 7 GPa at 2000 K. *Earth Planet. Sci. Lett.* 175, 87–92.
- Mountjoy, G., Al-Hasni, B.M., Storey, C., 2011. Structural organization in oxide glasses from molecular dynamics modelling. *J. Non-Crystal Solids* 357, 2522–2529.
- Murase, T., McBirney, A.R., 1970. Viscosity of lunar lavas. *Science* 167, 1491–1493.
- Mysen, B.O., Richet, P., 2005. *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*. Elsevier, Amsterdam.
- Naif, S., Key, K., Constable, S., Evans, R.L., 2013. Melt-rich channel observed at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Nature* 495, 356–359.
- Nelson, S.A., Carmichael, I.S.E., 1979. Partial molar volumes of oxide components in silicate liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 71, 117–124.
- Ni, H., Keppler, H., Manthilake, M.A.G.M., Katsura, T., 2011. Electrical conductivity of dry and hydrous NaAlSi₃O₈ glasses and liquids at high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* 162, 501–513.
- Ni, H., Hui, H., Steinle-Neumann, G., 2015. Transport properties of silicate melts. *Rev. Geophys.* 53, 715–744.
- Nittler, L.R., et al., 2011. The major-element composition of Mercury's surface from MESSENGER X-ray spectrometry. *Science* 333, 1847–1850.
- Nixon, P.H., Boyd, F.R., 1973. Petrogenesis of the granular and sheared ultramafic nodule suite. In: Nixon, P.H. (Ed.), *Kimberlites*. Lesotho National Development, Maseru, pp. 48–56.
- O'Dwyer Brown, L., 2012. *Viscosities of Silicate Liquids at High Pressures*. UC Davis (PhD thesis, UMI Number: 3511703).
- O'Dwyer Brown, L., Leshner, C.E., Wang, Y., 2006. Viscosity of komatiite liquid at high pressure and temperature. In: AGU Fall Meeting, Abstract #MR32A-02.
- O'Dwyer Brown, L., Leshner, C.E., Terasaki, H.G., Yamada, A., Sakamaki, T., Shibazaki, Y., Ohtani, E., 2009. Pressure dependence of komatiite liquid viscosity and implications for magma ocean rheology. In: AGU Fall Meeting, Abstract #MR31C-07.
- Ould-Kaddour, F., Levesque, D., 2000. Molecular-dynamics investigation of tracer diffusion in a simple liquid: test of the Stokes-Einstein law. *Phys. Rev. E* 63 011205-1-9.
- Peplowski, P.N., et al., 2015. Geochemical terranes of Mercury's northern hemisphere as revealed by MESSENGER neutron measurements. *Icarus* 253, 346–363.
- Plimpton, S., 1995. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* 117, 1–19.
- Poe, B.T., McMillan, P.F., Rubie, D.C., Chakraborty, S., Yarger, J., Diefenbacher, J., 1997. Silicon and oxygen self-diffusivities in silicate liquids measured to 15 gigapascals and 2800 Kelvin. *Science* 276, 1245–1248.
- Pommier, A., Gaillard, F., Pichavant, M., 2010. Time-dependent changes of the electrical conductivity of basaltic melts with redox state. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1653–1671.
- Pommier, A., Leinenweber, K., Kohlstedt, D.L., Qi, C., Garner, E.J., Mackwell, S.J., Tyburczy, J.A., 2015a. Experimental constraints on the electrical anisotropy of the lithosphere-asthenosphere system. *Nature* 522, 201–206.
- Pommier, A., Leinenweber, K., Tasaka, M., 2015b. Experimental investigation of the electrical behavior of olivine during partial melting under pressure and application to the lunar mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 425, 242–255.
- Queiroz, D., Bouchy, F., Moutou, C., 2009. The CoRoT-7 planetary system: two orbiting super-Earths. *Astron. Astrophys.* 506, 303–319.
- Rai, C.S., Manghnani, M.H., 1978. Electrical conductivity of ultramafic rocks to 1820 Kelvin. *Phys. Earth Planet. Inter.* 17, 6–13.
- Rai, N., Perrillat, J.-Ph., Mezouar, M., Colin, A., Petitgirard, S., van Westrenen, W., 2018. In-situ Viscometry of Primitive Lunar Magmas at High Pressure and High Temperature. (private communication before publication).
- Reid, J.E., Poe, B.T., Rubie, D.C., Zotov, N., Wiedenbeck, M., 2001. The self-diffusion of silicon and oxygen in diopside (CaMgSi₂O₆) liquid up to 15 GPa. *Chem. Geol.* 174, 77–86.
- Reid, J.E., Suzuki, A., Funakoshi, K.-I., Terasaki, H., Poe, B.T., Rubie, D.C., Ohtani, E., 2003. The viscosity of CaMgSi₂O₆ liquid at pressures up to 13 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* 139, 45–54.
- Reynolds, J.R., Langmuir, C.H., 1997. Petrological systematics of the Mid-Atlantic Ridge south of Kane: implications for ocean crust formation. *J. Geophys. Res.* 102, 14915–14946.
- Richet, P., 1984. Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 471–483.
- Rivers, M.L., Carmichael, I.S.E., 1987. Ultrasonic studies of silicate melts. *J. Geophys. Res.* 92, 9247–9270.
- Robin-Popieul, C.C.M., Arndt, N.T., Chauvel, C., Byerly, G.R., Sobolev, A.V., Wilson, A., 2012. A new model for Barberton komatiites: deep crystal melting with high melt retention. *J. Petrol.* 53, 2191–2229.
- Rubie, D.C., Ross, I.I.C.R., Carroll, M.R., Elphick, S.C., 1993. Oxygen self-diffusion in Na₂Si₂O₇ liquid up to 10 GPa and estimation of high-pressure melt viscosities. *Am. Mineral.* 78, 574–582.
- Russell, J.K., Giordano, D., Dingwell, D.B., 2003. High-temperature limits on viscosity of non-Arrhenian silicate melts. *Am. Mineral.* 88, 1390–1394.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Suzuki, A., Katayama, Y., Zhao, D., 2010a. Density of high-Ti basalt magma at high pressure and origin of heterogeneities in the lunar mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 299, 285–289.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Suzuki, A., Katayama, Y., 2010b. Density of dry peridotite magma at high pressure using an X-ray absorption method. *Am. Mineral.* 95, 144–147.
- Sakamaki, T., Suzuki, A., Ohtani, E., Terasaki, H., Urakawa, S., Katayama, Y., Funakoshi, K.-I., Wang, Y., Herlund, J.W., Ballmer, M.D., 2013. Ponded melt at the boundary between the lithosphere and the asthenosphere. *Nat. Geosci.* 6, 1041–1044.
- Samuel, B., Leconte, J., Rouan, D., Forget, F., Léger, A., Schneider, J., 2014. Constraining physics of very hot super-Earths with the James Webb Telescope. The case of CoRoT 7-b. *Astron. Astrophys.* 563, A103 (1–12).
- Sanloup, C., 2016. Density of magmas at depth. *Chem. Geol.* 429, 51–59.
- Schilling, F.R., Partzsch, G.M., Brasse, H., Schwab, G., 1997. Partial melting below the magmatic arc in the central Andes deduced from geoelectromagnetic field experiments and laboratory data. *Phys. Earth Planet. Inter.* 103, 17–31.
- Secco, R.A., Manghnani, M.H., Liu, T.-C., 1991. The bulk modulus-attenuation-viscosity systematics of diopside-anorthite melts. *Geophys. Res. Lett.* 18, 93–96.
- Sehlike, A., Whittington, A.G., 2015. Rheology of lava flows on Mercury: an analog experimental study. *J. Geophys. Res. Planets* 120, 1924–1955.
- Sehlike, A., Whittington, A.G., 2016. The viscosity of planetary tholeiitic melts: a configurational entropy model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 191, 277–299.
- Shimizu, N., Kushiro, I., 1984. Diffusivity of oxygen in jadeite and diopside melts at high pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1295–1303.
- Shimizu, N., Kushiro, I., 1991. The mobility of Mg, Ca, and Si in diopside-jadeite liquids at high pressures. *Adv. Phys. Geochem.* 9, 192–212.
- Smith, J.V., Agee, C.B., 1997. Compressibility of molten “green glass” and crystal-liquid density crossovers in low-Ti lunar magma. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2139–2145.
- Smith, W., Forester, T., 1996. DL_Poly_2.0: a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *J. Mol. Graph.* 14, 136–141.
- Smrekar, S.E., et al., 2010. Recent hotspot volcanism on Venus from VIRTIS emissivity data. *Science* 328, 605–608.
- Spera, F.J., Ghiorso, M.S., Nevins, D., 2011. Structure, thermodynamics and transport properties of liquid MgSiO₃: comparison of molecular models and laboratory results. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1272–1296.
- Stockstill-Cahill, K.R., McCoy, T.J., Nittler, L.R., Weider, S.Z., Hauck, I.I.S.A., 2012. Magnesium-rich crustal compositions on Mercury: implications for magmatism from petrologic modeling. *J. Geophys. Res.* 117 (E00L15-1-13).
- Suzuki, A., Ohtani, E., 2003. Density of peridotite melts at high pressure. *Phys. Chem. Miner.* 30, 449–456.
- Suzuki, A., Ohtani, E., Kato, T., 1995. Flotation of diamond in mantle melt at high pressure. *Science* 269, 216–218.
- Suzuki, A., Ohtani, E., Funakoshi, K., Terasaki, H., Kubo, T., 2002. Viscosity of albite melt at high pressure and high temperature. *Phys. Chem. Miner.* 29, 159–165.
- Suzuki, A., Ohtani, E., Terasaki, H., Funakoshi, K.-I., 2005. Viscosity of silicate melts in CaMgSi₂O₆-NaAlSi₃O₈ system at high pressure. *Phys. Chem. Miner.* 32, 140–145.
- Suzuki, A., Ohtani, E., Terasaki, H., Nishida, K., Hayashi, H., Sakamaki, T., Shibazaki, Y., Kikegawa, T., 2011. Pressure and temperature dependence of the viscosity of a NaAlSi₃O₈ melt. *Phys. Chem. Miner.* 38, 59–64.
- Taniguchi, H., 1992. Entropy dependence of viscosity and the glass-transition temperature of melts in the system diopside-anorthite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 109, 295–303.
- Thomas, C.W., Asimow, P.D., 2013a. Preheated shock experiments in the molten CaAl₂Si₂O₆-CaFeSi₂O₆-CaMgSi₂O₆ ternary: a test for linear mixing of liquid volumes at high pressure and temperature. *J. Geophys. Res.* 118, 3354–3365.
- Thomas, C.W., Asimow, P.D., 2013b. Direct shock compression experiments on premolten

- forsterite and progress toward a consistent high-pressure equation of state for CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO liquids. *J. Geophys. Res.* 118, 5738–5752.
- Tinker, D., Leshner, C.E., 2001. Self diffusion of Si and O in dacitic liquid at high pressures. *Am. Mineral.* 86, 1–13.
- Tinker, D., Leshner, C.E., Hutcheon, I.D., 2003. Self-diffusion of Si and O in diopside-anorthite melt at high pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 133–142.
- Treiman, A.H., 2007. Geochemistry of Venus' surface: current limitations as future opportunities. *Geophys. Monogr. Ser.* 176, 7–22.
- Tyburczy, J.A., Waff, H.S., 1983. Electrical conductivity of molten basalt and andesite to 25 kilobars pressure: geophysical significance and implications for charge transport and melt structure. *J. Geophys. Res.* 88, 2413–2430.
- Tyburczy, J.A., Waff, H.S., 1985. High pressure electrical conductivity in naturally occurring silicate liquids. *Geophys. Monogr. Series* 31, 78–87.
- Uhlmann, D.R., Cukierman, M., Scherer, G., Hopper, R.W., 1973. Viscous flow, crystallization behavior and thermal history of orange soil material. *EOS Trans. Am. Geophys. Union* 54, 617–618.
- Uhlmann, D.R., Klein, L., Kritchevsky, G., Hopper, R.W., 1974. The formation of lunar glasses. In: *Proc. Lunar Sci. Conf. 5th*, vol. 3. pp. 2317–2331.
- Utada, H., Baba, K., 2014. Estimating the electrical conductivity of the melt phase of a partially molten asthenosphere from seafloor magnetotelluric sounding data. *Phys. Earth Planet. Inter.* 227, 41–47.
- van Kan Parker, M., Agee, C.B., Duncan, M.S., van Westrenen, W., 2011. Compressibility of molten Apollo 17 orange glass and implications for density crossovers in the lunar mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1161–1172.
- van Kan Parker, M., Sanloup, C., Sator, N., Guillot, B., Tronche, E.J., Perrillat, J.P., Mezouar, M., Rai, N., van Westrenen, W., 2012. Neutral buoyancy of titanium-rich melts in the deep lunar interior. *Nat. Geosci.* 5, 186–189.
- Vander Kaaden, K.E., McCubbin, F.M., 2015. Exotic crust formation on Mercury: consequences of a shallow, FeO-poor mantle. *J. Geophys. Res. Planets* 120, 195–209.
- Vander Kaaden, K.E., Agee, C.B., McCubbin, F.M., 2015. Density and compressibility of the molten lunar picritic glasses: implications for the roles of Ti and Fe in the structures of silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 149, 1–20.
- Vander Kaaden, K.E., McCubbin, F.M., Nittler, L.R., Peplowski, P.N., Weider, S.Z., Frank, E.A., McCoy, T.J., 2017. Geochemistry, mineralogy, and petrology of boninitic and komatiitic rocks on the mercurian surface: insights into the mercurian mantle. *Icarus* 285, 155–168.
- Vaucher, J., Baratoux, D., Toplis, M.J., Pinet, P., Mangold, N., Kurita, K., 2009. The morphologies of volcanic landforms at Central Elysium Planitia: evidence for recent and fluid lavas on Mars. *Icarus* 200, 39–51.
- Vetere, F., Behrens, H., Schuessler, J.A., Holtz, F., Misiti, V., Borchers, L., 2008. Viscosity of andesite melts and its implication for magma mixing prior to Unzen 1991–1995 eruption. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175, 208–217.
- Vetere, F., et al., 2017. Experimental constraints on the rheology, eruption, and emplacement dynamics of analog lavas comparable to Mercury's northern volcanic plains. *J. Geophys. Res. Planets* 122, 1522–1538.
- Vuilleumier, R., Sator, N., Guillot, B., 2009. Computer modeling of natural silicate melts: what can we learn from ab initio simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6313–6339.
- Vuilleumier, R., Seitsonen, A., Sator, N., Guillot, B., 2014. Structure, equation of state and transport properties of molten calcium carbonate (CaCO₃) by atomistic simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 141, 547–566.
- Wang, Y., et al., 2014. Atomistic insight into viscosity and density of silicate melts under pressure. *Nat. Commun.* 1–10. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4241>.
- Watson, E.B., 1979. Calcium diffusion in a simple silicate melt to 30 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 313–322.
- Webb, S.L., Dingwell, D.B., 1994. Compressibility of titanosilicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 118, 157–168.
- Weider, S.Z., et al., 2012. Chemical heterogeneity on Mercury's surface revealed by the MESSENGER X-ray spectrometer. *J. Geophys. Res.* 117 (E00L05-1-15).
- Weider, S.Z., et al., 2015. Evidence for geochemical terranes on Mercury: global mapping of major elements with MESSENGER's X-ray spectrometer. *Earth Planet. Sci. Lett.* 416, 109–120.
- Winn, J.N., et al., 2011. A super-Earth transiting a naked-eye star. *Astrophys. J.* 737, L18.
- Wolf, A.S., Asimow, P.D., Stevenson, D.J., 2015. Coordinated hard sphere mixture (CHaSM): a simplified model for oxide and silicate melts at mantle pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 163, 40–58.
- Zhang, Y., Ni, H., Chen, Y., 2010. Diffusion data in silicate melts. *Rev. Mineral. Geochem.* 72, 311–408.
- Zheng, Q.J., Mauro, J.C., Ellison, A.J., Potuzak, M., Yue, Y.Z., 2011. Universality of the high-temperature viscosity limit of silicate liquids. *Phys. Rev. B* 83 212202-1-4.
- Zwanzig, R., 1965. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 16, 67–102.

Les carbonates fondus

Sommaire

1	Propriétés thermodynamiques et structure microscopique	69
1.1	Densité et équation d'état	69
1.2	Structure microscopique	71
1.3	Tension de surface	72
2	Propriétés de transport	74
2.1	Coefficients de diffusion	74
2.2	Conductivité électrique	74
2.3	Viscosité	77
3	Le système $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$	79

Ce chapitre est consacré aux propriétés des carbonates fondus déterminées à l'aide du champ de force présenté à la section 3.2 du chapitre B. Dans un premier temps, ce champ de force décrivait uniquement le carbonate de calcium (CaCO_3) [Vuilleumier 2014b]. Dans le cadre de la thèse d'Elsa Desmaelle, il a ensuite été amélioré et étendu à l'étude des compositions alcalines pures et mélangées du système $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ [Desmaele 2019a]. Les contributions des carbonates alcalino-terreux, CaCO_3 et MgCO_3 , ont enfin été ajoutées de manière à couvrir toutes les compositions du système $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ [Desmaele 2019b].

Aux sections 1 et 2, nous discutons des propriétés thermodynamiques, structurales et de transport, principalement illustrées par celles des carbonates alcalins pour faciliter la lecture, avant d'aborder les propriétés de compositions plus larges incluant les alcalino-terreux, Ca et Mg, à la section 3, qui présente l'article [Desmaele 2019b]. Nous verrons que les carbonates étant des liquides ioniques et peu structurés leurs comportements en pression (et en température) sont plus simples que ceux des silicates fondus décrits au chapitre C. Nos résultats sont comparés aux données expérimentales, nombreuses pour les carbonates alcalins à pression atmosphérique, mais très rares (voire inexistantes) dans les conditions du manteau terrestre, notamment pour les carbonates alcalino-terreux. En couvrant un large domaine de conditions thermodynamiques, difficilement accessibles aux dispositifs expérimentaux, nous montrons dans ce chapitre que notre modèle est fiable pour décrire les propriétés des carbonates fondus, complétant ainsi les données expérimentales existantes en pression et offrant un même cadre théorique pour étudier les relations entre grandeurs physiques, en particulier les coefficients de transport.

1 Propriétés thermodynamiques et structure microscopique

1.1 Densité et équation d'état

Expérimentalement, les densités des carbonates fondus alcalins sont très bien connues à pression atmosphérique, mais présentent des écarts de l'ordre de 5 % selon les études. Ces données ont d'ailleurs été utilisées pour calibrer notre champ de force (voir la section 3.2 du chapitre B). Les densités en pression, et en particulier celles des carbonates calco-magnésiens sont difficiles à mesurer et une seule étude, peu fiable

d'après [Liu 2003], a permis d'estimer directement¹ les densités de K_2CO_3 et du mélange $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ à 4 GPa [Dobson 1996].

A l'aide de notre champ de force, nous avons calculé la densité en fonction de la pression de chaque pôle pur du système $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ et de plusieurs mélanges, certains d'intérêt géophysique comme la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et la natrocarbonatite $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ (en proportion molaire 0,55 : 0,09 : 0,36), typique de la composition de l'unique lave carbonatée émise aujourd'hui sur Terre, par le volcan Ol Doinyo Lengai en Tanzanie.

Pour chacune de ces compositions, les points thermodynamiques calculés par MD sont très bien interpolés par l'équation d'état (A.1) de Birch-Murnaghan [Desmaele 2019a, Desmaele 2019b]. La figure D.1 présente les équations d'état des trois pôles purs alcalins. Les domaines de validité en pression et température dépendent de la composition chimique et s'étendent typiquement de 0 à 15 GPa et de la température de fusion (~ 1100 K à pression ambiante pour les alcalins) à 2000 K. Remarquons que ces équations d'état sont compatibles, voire très proches, des quelques points thermodynamiques en pression que nous avons calculés par simulation AIMD, bien que la pression calculée par AIMD soit systématiquement supérieure à celle estimée par MD, parfois d'environ 1 GPa. L'accord entre notre équation d'état pour CaCO_3 et celle déterminée à 1500 K par [Zhang 2015]² par simulation AIMD est également remarquable comme le montre l'encart de la figure 3 de [Desmaele 2019b] (page 80).

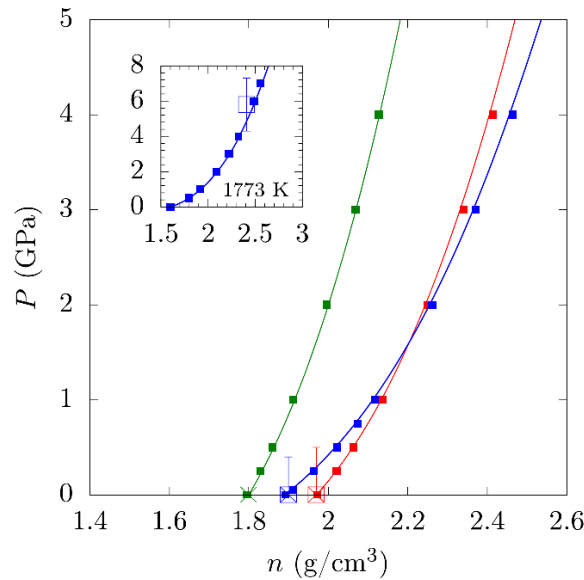


FIGURE D.1 – Équation d'état de Birch-Murnaghan de Li_2CO_3 (vert), Na_2CO_3 (rouge) et K_2CO_3 (bleu) à leurs températures de fusion (à 1 bar) : 1100 K, 1140 K et 1190 K respectivement. Les courbes sont ajustées sur les densités calculées par simulation MD (carrés pleins) et comparées aux points de simulation AIMD (carrés vides avec une barre d'erreur) et aux mesures expérimentales de [Liu 2003] (croix à $P = 0$). Dans l'encart l'isotherme à 1773 K de K_2CO_3 est représentée avec le résultat de simulation AIMD à la même température et à la densité $n = 2,41 \text{ g.cm}^{-3}$ [Desmaele 2019a].

Les valeurs du module d'incompressibilité K_T à 1 bar sont en très bon accord avec celles mesurées dans les carbonates alcalins et améliorent les estimations des précédents champs de force [Desmaele 2019a, Desmaele 2019b] : K_T et la densité particulière diminuent avec le rayon cationique des atomes alcalins. Autrement dit plus l'ion est petit, plus le liquide est dense et moins il est compressible, comme dans un

1. Une méthode indirecte proposée par [Liu 2003], basée sur la connaissance de la courbe de fusion, a livré quelques estimations pour K_2CO_3 et CaCO_3 .

2. Notons que ces auteurs utilisent l'approximation LDA pour le calcul de la fonctionnelle d'échange-corrélation, alors que nous avons choisi GGA (voir la section 2.1 du chapitre A).

fluide de sphères dures. En revanche, K_T a pratiquement la même valeur dans MgCO_3 et CaCO_3 , suggérant que le comportement des carbonates calco-magnésiens est dominé par les répulsions coulombiennes des cations divalents. La dérivée de K_T avec la pression, K'_T , ne dépend, elle, presque pas de la composition chimique. Remarquons que les carbonates sont plus compressibles ($K_T \simeq 4\text{--}12$ GPa à 1623 K) que les silicates ($K_T \simeq 17\text{--}25$ GPa d'après [Ai 2008]). Pour comparaison $K_T \simeq 2,2$ GPa pour l'eau à l'ambiante.

Nous avons également vérifié que les lois de mélange idéal, proposées par [Liu 2003] pour déterminer la densité (et la compressibilité) d'un mélange à partir des densités (des compressibilités) des pôles purs, étaient parfaitement valides sur une large gamme de pression, en particulier lorsque les cations ont la même valence (comme pour la dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [Desmaele 2019a, Desmaele 2019b]. Les équations d'état des pôles purs permettent ainsi d'estimer les densités de l'ensemble des compositions du système $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$.

1.2 Structure microscopique

Peu de données de diffraction X ou de neutrons ont été publiées pour les carbonates alcalins (voir par exemple [Kohara 1998, Hudspeth 2018]) et une seule pour les carbonates calco-magnésiens [Kono 2014] à notre connaissance.

Contrairement aux entités SiO_4 des liquides silicatés, les ions carbonates ne peuvent pas partager de liaison covalente, les carbonates fondus sont donc complètement dépolymérisés. Ainsi, parmi les compositions qui nous intéressent seul le mélange $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$ est susceptible de former un verre [Jones 2013], ce qui a des conséquences importantes sur l'étude expérimentale en pression des carbonates fondus, nous y reviendrons.

Nos simulations AIMD du CaCO_3 liquide [Vuilleumier 2014b] ont montré³ que l'ion carbonate CO_3 conserve une géométrie plane et une longueur de liaison C-O ($\sim 1,29$ Å) observées par diffraction X dans les carbonates alcalins cristallins [Antao 2010] et dans les carbonates fondus [Hudspeth 2018].

Comme attendu dans un fluide ionique, les fonctions de distribution de paires cation-anion (soit X-C, où C est le carbone de l'ion carbonate et X= Li, Na, K, Ca ou Mg) et anion-anion (soit C-C) sont presque en opposition de phase (voir la figure D.2), mais la structure du fluide est légèrement perturbée par la forme particulière de l'ion carbonate et, pour les carbonates alcalins, par la dissymétrie de charge cation-anion. Dans les carbonates alcalins, le premier pic X-C présente en effet un épaulement, plus marqué pour Na et K que pour Li (voir la figure D.2), reflétant les contributions de deux conformations de l'ion carbonate autour du cation. Les petits cations se plaçant préférentiellement à l'apex du CO_3^{2-} alors que les gros cations favorisent une position plus intermédiaire entre deux oxygènes. Pour toutes les paires X-C, X-X et C-C, les distances des premiers pics augmentent avec le rayon ionique du cation, en particulier pour les alcalins. Les cations Mg et Ca ayant la même charge (en valeur absolue) que l'anion CO_3^{2-} , la structure des carbonates alcalino-terreux est plus marquée que celle des carbonates alcalins : les pics des $g(r)$ sont en effet plus étroits, en particulier pour X-C, dans les premiers que dans les seconds (voir la figure 4 de [Desmaele 2019b]).

Il est intéressant de noter que les $g(r)$ pour les paires X-X, X-C et X-O sont presque identiques dans un carbonate pur ou dans un mélange, suggérant une sorte de règle de mélange idéal pour les fonctions de distribution de paires dans les carbonates. Ce résultat est illustré par la figure 4 de [Desmaele 2019b] (en remarquant que les conditions thermodynamiques ne sont pas les mêmes pour MgCO_3 , CaCO_3 et la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Dans les conditions thermodynamiques étudiées, les $g(r)$ dépendent très peu de la température et sont légèrement décalées vers les plus faibles distances lorsque la pression augmente et que le fluide devient plus dense. Aucun réarrangement structural important n'est mis en évidence sous l'effet d'une augmentation de la pression, ce qui devrait se traduire par une faible variation des coefficients de transport. Comme nous le

3. Plus surprenant, au cours d'une simulation AIMD de la dolomite fondue, un ion carbonate CO_3^{2-} s'est dissocié en $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$, pendant une durée d'au moins une dizaine de picosecondes, durant laquelle la molécule de CO_2 a formé à plusieurs reprises un ion pyrocarbonate, $\text{C}_2\text{CO}_5^{2-}$ avec un ion carbonate. La formation spontanée de cet anion a bien été observée lors de la solubilisation de CO_2 dans un carbonate, par spectroscopie Raman [Zhang 2013] et dans une simulations AIMD d'un basalte fondu contenant du CO_2 [Vuilleumier 2015]. C'est la première fois que l'ion pyrocarbonate est mis en évidence dans un carbonate pur, probablement à cause de l'état métastable de la dolomite que nous avons simulée.

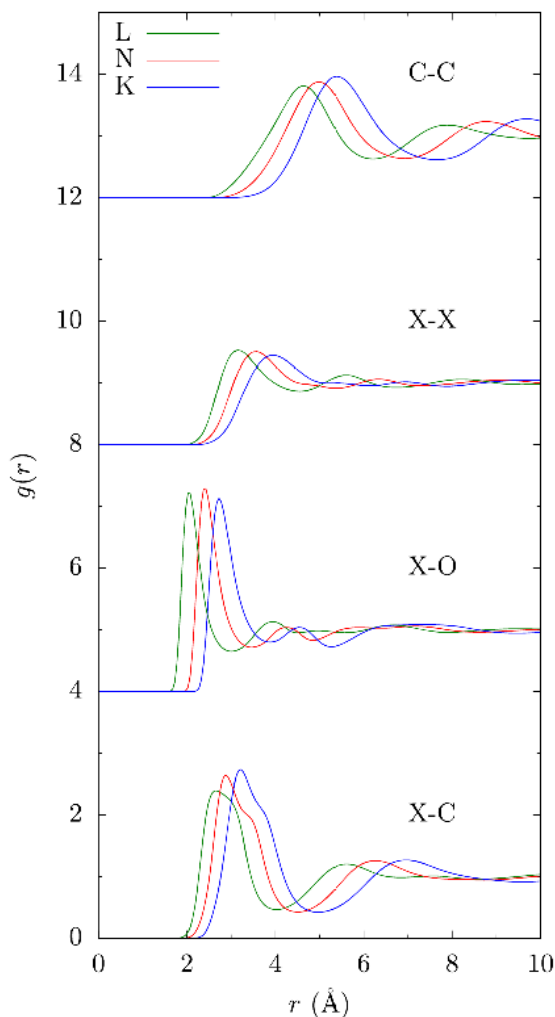


FIGURE D.2 – Fonctions de distribution de paires C-C, X-X, X-O et X-C, où C et O sont les atomes de carbone et d'oxygène de l'ion CO_3 et $X = \text{Li}, \text{Na}$ ou K dans Li_2CO_3 (L), Na_2CO_3 (N) et K_2CO_3 (K) à 1 bar et 1100 K (pour une meilleure visibilité ces différentes $g(r)$ ont été translatées verticalement) [Desmaele 2019a].

verrons à la section 2, l'absence de polymérisation des carbonates fondus explique leur haute conductivité électrique et leur faible viscosité, comparées à celles des liquides silicatés.

1.3 Tension de surface

La tension de surface γ des carbonates alcalins fondus en contact avec l'air à pression atmosphérique, a été mesurée pour diverses compositions à pression atmosphérique [Janz 1988, Liu 2003, Kojima 2009]. À notre connaissance, l'évolution avec la pression de la tension de surface des liquides carbonatés n'a pas été étudiée, alors qu'elle intervient, par exemple, pour décrire la formation de bulles de gaz dans un magma.

À pression atmosphérique, la décroissance linéaire de la tension de surface avec la température, mesurée expérimentalement, est bien décrite par nos simulations, ainsi que la diminution de γ avec la taille des cations, comme le montre la figure D.3. En effet, la tension de surface diminue lorsque la différence de taille entre le cation et l'ion carbonate diminue [González-Melchor 2005] (voir les distances moyennes entre atomes sur les fonctions $g(r)$ de la figure D.2). En revanche, quelle que soit la composition étudiée, les valeurs de la tension de surface à pression atmosphérique sont supérieures (d'environ 15 %) aux valeurs expérimentales de [Kojima 2009]. Cet écart systématique, habituel dans les simulations numériques des liquides ioniques [Salanne 2007], pourrait avoir plusieurs explications que nous avons testées, sans que la valeur calculée

diminue significativement : taille du système, rayon de coupure du potentiel de van der Waals et paramètres de la sommation d'Ewald qui traite les interactions coulombiennes.

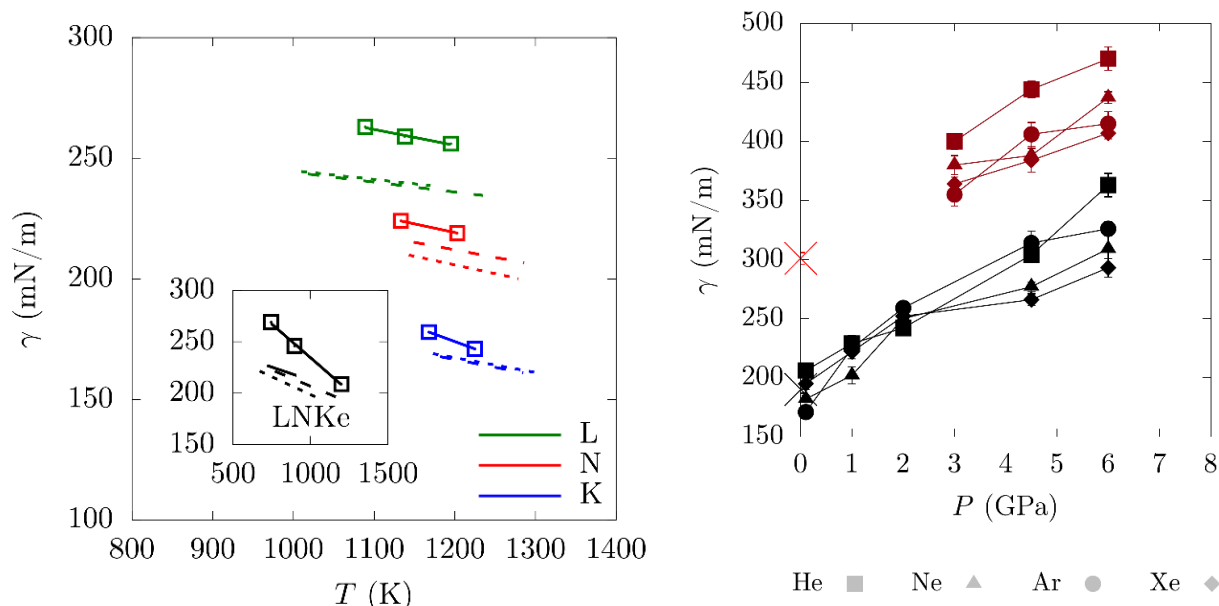


FIGURE D.3 – À gauche : Tension de surface γ de Li_2CO_3 (L), Na_2CO_3 (N) et K_2CO_3 (K) à 1 bar en fonction de la température calculée en MD (carrés vides) et mesurée expérimentalement (tirets [Kojima 2009] et pointillés [Janz 1988]). Dans l'encart, pour le mélange ternaire eutectique Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 avec des données expérimentales (tirets [Kojima 2009] et pointillés [Ward 1965]) [Desmaele 2019a]. À droite : Tension de surface γ entre un fluide de gaz rare et i) une natrocarbonatite (noir) à 1600 K et ii) une dolomite (marron) à 1673 K, en fonction de la pression (incertitude estimée sur γ de $\sim 5\%$). Les tensions de surface de la natrocarbonatite à 1600 K (croix noire, $190 \pm 3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) et de la dolomite à 1623 K (croix marron, $301 \pm 5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) calculées à l'interface avec le vide sont également représentées [Desmaele 2020].

Pour décrire le comportement en pression de la tension de surface nous avons choisi deux compositions d'intérêt en géochimie [Desmaele 2020] : la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et la natrocarbonatite d'O1 Doinyo Lengai. Ces liquides carbonatés sont mis en contact avec un gaz rare (He, Ne, Ar ou Xe) transmetteur de pression⁴. Comme on le voit sur la figure D.3, la tension de surface augmente avec la pression sans effet systématique dépendant de la nature du gaz rare. Avec la pression, la dissolution du gaz dans le liquide pourrait pourtant diminuer la cohésion et la tension de surface, comme on l'observe en général et en particulier dans le cas d'un liquide silicaté en contact avec de l'eau (voir la section 3.1 du chapitre E). La teneur en cations alcalino-terreux tend à augmenter la tension de surface comme le montre la tension superficielle de la dolomite supérieure de $\sim 50\%$ à celle de la natrocarbonatite.

4. Cette expérience numérique nous a également permis d'estimer la solubilité des gaz rares dans ces carbonates fondus (voir section 2.2 du chapitre E).

2 Propriétés de transport

Pour les trois coefficients de transport évalués, les coefficients de diffusion D_s de l'espèce chimique s , la conductivité électrique σ et la viscosité η , calculés à l'aide des expressions (A.2-A.4), les résultats de nos simulations peuvent être interpolés par des lois d'activation arrhénienne, comme c'est habituellement le cas pour les sels fondus :

$$D_s(P, T) = D_s^0 e^{-\frac{1}{RT}(E_a^{D_s} + PV_a^{D_s})}, \quad (\text{D.1})$$

$$\sigma(P, T) = \sigma^0 e^{-\frac{1}{RT}(E_a^\sigma + PV_a^\sigma)}, \quad (\text{D.2})$$

$$\eta(P, T) = \eta^0 e^{-\frac{1}{RT}(E_a^\eta + PV_a^\eta)}, \quad (\text{D.3})$$

où E_a^X et V_a^X sont l'énergie et le volume d'activation associés à la grandeur $X = D_s, \sigma$ et η . Les paramètres X^0 , E_a^X et V_a^X ont été déterminés en ajustant nos données de MD.

Comme pour les silicates, nous présentons brièvement les comportements en température et pression de ces trois coefficients de transport, ainsi que les relations phénoménologiques qui peuvent les relier, en particulier l'approximation de Nernst-Einstein (section 2.2) et la relation de Stokes-Einstein (section 2.3).

2.1 Coefficients de diffusion

Très peu d'études expérimentales ont été consacrées aux coefficients de diffusion des carbonates fondus et elles concernent uniquement des compositions alcalines à pression atmosphérique [Spedding 1965, Spedding 1966, Mills 1966]. Il n'existe aucune mesure dans les carbonates calco-magnésiens.

À pression atmosphérique, l'accord entre ces données expérimentales et nos calculs de MD sont satisfaisants pour D_{Na} et D_{K} (il n'existe pas de mesure de D_{Li}), mais les valeurs expérimentales de D_{CO_3} sont systématiquement supérieures (d'un facteur 1,5–3) à celles estimées par nos simulations MD et AIMD⁵ (voir la figure 5 de [Desmaele 2019a], qui n'est pas reproduite dans ce mémoire). Comme attendu, le coefficient de diffusion estimé dans un carbonate pur diminue avec le rayon ionique. Les énergies d'activation des cations sont très proches entre alcalins d'une part (~ 35 kJ.mol⁻¹) et entre alcalinos-terreux d'autre part (~ 55 kJ.mol⁻¹), suggérant que les mêmes processus de diffusion sont à l'œuvre dans un même type de sel fondu. Dans les carbonates calco-magnésiens les énergies d'activation sont plus élevées, peut-être à cause d'une plus forte cohésion électrostatique. De plus, dans une composition donnée, les énergies d'activation des cations et de l'ion carbonate sont presque égales.

Avec la pression, les coefficients de diffusion calculés par MD diminuent fortement (voir la figure 7 de [Desmaele 2019b], page 80). À notre connaissance, il n'existe pas de mesures en pression auxquelles comparer nos résultats.

2.2 Conductivité électrique

Cette propriété fondamentale pour estimer la performance des piles à combustible a été mesurée à pression atmosphérique dans de nombreuses compositions [Janz 1988, Gaillard 2008, Kojima 2009, Lair 2012], et même en pression pour des compositions calco-magnésiennes [Sifré 2015].

Le comportement en loi d'activation d'Arrhénius à pression atmosphérique est en relativement bon accord avec les données expérimentales concernant les pôles purs alcalins [Kojima 2009], sauf pour Na_2CO_3 , comme le montre la figure D.4. En revanche, nos simulations reproduisent très bien les valeurs mesurées par [Gaillard 2008, Lair 2012], systématiquement plus faibles que celles de [Kojima 2009], quelle que soit la

5. Les coefficients de diffusion des ions des trois pôles purs alcalins estimés par nos simulations AIMD à pression atmosphérique sont en très bon accord avec ceux calculés par MD, ce qui apporte un argument supplémentaire à la fiabilité de notre champ de force [Desmaele 2019a]. Le léger écart constaté à haute pression (6 GPa) pourrait s'expliquer par une différence entre les pressions calculées par MD et par AIMD à une même densité (voir section 1.1).

composition, pure ou mélange, alcaline ou alcalino-terreuse (voir la figure D.4). Comme constaté expérimentalement, la conductivité électrique tend à diminuer avec la charge et la taille des ions. L'ajout de CaCO_3 ou de MgCO_3 à un carbonate alcalin le rend donc moins conducteur.

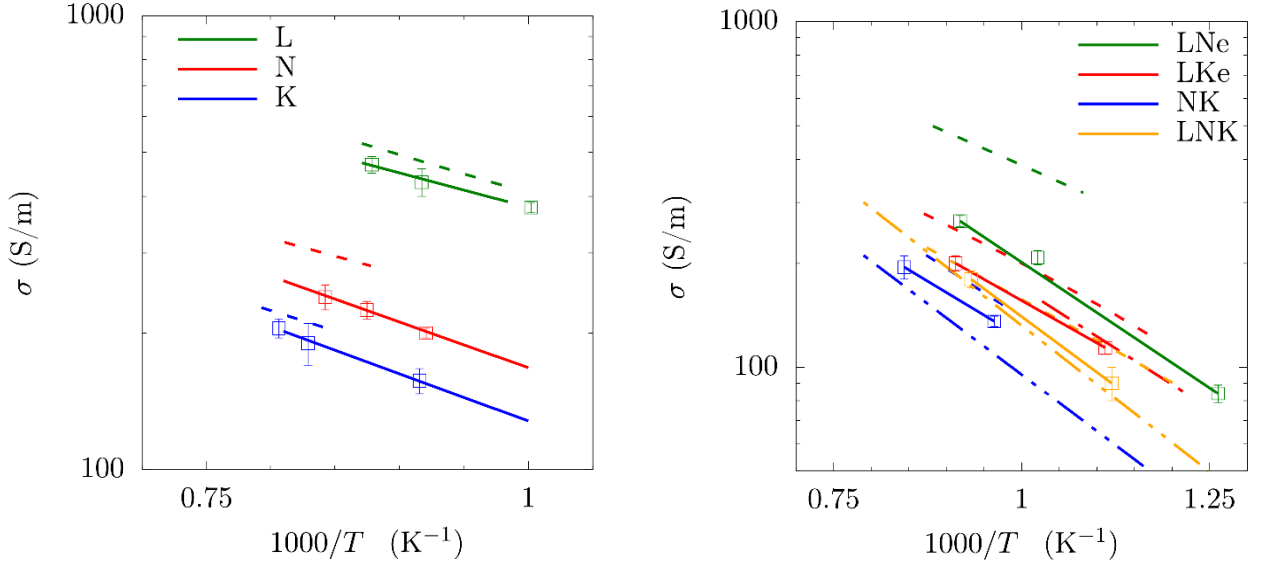


FIGURE D.4 – Conductivité électrique à 1 bar en fonction de la température pour différentes compositions de carbonate. À gauche : Li_2CO_3 (L), Na_2CO_3 (N) et K_2CO_3 (K). À droite : mélanges eutectiques Li_2CO_3 - Na_2CO_3 (56 :44 mol. %, LNe) et Li_2CO_3 - K_2CO_3 (62 :38 mol.%, LKe), mélanges équimolaires Na_2CO_3 - K_2CO_3 (NK) et Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 (LNK). Les résultats de MD (carrés et traits pleins) sont comparés à des données expérimentales de [Kojima 2009] (tirets), [Lair 2012] (longs tirets et points) et [Gaillard 2008] (longs tirets et double points) (d'après [Desmaele 2019a]).

À haute pression, nos évaluations sont en très bon accord avec les mesures réalisées (à 3 GPa) par [Sifré 2015] dans les carbonates calco-magnésiens, incluant des alcalins pour certaines compositions (voir la figure 9 de [Desmaele 2019b], page 80). Une seule composition, K_2CO_3 - MgCO_3 , présente toutefois un écart important (facteur ~ 2 -3), peut-être à cause de la forte dissymétrie entre un petit cation divalent et un gros cation monovalent ou bien d'un biais expérimental, ce mélange étant connu pour sa capacité à former un verre [Dobson 1996]. À notre connaissance aucune étude expérimentale n'a été menée pour décrire l'évolution de la conductivité avec la pression. D'après nos simulations, celle-ci diminue légèrement avec la pression (voir la figure 9 de [Desmaele 2019b], page 80).

L'approximation de Nernst-Einstein

Comme nous l'avons vu pour les silicates, à la section 2.2 du chapitre C, la conductivité électrique peut s'exprimer en fonction de σ_{NE} , évaluée dans l'approximation de Nernst-Einstein en négligeant les corrélations entre les ions :

$$\sigma = H\sigma_{\text{NE}} = \frac{H}{k_{\text{B}}TV} \sum_s N_s z_s^2 D_s = \frac{H}{k_{\text{B}}TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \sum_s z_s^2 \sum_{i=1}^{N_s} \left\langle \left(\vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \right)^2 \right\rangle ,$$

où N_s , z_s et D_s sont le nombre d'ions, la charge de conduction et le coefficient de diffusion de l'espèce chimique $s = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}$ et CO_3 . Dans la dernière égalité on a remplacé D_s par son expression (A.2), où $\vec{\Delta}_i^{(s)}(t) = \vec{r}_i^{(s)}(t) - \vec{r}_i^{(s)}(0)$ est le déplacement de l'ion i de l'espèce s entre les instants 0 et t . Les corrélations entre les ions sont donc prises en compte empiriquement par le facteur de Haven, H . Dans les silicates, nous avons vu que $H > 1$. Au contraire, dans les sels fondus en général $H \leq 1$, à cause des

anti-corrélations entre ions de même charge qui tendent à diminuer la conductivité. Les valeurs de H que nous avons déterminées pour plusieurs compositions de carbonates liquides sont effectivement inférieures (ou très légèrement supérieures) à 1, comme le montre le tableau D.1.

Composition	T(K)	P(GPa)	σ (S.m ⁻¹)	H	H_X	H_{CO_3}	H_{XCO_3}
Li ₂ CO ₃	1100	0	430	1,04	0,04	-0,32	0,32
	1500	4	470	1,06	0,08	-0,34	0,32
Na ₂ CO ₃	1140	0	224	0,99	-0,24	-0,25	0,48
	1500	4	154	0,80	-0,28	-0,31	0,39
K ₂ CO ₃	1200	0	196	0,94	-0,38	-0,14	0,46
	1500	4	97	0,73	-0,38	-0,24	0,35
MgCO ₃	1823	3	245	0,92	-0,14	-0,32	0,38
CaCO ₃	1773	1	220	0,81	-0,22	-0,35	0,38

TABLE D.1 – Conductivité électrique σ , facteur de Haven H et contributions H_X , H_{CO_3} et H_{XCO_3} , où $X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ ou Mg , pour les pôles purs à différentes conditions thermodynamiques T et P . On a donc $H = 1 + H_X + H_{\text{CO}_3} + H_{\text{XCO}_3}$ (les barres d'erreur sont de l'ordre de 10 %), d'après [Desmaele 2019a, Desmaele 2019b].

Ces valeurs proches de 1 pourraient suggérer que les corrélations entre les déplacements des ions sont faibles, voire négligeables. En décomposant le facteur H en la somme de différentes contributions, nous avons montré que la quasi-égalité entre σ et σ_{NE} résulte au contraire d'effets de compensation entre de fortes corrélations. Pour ce faire, exprimons la conductivité exacte σ , donnée par la formule de Green-Kubo (A.3), en distinguant les contributions des corrélations entre les mêmes espèces chimiques et celles entre espèces différentes :

$$\begin{aligned}
\sigma &= \frac{1}{k_{\text{B}}TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N z_i \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \right|^2 \right\rangle \\
&= \frac{1}{k_{\text{B}}TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_s z_s \sum_{i=1}^{N_s} \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \right|^2 \right\rangle \\
&= \frac{1}{k_{\text{B}}TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left\{ \sum_s \left(z_s \sum_{i=1}^{N_s} \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \right)^2 + \sum_s \sum_{s' \neq s} \left(z_s \sum_{i=1}^{N_s} \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \right) \left(z_{s'} \sum_{j=1}^{N_{s'}} \vec{\Delta}_j^{(s')}(t) \right) \right\} \right\rangle \\
&= \frac{1}{k_{\text{B}}TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\{ \underbrace{\sum_s z_s^2 \left[\sum_{i=1}^{N_s} \left\langle \left(\vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \right)^2 \right\rangle \right]}_{=\sigma_{\text{NE}}} + \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_s} \left\langle \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \vec{\Delta}_j^{(s)}(t) \right\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sum_s \sum_{s' \neq s} z_s z_{s'} \left(\sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_{s'}} \left\langle \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \vec{\Delta}_j^{(s')}(t) \right\rangle \right) \right\} .
\end{aligned}$$

En factorisant le second membre de l'équation par σ_{NE} , on trouve

$$\sigma = H \sigma_{\text{NE}} \quad \text{avec} \quad H = 1 + \sum_s H_s + \sum_s \sum_{s' \neq s} H_{ss'} ,$$

où

$$H_s = \frac{z_s^2}{\sum_s N_s z_s^2 D_s} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_s} \left\langle \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \vec{\Delta}_j^{(s)}(t) \right\rangle \quad (\text{D.4})$$

exprime les corrélations entre les déplacements des ions d'une même espèce chimique s et où

$$H_{ss'} = \frac{z_s z_{s'}}{\sum_s N_s z_s^2 D_s} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_{s'}} \left\langle \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \vec{\Delta}_j^{(s')}(t) \right\rangle \quad (\text{D.5})$$

exprime les corrélations entre les déplacements d'ions d'espèces différentes s et s' . En l'absence de telles corrélations, $H_s = H_{s'} = 0$ et donc $H = 1$. En revanche $H = 1$ n'implique pas que les hypothèses sous-jacentes à l'approximation de Nernst-Einstein sont correctes, bien au contraire.

La table D.1 présente les contributions H_X , où X désigne le cation, H_{CO_3} et H_{XCO_3} pour les cinq pôles purs. Les valeurs $H = 1 + H_X + H_{\text{CO}_3} + H_{\text{XCO}_3} \simeq 1$ résultent systématiquement de la compensation des contributions des corrélations entre cations (H_X), entre anions (H_{CO_3}) et croisées (H_{XCO_3}). Le cas de Li_2CO_3 est éclairant : $H = 1,04$ (à 1100 K), alors que $H_{\text{Li}} = 0,04$, ce qui suggère que les déplacements des ions Li sont presque indépendants les uns des autres. Les anti-corrélations entre les déplacements des ions carbonates ($H_{\text{CO}_3} = -0,32$) compensent exactement les anti-corrélations croisées entre les déplacements des cations et ceux des anions ($H_{\text{XCO}_3} = 0,32$). En effet, d'après la table D.1, toutes les corrélations $\langle \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \vec{\Delta}_j^{(s')}(t) \rangle$ entre les déplacements d'une paire d'ions i et j (cation-cation, anion-anion ou cation-anion) sont négatives⁶. Autrement dit, en moyenne, deux ions quels qu'ils soient ont tendance à se déplacer dans des directions opposées (sauf les Li qui sont quasi-indépendants les uns des autres). Les corrélations entre ions sont fortes, mais leur compensation donne l'illusion que l'approximation de Nernst-Einstein est correcte. Cette approche a été conduite également dans le cas de mélanges de carbonates, montrant que les déplacements entre les cations d'une même espèce chimique ne sont presque pas corrélés entre eux [Desmaele 2019b] (page 80).

En conclusion, même lorsqu'elle permet d'estimer correctement la conductivité ($H \simeq 1$), l'approximation de Nernst-Einstein doit être utilisée avec précaution pour estimer les coefficients de diffusion à partir de la conductivité électrique.

2.3 Viscosité

De nombreuses études expérimentales sur la viscosité à pression atmosphérique des carbonates alcalins fondus ont été publiées depuis les années 1960 [Janz 1988, Sato 1999a, Sato 1999b, Kim 2015, An 2016, Di Genova 2016]. Elles sont basées sur différentes méthodes et présentent parfois des écarts de l'ordre de 30 à 100 %. Les valeurs de la viscosité des carbonates à 1 bar sont typiquement entre 3 et 30 mPa.s, que l'on comparera à celles de l'eau liquide (0,8 mPa.s) et de l'huile d'olive (80 mPa.s) à l'ambiante.

À pression atmosphérique, l'accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées par MD est très satisfaisant pour Na_2CO_3 et K_2CO_3 , d'après la figure D.5. En revanche la viscosité que nous obtenons pour LiCO_3 est environ 15 % inférieure à celle mesurée expérimentalement, peut-être à cause d'effets électroniques (comme la polarisabilité), qui ne sont pas pris en compte dans notre modèle. Notons que les valeurs mesurées par [Di Genova 2016] sont elles-mêmes deux fois plus importantes que celles mesurées par [Sato 1999a].

En pression (jusqu'à environ 6 GPa), les mesures de viscosité *in situ* sont délicates conduisant à des barres d'erreurs importantes et seules quelques compositions ont été étudiées : $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ et $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$ [Dobson 1996], calcite (CaCO_3) et dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [Kono 2014] et Na_2CO_3 [Stagno 2018]. Ces études expérimentales ont conclu à un effet moindre de la pression sur la viscosité.

Comme le montre la figure 11 de [Desmaele 2019b] (page 80), nos calculs sont en relativement bon accord avec ces données expérimentales, avec des écarts qui varient de 0 à 50 %, selon les compositions et la pression, sachant que les données expérimentales peuvent présenter des barres d'erreur importantes (~ 50 % pour [Dobson 1996]), voire des anomalies (la viscosité mesurée de la dolomite diminue avec la pression [Kono 2014]). Nos résultats montrent que contrairement à des estimations antérieures [Dobson 1996, Kono 2014], les effets de composition et de pression (pour $P > 1$ GPa) sur la viscosité peuvent être importants [Desmaele 2019b]. Les carbonates calco-magnésiens fondus, tout en étant systématiquement plus visqueux

6. En effet d'une part $H_X < 0$ (sauf $H_{\text{Li}} \simeq 0$) et $H_{\text{CO}_3} < 0$ et d'autre part $H_{\text{XCO}_3} > 0$, mais dans l'équation (D.5), $z_X z_{\text{CO}_3} < 0$, donc $\langle \vec{\Delta}_i^{(s)}(t) \vec{\Delta}_j^{(s')}(t) \rangle < 0$ [Kashyap 2011].

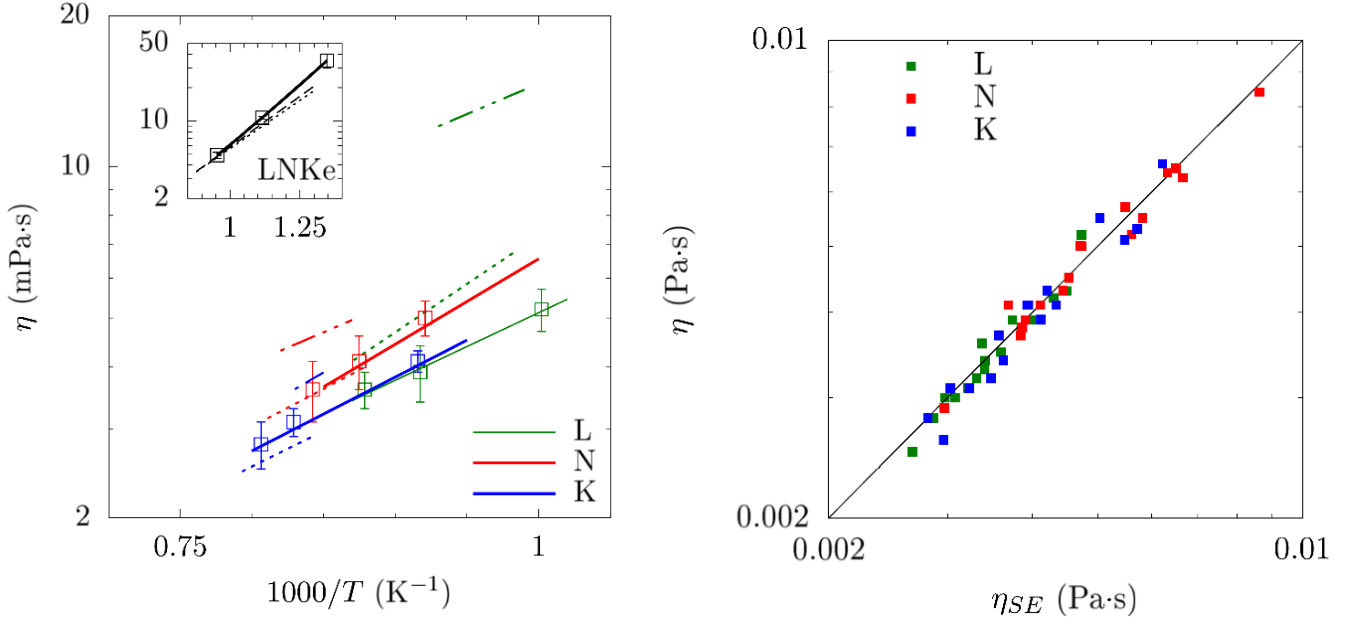


FIGURE D.5 – À gauche : Viscosité à 1 bar en fonction de la température. Les résultats de MD (carrés et traits pleins) sont comparés à des données expérimentales de [Sato 1999a] (pointillés) et de [Di Genova 2016] (longs tirets et double points) pour les pôles purs alcalin : Li_2CO_3 (L), Na_2CO_3 (N) et K_2CO_3 (K). Dans l’encart : Viscosité du mélange eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (LNKe). Les données expérimentales sont de [An 2016] (pointillés) et [Janz 1988] (tirets). À droite : Comparaison de la viscosité exacte η calculée par la formule (A.4) de Green-Kubo et de la viscosité η_{SE} estimée par la relation (D.7) de Stokes-Einstein, pour les trois pôles purs alcalins à toutes les pressions et températures étudiées. Le diamètre effectif d dans l’équation (D.7) est ajusté pour chaque composition de manière à obtenir $\eta \simeq \eta_{SE}$ (d’après [Desmaele 2019a]).

que les carbonates alcalins, gardent une viscosité très faible (de l’ordre de celle de l’huile d’olive à l’ambiante) dans le manteau terrestre, contrairement aux silicates fondus.

Dans le manteau terrestre, le liquide produit au début de la fusion partielle de roches carbonatées riches en potassium a une teneur élevée en $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$ ou $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$. Dans le cadre de sa thèse sous la direction de Carmen Sanchez-Valle (Université de Münster), Xenia Ritter a calculé avec notre champ de force la viscosité de ces carbonates sur une large gamme de température ($T < 2000$ K) et de pression ($P < 13$ GPa) [Ritter 2021]. Nous avons ainsi mis en évidence un comportement non-arrhénien de la viscosité de ces mélanges, bien décrit par une loi de Vogel-Fulcher-Tammann, avec des énergies d’activation qui diminuent avec la température et dépendent dans une moindre mesure de la pression. La viscosité augmente, elle, linéairement avec la pression. Cet effet doit être pris en compte pour modéliser correctement la mobilité des carbonates fondus dans le manteau. Nous montrons également que l’ajout de potassium tend à augmenter la viscosité des carbonates alcalino-terreux.

Relation entre la viscosité et la conductivité ionique : En utilisant nos données de viscosité η (en Pa.s) et de conductivité ionique σ (en S.m^{-1}) pour les cinq pôles purs du système $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ et pour la dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), calculées sur toute la gamme de température et de pression étudiée, nous avons montré que ces deux grandeurs étaient liées par la relation empirique

$$\sigma = \frac{A}{\eta^{0,8}} \quad , \quad (\text{D.6})$$

où le paramètre A dépend de la composition [Desmaele 2019a, Desmaele 2019b]. Ce comportement est illustré par la figure 14 de l'article [Desmaele 2019b], ci-dessous.

Relation entre la viscosité et les coefficients de diffusion : Au chapitre C, nous avons vu que la relation de Stokes-Einstein était valable pour les liquides silicatés uniquement à faible viscosité (< 1 Pa.s). Voyons ce qu'il en est pour les carbonates fondus, dont la viscosité est bien inférieure à cette valeur. Selon la relation de Stokes-Einstein, la viscosité d'un fluide peut être évaluée approximativement par :

$$\eta_{\text{SE}} = \frac{k_{\text{B}}T}{2\pi dD} \quad , \quad (\text{D.7})$$

où D est le coefficient de diffusion des particules sphériques de diamètre d qui constituent ce fluide. En prenant pour D une valeur moyenne pondérée par la fraction molaire de chaque espèce chimique du carbonate et en ajustant la valeur de d (Å) pour chaque composition chimique (voir la table D.2), nous avons vérifié que la viscosité exacte des carbonates fondus, η , était très bien approchée par cette loi empirique dans tout le domaine de température et de pression étudié :

$$\eta \simeq \eta_{\text{SE}} \quad , \quad (\text{D.8})$$

comme l'illustrent la figure D.5 et la figure 13 de l'article [Desmaele 2019b], ci-dessous.

	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	MgCO_3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	CaCO_3
d (Å)	1,6	2,2	2,4	3,2	3,4	3,5

TABLE D.2 – Diamètre hydrodynamique effectif [Desmaele 2019a, Desmaele 2019b].

Les relations (D.6-D.8) entre σ , η et D peuvent être utiles pour déduire l'une de ces grandeurs à partir d'une autre, mesurée dans une expérience par exemple. Elles montrent également que les propriétés de transport des carbonates fondus sont essentiellement contrôlées par la diffusion de toutes les espèces ioniques, alors que dans les silicates fondus la conductivité électrique est dominée par la mobilité des modificateurs de réseau à basse température et la viscosité par la relaxation des liaisons Si-O du réseau silicaté.

3 Le système $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$

Dans cette section, nous reproduisons notre article [Desmaele 2019b] sur les propriétés physiques des carbonates alcalins et alcalino-terreux du système $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$. C'est d'ailleurs le premier champ de force qui permet d'étudier les coefficients de transport de la magnésite fondue (MgCO_3). Deux compositions naturelles sont en particulier étudiées : la dolomite ($\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$) et un mélange $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ représentatif des laves du volcan Ol Doinyo Lengai (Tanzanie).

The MgCO_3 - CaCO_3 - Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 melts: Thermodynamics and transport properties by atomistic simulations

Cite as: J. Chem. Phys. 150, 214503 (2019); doi: 10.1063/1.5099015

Submitted: 5 April 2019 • Accepted: 12 May 2019 •

Published Online: 5 June 2019



View Online



Export Citation



CrossMark

Elsa Desmaele,^{1,a)}  Nicolas Sator,¹ Rodolphe Vuilleumier,²  and Bertrand Guillot^{1,b)} 

AFFILIATIONS

¹CNRS, Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, LPTMC, Sorbonne Université, F75005 Paris, France

²PASTEUR, Département de Chimie, École Normale Supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

^{a)}Electronic mail: elsa.desmaele@gmail.com

^{b)}Electronic mail: guillot@lptmc.jussieu.fr

ABSTRACT

Atomistic simulations provide a meaningful way to determine the physicochemical properties of liquids in a consistent theoretical framework. This approach takes on a particular usefulness for the study of molten carbonates, in a context where thermodynamic and transport data are crucially needed over a large domain of temperatures and pressures (to ascertain the role of these melts in geochemical processes) but are very scarce in the literature, especially for the calcomagnessian compositions prevailing in the Earth's mantle. Following our work on Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 melts, we extend our force field to incorporate Ca and Mg components. The empirical interaction potentials are benchmarked on the density data available in the experimental literature [for the crystals and the $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ melt] and on the liquid structure issued from *ab initio* molecular dynamics simulations. Molecular dynamics simulations are then performed to study the thermodynamics, the microscopic structure, the diffusion coefficients, the electrical conductivity, and the viscosity of molten Ca,Mg-bearing carbonates up to 2073 K and 15 GPa. Additionally, the equation of state of a Na-Ca-K mixture representative of the lavas emitted at Ol Doinyo Lengai (Tanzania) is evaluated. The overall agreement between the MD results and the existing experimental data is very satisfactory and provides evidence for the ability of the force field to accurately model any MgCO_3 - CaCO_3 - Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 melt over a large T - P range. Moreover, it is the first report of a force field allowing us to study the transport properties of molten magnesite (MgCO_3) and molten dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$].

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5099015>

I. INTRODUCTION

Whether it is for the applied or the fundamental fields in which carbonate melts are implied (electrochemistry and geochemistry), having a reliable model for their alkali, alkaline-earth mixtures (and their end-members) is essential. For instance, the longevity of molten carbonate fuel cells, usually based on alkali eutectic mixtures, is known to be improved by the addition of alkaline-earth cations,¹ in a small enough amount that does not compromise the efficiency of the cell.¹⁻⁵ From the viewpoint of geosciences, carbonate melts, although they constitute a very minor phase of the Earth's mantle

(the most part is silicate), are thought to have important implications in lowering of the melting temperature of silicate rocks, the deep carbon cycle, or the high conductivity anomalies observed in the 70-200 km depth region.⁶⁻¹⁰ On Earth, evidence of a past volcanic activity induced by carbonatitic lava ($\text{SiO}_2 < 20$ wt. %) is given by petrology.^{11,12} Nowadays, Ol Doinyo Lengai in Tanzania is the only active volcano to produce these remarkable (low temperature, low viscosity) carbonatitic lavas. The carbonatitic melt is mainly composed of a Na_2CO_3 - K_2CO_3 - CaCO_3 mixture (in proportions 55:9:36 mol. % according to the work of Keller and Zaitsev¹³), called natrocarbonatite, whereas the majority of other inventoried

carbonatites are of calcomagnesian composition.¹⁴ In addition, in the Earth's mantle, the most abundant carbonate compositions are calcite, CaCO_3 , predominating at shallow depth, and magnesite, MgCO_3 , progressively taking over as depth increases. As a consequence, their mixture and particularly dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, are of major interest. For pressure of a few kilobars and beyond, these Ca,Mg-carbonates form stable liquid phases over a wide temperature domain.^{15–17} However, at atmospheric pressure, they break down into CO_2 + oxide (CaO and MgO) at temperatures below their melting point (decarbonation occurs for P below ~ 1 GPa for calcite and ~ 3 GPa for magnesite and dolomite).^{18,19} Consequently, only a few data are available in the literature for calcomagnesian compositions (most of which are alkali-bearing mixtures stable at low pressures),^{1,7,20} and very few at high pressures.^{21–23} Thus, for molten MgCO_3 , there are simply no data to our knowledge.²⁴

In this context, where experimental data are sparse in terms of thermodynamic conditions, chemical composition, and physical properties, a noticeable advantage of molecular dynamics simulations (classical and *ab initio*) is that a variety of properties (structure, equation of state, and transport coefficients) can be computed in the same theoretical framework. However, one has to be aware that collective quantities, such as the ionic conductivity and the viscosity, are calculated from slowly converging time correlation functions that necessarily require (to be accurate) a rather large number of atoms and long time runs. For this reason, *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations, deriving from electronic density calculations, are either restricted to the study of thermodynamics and structure properties^{25,26} or only provide crude estimates of transport coefficients, especially when it is a question of establishing their evolution with pressure and temperature.^{27,28} As for classical molecular dynamics simulations (MD), based on a more empirical approach, very few studies have provided estimates of the viscosity and electrical conductivity of carbonate melts, namely, CaCO_3 ,²⁷ the Li_2CO_3 – K_2CO_3 eutectic mixture (62:38 mol. %),²⁹ and more recently the Li_2CO_3 – Na_2CO_3 – K_2CO_3 mixtures and end-members.³⁰ Obviously, the scarcity of thermodynamic data^{24,31,32} does not help for developing empirical potentials. As a consequence, very few force fields (FFs) are available for Ca–Mg and most of them were developed for crystals^{33–39} based on the Born model of solids.⁴⁰ A first step toward an accurate description of the CaCO_3 melt was made by Genge *et al.*⁴¹ by adapting the FF of Dove *et al.*³⁴ (for the crystal). The resulting FF reproduces quite well the liquid structure issued from an AIMD calculation published long after,²⁷ but the calculated pressure is overestimated by $\sim +15$ kbar, compared to the recently published equation of state of Zhang and Liu²⁵ based on AIMD calculations. Moreover, the melting temperature is underestimated. Both these features point toward a too weakly cohesive melt that may result from the absence of dispersion interaction in the FF.³⁰ In another attempt, Hurt and Wolf⁴² adapted the model of Archer *et al.*³⁸ and proposed a FF fitted on crystalline properties for carbonates in the CaCO_3 – SrCO_3 – BaCO_3 system.

For MgCO_3 , in the absence of experimental data, Hurt and Wolf⁴² only listed in their study some FF parameters, but no explanation on the way they were derived and no result was given for this composition. In the present study, we have developed an empirical force field to describe the thermodynamics and transport properties of MgCO_3 – CaCO_3 melts.

In a previous study devoted to the Li_2CO_3 – Na_2CO_3 – K_2CO_3 system, we have demonstrated the ability of molecular dynamics (MD) simulations to reproduce experimental data for alkali carbonate melts.³⁰ Here, we extend the latter study to incorporate alkaline-earth components (Mg and Ca).⁴³ In our study of alkali carbonates, we evidenced the need to take into account in the FF the dispersion interactions, which were not included in the FF previously developed by our team for CaCO_3 .²⁷ Thus, for the sake of consistency, the interactions between the carbonate anions and the alkali or alkaline-earth cations are treated on the same footing in the present FF. In Sec. II, the details of the simulations are presented. In Sec. III, the thermodynamic properties (equation of state) and the liquid structure are reported, whereas in Sec. IV, we evaluate the transport coefficients (diffusion coefficients, electrical conductivity, and viscosity). Furthermore, the heuristicity of the Nernst-Einstein equation (relating the electrical conductivity and diffusion coefficients) and of the Stokes-Einstein equation (relating the viscosity and diffusion coefficients) is evaluated and commented.

II. METHOD

A. Computational details

1. *Ab initio* molecular dynamics (AIMD)

Two AIMD simulations were run for this study, one for molten magnesite (MgCO_3) and one for molten dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. They were based on the density functional theory (DFT) within the Born-Oppenheimer approximation using the freely available QUICKSTEP/CP2K software⁴⁴ that applies a hybrid Gaussian/plane-wave method.⁴⁵ For the study of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, we used for the valence electrons of carbon and oxygen a triple-zeta valence plus polarization basis set optimized for molecules (TZV2P).⁴⁶ Otherwise, we used a double-zeta plus polarization basis set (DZVP).⁴⁷ Core electrons were treated by the Goedecker-Teter-Hutter (GTH) norm conserving pseudopotentials.^{48–50} The cutoff for the electronic density was set to 700 Ry. Exchange and correlation interactions were accounted for by the gradient corrected BLYP functional^{51,52} using a semiempirical D3 dispersion correction scheme with a cutoff $\geq \sqrt{3}L$, where L is the length of the simulation box.⁵³ All DFT calculations were run in the NVT ensemble with the temperature set constant by a Nosé-Hoover thermostat.^{54,55}

For MgCO_3 and for $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, the simulations were run with 200 atoms for 20 ps and with 640 atoms for 12 ps at state points (1873 K, 2.49 g/cm³) and (1773 K, 2.25 g/cm³), leading to an average pressure of 4.5 ± 1.5 and 1.8 ± 1.0 GPa, respectively. For information, congruent melting is known to occur at 2.7 GPa and 1850 K for magnesite¹⁸ and at 2.7 GPa and 1653 K for dolomite.¹⁸ As for molten calcite (CaCO_3), the AIMD simulations of Vuilleumier *et al.*,²⁷ based on the same DFT approach, were used as a benchmark.

B. Classical molecular dynamics (MD)

Classical MD simulations were carried out using the DL_POLY 2 software,⁵⁶ with a time step of 1 fs. Density calculations were performed in the NPT or in the NST ensemble (see Sec. II C) with a Nosé-Hoover thermostat for a simulation time of $t \approx 0.9$ ns

(including a 0.5 ns equilibration run) allowing us to reach an accuracy on the density value of $\Delta n/n \sim \pm 1\%$. To evaluate the transport coefficients, simulations were performed in the *NVE* ensemble with an equilibration run of 0.5 ns, followed by a production run of 10–30 ns. Structural data were extracted from the same simulations. All simulations had a system size $N \approx 2000$ atoms, except for specific calculations that used the number of atoms as the AIMD simulations in order to compare at best the pair distribution functions obtained by both approaches.

C. Force field

The force field is composed of interionic pair potentials as presented in a previous paper.³⁰ The intramolecular part (interactions within a carbonate molecule) contains an oxygen-oxygen term: $V_{OO}^{\text{intra-CO}_3}(r_{OO}) = A_{OO}^{\text{intra-CO}_3} \exp(-r_{OO}/\rho_{OO}^{\text{intra-CO}_3})$ and a carbon-oxygen term: $V_{CO}^{\text{intra-CO}_3}(r_{CO}) = k_{CO}(r_{CO} - r_{0,CO})^2/2 + q_O q_C / 4\pi\epsilon_0 r_{CO}$, with a force constant $k_{CO} = 6118.17$ kJ/mol and a harmonic equilibrium distance $r_{0,CO} = 1.30$ Å adjusted so as to obtain a mean C–O distance of 1.29 Å, as found by X-ray diffraction measurements and AIMD simulations.^{27,30,62} Two ions i and j , with $i, j = \text{Li, Na, K, Ca, Mg, O, and C}$ (with O and C not belonging to the same carbonate group), interact through the following intermolecular potential: $V_{ij}^{\text{inter}}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij}/r_{ij}^6 + q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 r_{ij}$. The first two terms of this potential (Buckingham potential) are set to zero between the cations and carbon atoms (if i and j are Ca, Mg, or C), making the FF straightforwardly transferable to any carbonate mixture in the Mg–Ca–Li–Na–K system. Table I recaps the previously published parameters for the Li–Na–K melts³⁰ and provides the parameters for Mg and Ca. The latter parameters were adjusted so as to reproduce at best (i) the density measurements of crystalline MgCO_3 , CaCO_3 , and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ at 300 K and 1 bar, and the density and the compressibility of the K_2CO_3 – CaCO_3 melt at 1 bar and 1100–1200 K and (ii) the microscopic structure, in the form of atomic pair distribution functions (PDFs), issued from AIMD simulations of the CaCO_3 , MgCO_3 , and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ melts.

At variance with alkali carbonates, alkaline-earth carbonates do not form stable melts under atmospheric pressure^{15,18,19,63,64} and no reliable measurement of their density under high pressures has been published yet. However, molten calcium carbonate is stable at 1 bar in mixtures with alkalis. In particular, the

TABLE I. Intermolecular Buckingham parameters and partial charges. Note that for electroneutrality considerations $q_C = +1.04085$ e. Intramolecular Born repulsion parameters between oxygen atoms of the same carbonate ion are $A_{OO}^{\text{intra-CO}_3} = 2\,611\,707.2$ kJ/mol and $\rho_{OO}^{\text{intra-CO}_3} = 0.22$ Å.

i	j	A_{ij} (kJ/mol)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (Å ⁶ /mol)	q_i (e)
Mg	O	243 000	0.24335	1439	+1.642 02
Ca	O	200 000	0.2935	5000	+1.642 02
Li	O	300 000	0.2228	1210	+0.821 01
Na	O	1 100 000	0.2228	3000	+0.821 01
K	O	900 000	0.2570	7000	+0.821 01
O	O	500 000	0.252525	2300	−0.894 29

density of the equimolar K_2CO_3 – CaCO_3 mixture has been measured by Liu and Lange³¹ using an advanced double-bob Archimedean method overcoming artifacts due to the surface tension and the mass of the bob, which reproduced with a great accuracy the density of many liquid standards.⁶⁵ As shown in Fig. 1, the agreement between the density measurements of Liu and Lange³¹ on the K–Ca melt and our MD calculation is excellent. Note that Dobson *et al.*²¹ also measured the density of this mixture, but the values they reported are by $\sim 5\%$ lower than the ones from the work of Liu and Lange.³¹ Additionally, Liu and Lange³¹ have suggested that the density of molten carbonates virtually has an ideal behavior regarding composition^{30,31}

$$n_{\text{mix}} = \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_i x_i \bar{V}_i}, \quad (1)$$

where x_i is the molar fraction of species i of molar mass M_i and molar volume \bar{V}_i . Although this approximation is fairly good for purely alkali mixtures, it seems less accurate for mixtures containing both alkali and alkaline-earth cations (see Fig. 1 and Sec. III). Still this mixing rule allows us to extrapolate the density of a hypothetical CaCO_3 liquid at 1 bar.³¹ In a MD simulation, such a liquid is metastable, meaning that it is possible to evaluate its density straightforwardly, at variance with the experiments. Satisfactorily, the density calculated by MD (e.g., 2.44 g/cm³ at 1100 K) is fairly compatible with the extrapolation proposed by Liu and Lange³¹ (2.49 g/cm³ at 1100 K).

For MgCO_3 , no measurement of density, not even in a mixture, has been published yet. However, based on the density of various carbonates (in the Li_2CO_3 – Na_2CO_3 – K_2CO_3 – Rb_2CO_3 – Cs_2CO_3 – CaCO_3 – SrCO_3 – BaCO_3 system) and considering how this property evolves as a function of the cationic radius, Hurt and Lange²⁴ suggested that a hypothetical MgCO_3 melt at 1 bar and 1100 K would have a density of 2.45 g/cm³. This guess is within 2% of the density we obtained by simulating the metastable liquid (2.49 g/cm³). Hence, by introducing in Eq. (1), the density of molten calcite (from the work of Liu and Lange³¹) and that of magnesite

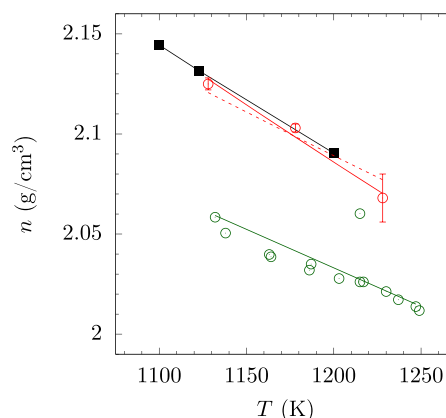


FIG. 1. Density of the molten $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mixture from MD simulations (squares) and from experimental measurements (circles) of Liu and Lange³¹ (red) and Dobson *et al.*²¹ (green). The lines correspond to a linear fit. The dashed line is the extrapolation of Liu and Lange³¹ using an ideal mixing rule.

TABLE II. Density and bulk modulus of MgCO_3 , CaCO_3 , and CaCO_3 -bearing mixtures at $T = 1100$ K calculated either by MD simulations (n_{MD}^0 , K_{MD}^0) or by using ideal mixing rules ($n_{MD,mix}^0$, $K_{MD,mix}^0$). Natro refers to the natrocarbonatite melt of composition $\text{Na}_{1.1}\text{K}_{0.18}\text{Ca}_{0.36}\text{CO}_3$ (see the text). Extrapolation from experiments $n_{Expt,mix}^0$, $K_{Expt,mix}^0$ is given for comparison.^{31,61} Note that for MgCO_3 , an additional assumption relative to the cationic mass is needed to estimate $n_{Expt,mix}^0$ (see the work of Hurt and Lange²⁴).

	MgCO_3	CaCO_3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	Natro
n_{MD}^0 (g/cm^3)	2.49	2.44 (2.47 ^a , 2.44 ^b)	2.49	2.14	2.11
$n_{MD,mix}^0$ (g/cm^3)	2.46	2.12	2.11
$n_{Expt,mix}^0$ (g/cm^3)	2.45	2.49	2.47	2.13	2.13
K_{MD}^0 (GPa)	15.0	17.6 (15.7 ^a , 15.1 ^b)	12.8	9.1	11.4
$K_{MD,mix}^0$ (GPa)	8.6	10.4
$K_{Expt,mix}^0$ (GPa)	...	18.7	...	8.9	10.4

^aMD results from the model of Vuilleumier *et al.*²⁷

^bMD results from the model of Hurt and Wolf.⁴²

(from the work of Hurt and Lange²⁴) at the chosen reference state of 1 bar and 1100 K give a density of $2.47 \text{ g}/\text{cm}^3$ for the $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ melt, in close match with the value of $2.49 \text{ g}/\text{cm}^3$ as obtained by MD (Table II).

As the densities of molten magnesite and calcite proposed by Hurt and Lange²⁴ are merely an approximate estimation, we chose to test the accuracy of our FF by calculating (in the *NPT* ensemble) the density of the crystalline phases that are well constrained even under high T - P .^{57–60,66} We chose to focus on the calcite structure (rhombohedral) as it is a common polymorph to MgCO_3 , CaCO_3 , and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.⁵⁷ For magnesite at 300 K up to 4 GPa (Fig. 2), the calculated density is in excellent agreement with the experimental values, well within the scattered data of the experimental literature. Moreover, MD simulations reproduce very well the compressibility: $K_T = 125$ GPa as compared to 117 GPa according to the work of

Ross.⁶⁰ We believe that this should lead to a reliable evaluation of densities for the liquid phase. We also calculated the density of calcite (CaCO_3) at room conditions and obtained $2.63 \text{ g}/\text{cm}^3$, against 2.71 and $2.72 \text{ g}/\text{cm}^3$ according to the studies of Redfern *et al.*⁵⁷ and Fiquet *et al.*,⁵⁸ respectively, that is within $\sim 3\%$. For comparison, at the same conditions, AIMD yielded $2.67 \text{ g}/\text{cm}^3$.²⁷ For dolomite, the agreement between MD ($n = 2.81 \text{ g}/\text{cm}^3$) and the X-ray diffraction data ($n = 2.84 \text{ g}/\text{cm}^3$)⁵⁸ is even better with a deviation of -1% . The densities were also calculated by anisotropic relaxation of the crystal structure (MD simulations in the *NST* ensemble) to test the robustness of the crystal structure in our FF by allowing the lattice parameters to independently fluctuate. The structures are only very slightly distorted (see Tables S1 and S2 in the [supplementary material](#) for the lattice parameters and the calculated density values up to 4 GPa). As for the accuracy of the MD-calculated densities, it deteriorates slightly for magnesite ($n = 3.04 \text{ g}/\text{cm}^3$ instead of 3.01, see Fig. 2) but improves for dolomite ($n = 2.84 \text{ g}/\text{cm}^3$) and remains unchanged for calcite.

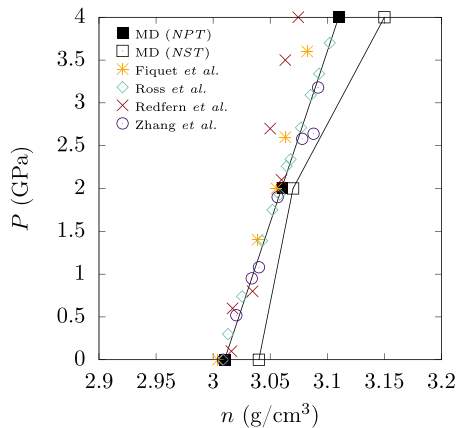


FIG. 2. Density-pressure diagram for crystalline magnesite MgCO_3 at 300 K from the experimental literature (colored symbols)^{57–60} and obtained from MD calculations in the *NPT* ensemble (filled black squares and black line as a guide to the eye) and in the *NST* ensemble (empty black squares and black line as a guide to the eye).

III. THERMODYNAMICS

A. Equation of state

Although there exist no measured data of the density of calcomagnesian carbonate melts, an estimation can be made by assuming that carbonate liquids mix linearly with respect to carbonate components (ideal mixing assumption). As discussed above, this allowed Liu and Lange³¹ to estimate the density of molten CaCO_3 at 1-bar. Now, to infer the high pressure properties of these liquids, constraining the 1-bar compressibility is also needed. Then, the density of molten carbonates can be accurately modeled by the third-order Birch Murnaghan equation of state (BMEOS)⁶⁹

$$P = \frac{3}{2}K^0(T) \left(\left(\frac{n}{n_T^0} \right)^{7/3} - \left(\frac{n}{n_T^0} \right)^{5/3} \right) \left(1 - \frac{3}{4}(4 - K^0) \left(\left(\frac{n}{n_T^0} \right)^{2/3} - 1 \right) \right), \quad (2)$$

where n_T^0 is the atmospheric density at temperature T , K_T^0 is the bulk modulus (inverse of the compressibility) and K'^0 is its pressure derivative at 1 bar (note that it is a constant under the thermodynamic conditions of this study). After fitting our MD data, we propose an equation of state for MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, and a natrocarbonatite ($\text{Na}_{1.10}\text{K}_{0.18}\text{Ca}_{0.36}\text{CO}_3$) that the carbonatitic lavas from Ol Doinyo Lengai (see Table III). O'Leary *et al.*⁶¹ measured the compressibility of the alkali end-members and several mixtures of the system CaCO_3 – Na_2CO_3 – K_2CO_3 – Li_2CO_3 , including mixtures containing various ratios of CaCO_3 . Then, they extrapolated the 1 bar compressibility of molten CaCO_3 , that is a metastable liquid at this pressure, by using an ideal mixing rule

$$K_{\text{mix}} = \frac{\sum_i x_i \bar{V}_i}{\sum_i x_i \bar{V}_i / K_i}. \quad (3)$$

The comparison of our MD results with their study is good as shown in Table II. In particular, our results are in a better agreement than when using the FFs developed by Vuilleumier *et al.*²⁷ and by Hurt and Wolf.⁴² Then, O'Leary *et al.*⁶⁸ used fusion curve analysis to constrain $K'^0 = 7 \pm 1$, still for CaCO_3 . Note that this value is closer to the one produced using our FF ($K'^0 = 8.2$, as in Ref. 27) than using the one of Hurt and Wolf⁴² ($K'^0 = 10.3$). Inserting this value, as well as the 1-bar density from the work of Liu and Lange³¹ and the 1-bar compressibility from the work of O'Leary *et al.*⁶⁸ in Eq. (2), we built an experimental compression curve for CaCO_3 at 1500 K [see the inset in Fig. 3(b)]. This estimation is very close to the one issued from our MD simulations.

Based on AIMD simulations, Zhang and Liu²⁵ proposed an equation of state for CaCO_3 . However, because of the local-density approximation (LDA) they used to compute exchange-correlation energies, an approximation which tends to overestimate the density (at a given P), the authors have applied a rescaling method. The compression curve given by their equation of state at 1500 K is plotted in the inset of Fig. 3(b) for CaCO_3 . It fits our MD compression

curve quite well, although there remains a slight deviation at low pressures. Moreover, the compressibility provided by our model is slightly lower than the one from the work of Zhang and Liu.²⁵ However, that may be, at 1500 K, we get $K_{1500\text{K}}^0 = 13.7$ GPa, just like O'Leary *et al.*,⁶¹ whereas Zhang and Liu²⁵ gave a value of 11.9 GPa. As for the AIMD calculations we performed (this study and the work of Vuilleumier *et al.*²⁷), they are based on the GGA approximation and include a (semiempirical) correction for dispersion forces. The introduction of dispersion interactions enhances interionic cohesion in the liquid, but maybe not sufficiently, a feature which could account for the slight remaining difference between MD and AIMD ($P_{\text{MD}} < P_{\text{AIMD}}$, in general, see Fig. 3).

If the number density, ρ , is considered (rather than mass density n), it goes as follows at 3 GPa and 1873 K: $\rho_{\text{MgCO}_3} = 40.1$ mol/L $>$ $\rho_{\text{CaCO}_3} = 25.2$ mol/L, which is consistent with the observation made for alkali melts,³⁰ that the number density is negatively correlated with the cation size. However, the bulk modulus is the same in magnesite and calcite ($K_{\text{MgCO}_3}^0 = K_{\text{CaCO}_3}^0 = 11.0$ GPa), at variance with alkali melts, where K^0 increases with increasing cation radius. This suggests that the compressibility of calcomagnesian carbonate melts is not similar to that of a hard sphere system and instead is dominated by the Coulombic repulsion between divalent cations. If we consider the compressibility at 1 bar and 1100 K of the metastable MgCO_3 and CaCO_3 melts ($K_{\text{MgCO}_3}^0 = 14.0$ GPa and $K_{\text{CaCO}_3}^0 = 17.6$ GPa), it is greater by a factor ~ 2 than that of alkali carbonates at the same T – P conditions. However, the compressibilities calculated in the corresponding states (i.e., near the melting point, 1823 K and 3 GPa for MgCO_3 , and 1623 K and 1 GPa for CaCO_3) are very similar ($K_{1823\text{K}}^3\text{GPa} = 7.5$ GPa for MgCO_3 and $K_{1623\text{K}}^1\text{GPa} = 6.4$ GPa for CaCO_3) for both alkali and alkaline-earth carbonates.

Knowing the equations of state for MgCO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , and Li_2CO_3 and some mixtures (dolomite and natrocarbonatite), it is worth checking how these latter melts behave regarding

TABLE III. Parameters of the third-order Birch-Murnaghan equation of state and T – P domain of validity. Natro refers to the natrocarbonatite melt of composition $\text{Na}_{1.1}\text{K}_{0.18}\text{Ca}_{0.36}\text{CO}_3$ (see the text). The reference temperature T_{ref} is defined for numerical purposes and set to the melting temperature for each composition, n_{ref}^0 and K_{ref}^0 are the density and bulk modulus

at 1-bar and T_{ref} , respectively. Other empirical parameters (α_0 , α_1 , b_1 , and b_2) are defined by $n_T^0 = n_{\text{ref}}^0 e^{J_{T_{\text{ref}}}^T - (\alpha_0 + \alpha_1 T) dT}$ and $K_T^0 = K_{\text{ref}}^0 / (1 + b_1(T - T_{\text{ref}}) + b_2(T - T_{\text{ref}})^2)$. See the work of Desmaele *et al.*³⁰ for details on the fitting method.

	MgCO_3	CaCO_3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Natro
T (K)	1873–2073	1100–2073	1653–2073	823–1600
P (GPa)	0–15	0–15	0–15	0–6
T_{ref} (K)	1873	1623	1653	1073
n_{ref} (g/cm ³)	2.23	2.25	2.26	2.14
α_0 (K ^{−1})	-1.50×10^{-4}	-1.54×10^{-4}	-1.23×10^{-4}	-2.36×10^{-4}
α_1 (K ^{−2})	8.22×10^{-8}	0.49×10^{-8}	-7.65×10^{-8}	-0.20×10^{-8}
K_{ref}^0 (GPa)	10.98	12.74	12.13	11.72
b_1 (K ^{−1})	5.0×10^{-4}	6.1×10^{-4}	3.7×10^{-4}	10.2×10^{-4}
b_2 (K ^{−2})	2.0×10^{-7}	1.5×10^{-7}	5.0×10^{-7}	7.7×10^{-7}
K'^0	9.5	7.7	8.5	8.0

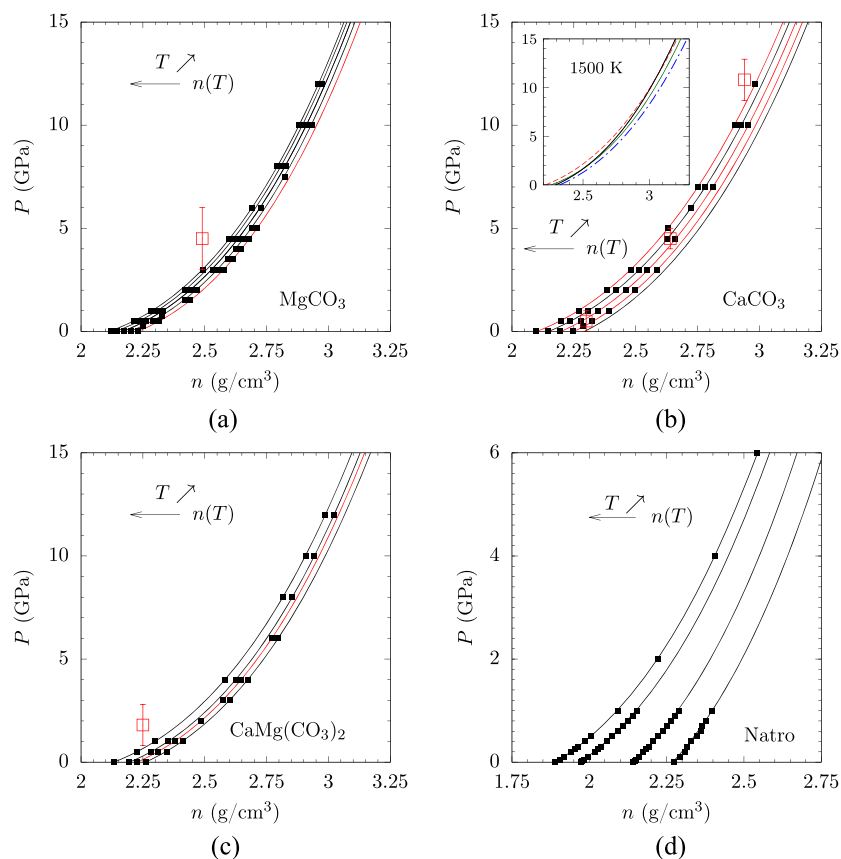


FIG. 3. MD (black) and AIMD (red) calculated density-pressure points. Compression isotherms (black or red curves) are interpolated from the MD points by the Birch-Murnaghan equation of state (BMEOS). The temperature of the MD isotherms is {1873 K, 1973 K, 2073 K, 2173 K, and 2273 K} for MgCO_3 (a), {1500 K, 1623 K, 1773 K, 1923 K, and 2073 K} for CaCO_3 (b), {1653 K, 1773 K, 1873 K, and 2073 K} for $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (c), and {823 K, 1073 K, 1423 K, and 1600 K} for the natrocarbonatite (Natro) $\text{Na}_{1.1}\text{K}_{0.18}\text{Ca}_{0.36}\text{CO}_3$ (d). Red squares are AIMD points: 1873 K for MgCO_3 , 1623 K, 1773 K, and 2073 K for CaCO_3 , and 1773 K for $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. The compression curves at the corresponding temperatures are plotted in red to facilitate the comparison between MD and AIMD results. For CaCO_3 , a BMEOS isotherm issued from the experimental thermodynamics data and fusion curve analysis at 1500 K is also plotted in the inset (blue dashed-dotted curve)^{31,61,68} along with the isotherms calculated from AIMD by Zhang and Liu²⁵ (red dashed curve) and from MD by Vuilleumier *et al.*²⁷ (green) at the same temperature (the present study is the black curve).

ideality (Table II). For that we consider, for instance, the density of molten dolomite at 1 bar and at 3 GPa, let us say at 1873 K. The comparison between the raw MD data and the ideal mixing rules [Eqs. (1) and (3)] using the data of Table III gives $n_T^0 = n_T^{0,mix} = 2.19 \text{ g/cm}^3$ and $K_T^0 = K_T^{0,mix} = 11.0 \text{ GPa}$, and $n_T^{3\text{GPa}} = n_T^{3\text{GPa},mix} = 2.55 \text{ g/cm}^3$. Proceeding the same way for the natrocarbonatite at 1 bar and 1073 K, we get $n_T^0 = 2.11 \text{ g/cm}^3$ and $n_T^{0,mix} = 2.13 \text{ g/cm}^3$, and $K_T^0 = 11.4 \text{ GPa}$ and $K_T^{0,mix} = 10.4 \text{ GPa}$. Hence, it comes out that dolomite is an ideal mixture on a certain P -domain, whereas natrocarbonatite slightly deviates from ideality. Most likely, the latter finding can be explained by the fact that the natrocarbonatite includes both uni- and divalent cations. In practice, as the deviation from ideality seems to be fairly small, the EOS of the end-members of the Mg–Ca–Li–Na–K system can be used to estimate with confidence the density of any mixture.

B. Structure

In the T – P range of this study ($T \leq 2073 \text{ K}$ and $P \leq 15 \text{ GPa}$), the stability of the internal structure of the carbonate ion has been pointed out by neutron diffraction measurements,⁷⁰ *in situ* X-ray diffraction measurements,³² and by AIMD simulations (Refs. 27 and 30 and this study). Moreover, the carbonate anion, unlike the SiO_4 units in silicates, cannot share a covalent bond with other atoms. Therefore, carbonate melts display a structure contrasting

with that of most geological melts (silicate) that are always polymerized to a certain degree. This is why carbonate melts share with molten salts (e.g., NaCl) a high ionic diffusivity and a low viscosity.

Until now, among the alkaline-earth carbonates, only the structure of calcite melts has been investigated by classical molecular dynamics simulations^{27,41,42} and by AIMD simulations.^{27,28} Figure 4 shows the PDFs for MgCO_3 and CaCO_3 at the corresponding states (i.e., near melting point: $T = 1873 \text{ K}$, $P \sim 2 \text{ GPa}$, and $n = 2.49 \text{ g/cm}^3$ for MgCO_3 ; $T = 1623 \text{ K}$, $P \sim 0.5 \text{ GPa}$, and $n = 2.30 \text{ g/cm}^3$ for CaCO_3). Note that, as expected, they are in very good agreement with the PDFs issued from AIMD (compare the plain lines with the dotted lines). The first peak of $g_{\text{CO}}(r)$ at $r_{\text{CO}} = 1.29 \text{ \AA}$ corresponds to the three oxygen atoms bonded to the same carbon atom in a carbonate unit. Between 1.7 \AA and 2.1 \AA , $g_{\text{CO}}(r) = 0$ because no C–O bond dissociation occurs during the simulation. On the other hand, the first peak of $g_{\text{OO}}(r)$ represents the O–O intramolecular distance ($r_{\text{OO}} = 2.22 \text{ \AA}$) in a carbonate ion. The first minimum of g_{OO} is nonzero, meaning that the distance between two oxygen atoms of two different CO_3^{2-} units may be as short as the O–O intramolecular distance. Concerning the anion-anion correlations, each CO_3^{2-} unit is surrounded by 12–15 other carbonate ions at $r_{\text{CC}} \approx 4\text{--}6 \text{ \AA}$ on average. The first C–C peak in Fig. 4(a) is broad with a shoulder on its low- r flank ($3.5\text{--}4 \text{ \AA}$), that is especially noticeable for MgCO_3 , and a small bump at $\sim 5\text{--}7 \text{ \AA}$ in the region of the

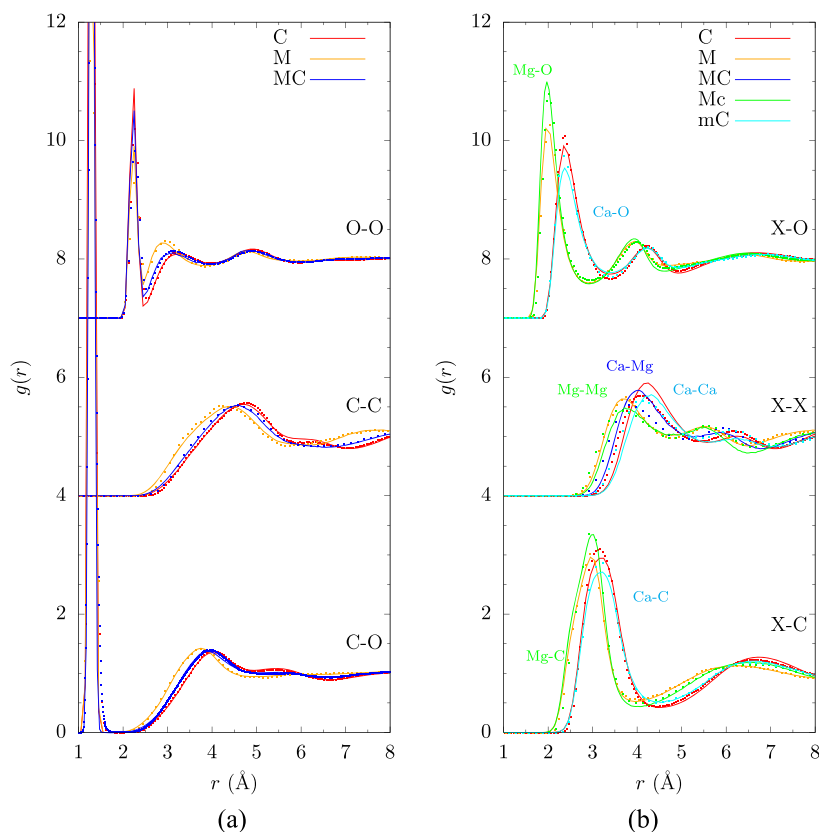


FIG. 4. MD pair distribution functions O–O, C–C, C–O (a) and X–O, X–X, X–C (b), where C and O are carbon and oxygen atoms of the CO_3 ions and X = Ca or Mg (see color code), in MgCO_3 (M) at 1873 K and 2.49 g/cm^3 , CaCO_3 (C) at 1623 K and 2.30 g/cm^3 , and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (MC) at 1773 K and 2.25 g/cm^3 . The labels “Mc” and “mC” refer to the MgCO_3 and to the CaCO_3 components of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, respectively. The PDFs calculated from the AIMD simulations (this study and Ref. 27) at the same temperature and density are represented by the dotted lines (plain lines for MD). To facilitate visualization, the different PDFs were shifted vertically.

first minimum, this time more pronounced in CaCO_3 . Each cation (Mg^{2+} or Ca^{2+}) is surrounded by 6 carbonate groups (against 4.5–4.8 for alkali), at a mean cation-carbon distance of 3–4 Å in MgCO_3 and 3.15–4.5 Å in CaCO_3 (note that these distances are the same in $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ at 1773 K and 2.25 g/cm^3). As for the ratio of the coordination numbers N_c^{X-O}/N_c^{X-C} (where X = Mg or Ca), indicative of the orientation of the carbonate ions around the cations, it is 1.1 for Mg and 1.3 for Ca (as compared to 1.3–1.6 for alkali cations). In comparison to pair distribution functions for alkali carbonate melts, the cation-anion PDFs $g_{XC}(r)$ for alkaline-earth carbonates are more simple as they show no shoulder on the first peak [see Fig. 4(b) and compare with Fig. 2 of Desmarteau *et al.*³⁰]. Moreover, the second peak of $g_{XC}(r)$ is broader, especially for Mg. It can also be noted that the shape of the PDFs is less sensitive to the size of the cation. Looking at the cation-cation PDFs, the only difference between Mg and Ca is the amplitude, greater for the Ca–Ca pair with a coordination number around ~ 10 instead of ~ 7 for Mg–Mg. It is worth noting that the PDFs of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ are intermediate between those of CaCO_3 and MgCO_3 . In fact, most structural features observed in molten calcite and magnesite are similar and can be interpreted as a simple homothetic transformation upon volumetric change from CaCO_3 to MgCO_3 . Thus, the pair distribution functions X–C, X–O, and X–X in $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ are almost identical to the corresponding ones observed in CaCO_3 and MgCO_3 [Fig. 4(b)], and this remains true even at high pressures (Figs. S1–S3 in the supplementary material). Under pressure (and up to 12 GPa), the

PDFs shift progressively toward lower distances, reflecting the melt compaction (see Figs. S1–S3). Moreover, the average number of CO_3^{2-} anions around cations increases slightly under pressure, from 6 to 7. In contrast, the coordination number of CO_3^{2-} around CO_3^{2-} (~ 12 – 15) does not evolve with pressure, neither does the N_c^{X-O}/N_c^{X-C} ratio.

IV. TRANSPORT PROPERTIES

For MgCO_3 , CaCO_3 , and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, a series of simulations (~ 15) was performed at different thermodynamic conditions, with a duration long enough to reach the diffusive regime (10–20 ns). From each run, we calculated accurately (see below) the self-diffusion coefficients D_s of each chemical species $s = \text{Ca}$, Mg , and CO_3^{2-} , the ionic conductivity σ , and the viscosity η , given by,^{71,72}

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (4)$$

$$\sigma = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \frac{e^2}{k_B T V} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N z_i (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)) \right|^2 \right\rangle, \quad (5)$$

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{k_B T} \int_0^t d\tau \langle \Pi_{\alpha\beta}(\tau) \cdot \Pi_{\alpha\beta}(0) \rangle, \quad (6)$$

where $\Pi_{\alpha\beta}(t)$ refers to the off-diagonal pressure tensor components ($\alpha, \beta = x, y, z$, see Refs. 71 and 72 for more details), N is the total

number of ions in the simulation box of volume V , N_s is the number of ions of species s , k_B is the Boltzmann constant, and e is the elementary charge. The conduction charge z_i is taken as the formal charge, which is usual for simple ionic liquids⁷³ (theoretical arguments for using formal rather than partial charges were recently provided by Grasselli and Baroni⁷⁴). Note from the equations above that the self-diffusion coefficient D_s , resulting from an average over the N_s ions of a specific species s [sum $\sum_{i=1}^{N_s}$ in Eq. (4)], are calculated with a great accuracy (calculation uncertainty of 1% in this study). On the other hand, the ionic conductivity and the viscosity, as collective observables, are trickier to estimate due to the slow convergence of the corresponding time correlation functions. In the following, the values we present for these quantities have an error bar within 5%–10%.

The temperature and pressure dependence of the transport coefficients can be modeled by an Arrhenius activation law

$$D_s(P, T) = D_s^0 e^{-(E_a^{D_s} + PV_a^{D_s})/RT}, \quad (7)$$

$$\sigma(P, T) = \sigma^0 e^{-(E_a^\sigma + PV_a^\sigma)/RT}, \quad (8)$$

$$\eta(P, T) = \eta^0 e^{-(E_a^\eta + PV_a^\eta)/RT}, \quad (9)$$

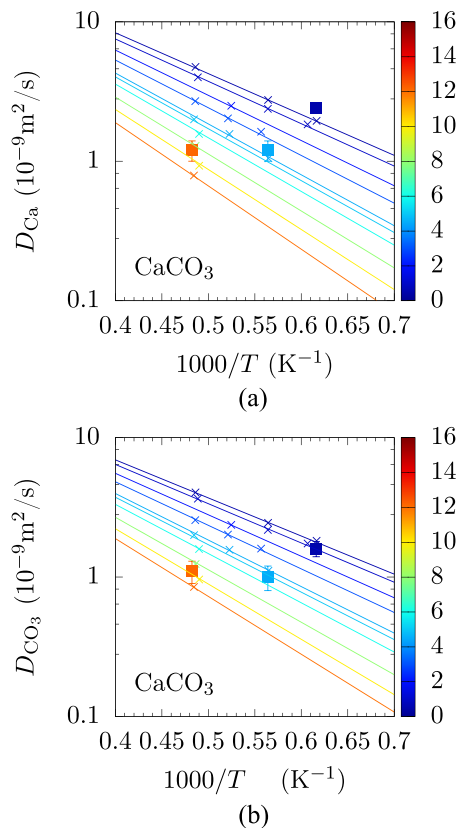


FIG. 5. Diffusion coefficients of Ca^{2+} (a) and CO_3^{2-} (b) in CaCO_3 calculated by MD (crosses) and isobaric activation laws obtained by fitting all the simulation points. The AIMD calculations of Vuilleumier *et al.*²⁷ are represented by plain squares. The pressures of the isobars are {0.5, 1, 2, 3, 4.5, 5, 6, 8, 10, 12} in GPa and are referred to with a color code (vertical scale).

where E_a^X is the activation energy associated with the physical quantity X and V_a^X is an activation volume accounting for its pressure dependence.^{27,29,30} The values of X^0 , E_a^X , and V_a^X were determined by fitting the molecular dynamics data for the three melts MgCO_3 , CaCO_3 , and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (see Figs. 5–7, 10, and 11). They are given in Table IV for D_s and in Table V for σ and η , for the pressure and temperature range mentioned in Table III.

A. Diffusion coefficient

The diffusivity of calcomagnesian carbonate melts has never been measured, and it is only recently that estimations have been provided by the AIMD simulations of Vuilleumier *et al.*²⁷ According to their calculations, the diffusion coefficients of Ca and CO_3^{2-} in CaCO_3 along its melting curve (up to 12 GPa) are of comparable magnitude with the ones in purely alkali melts.³⁰ The agreement between the data of the present MD study and the AIMD simulations of Vuilleumier *et al.*²⁷ is very good at 0.5 and 4.5 GPa, a bit less at 12 GPa where the values of MD are below those of AIMD (Fig. 5). We have also evaluated the diffusion coefficients from our AIMD simulations of MgCO_3 at 4.5 GPa and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ at 2 GPa. In the two cases, they are greater than the values issued from MD (Figs. 6

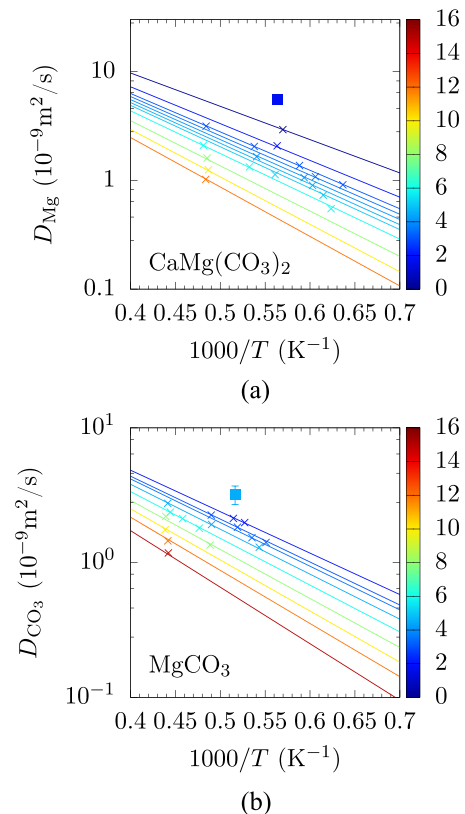


FIG. 6. Diffusion coefficients of Mg^{2+} (a) and CO_3^{2-} (b) in MgCO_3 calculated by MD (crosses) and isobaric activation laws obtained by fitting all the simulation points. The AIMD calculations (this study) are represented by plain squares. The pressures of the isobars are {2, 3, 3.5, 4.5, 6, 8, 10, 12, 15} in GPa and are referred to with a color code (vertical scale).

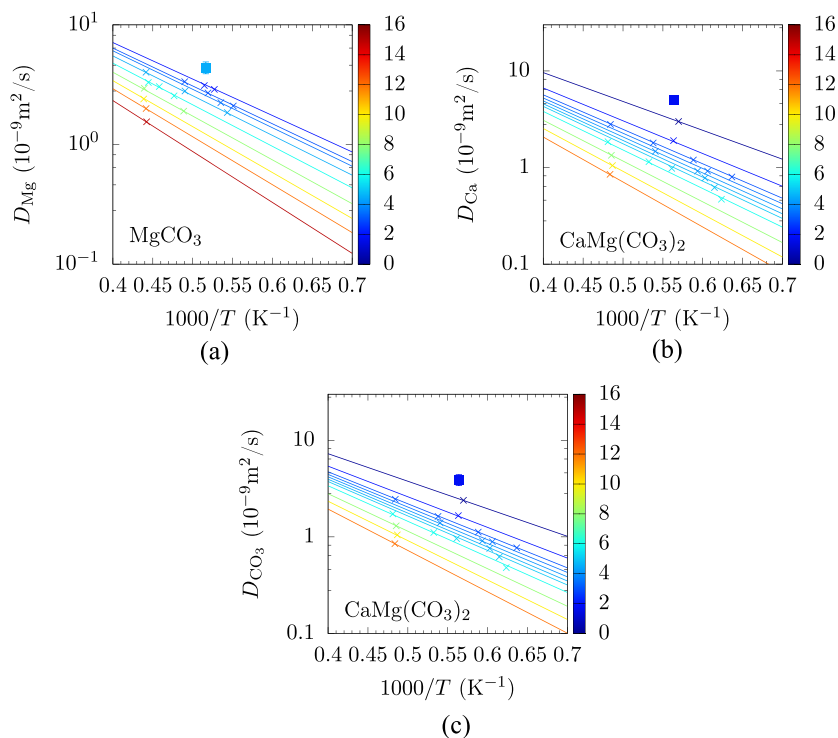


FIG. 7. Diffusion coefficients of Mg^{2+} (a), Ca^{2+} (b), and CO_3^{2-} (c) in $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ calculated by MD (crosses) and isobaric activation laws obtained by fitting all the simulation points. The AIMD calculations (this study) are represented by plain squares. The pressures of the isobars are {0.1, 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 8, 10, 12} in GPa and are referred to with a color code (vertical scale).

and 7). This is consistent with the slight discrepancy between the two models for the equation of state. Indeed at a given T , P point, the densities yielded by MD simulations are systematically greater than the ones yielded by AIMD (Fig. 3). This means that the free volume of diffusion is smaller in the MD model. By performing a MD simulation of MgCO_3 at the same density as AIMD (1873 K and 2.49 g/cm^3), and recalculating the coefficients from this run, we get larger values (namely, $D_{\text{Mg}} = 3.11$ and $D_{\text{CO}_3} = 2.13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, instead of 1.85 and 1.30), but still below the values from AIMD (4.4 ± 0.5 and $3.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, respectively). This could indicate that our empirical force field fails to some extent to describe cohesive forces in every detail. However, there is no evidence that AIMD sketches them much more accurately (the dispersion energy is treated semiempirically).

The activation energy (51–58 kJ/mol) depends little on the ion species (Ca, Mg, or CO_3). However, it is perceptibly higher than that

for alkali melts at 1 bar in which the Coulombic forces are weaker.³⁰ The magnitude of the diffusion coefficients is also slightly smaller in Ca-Mg carbonate melts than in their alkali counterparts. Interestingly, if we consider the K_2CO_3 – CaCO_3 mixture (at 1 bar and 1100–1200 K) D_{Ca} is lower than D_{K} (by a factor ~ 2) and very close to D_{CO_3} . Moreover, compared to pure K_2CO_3 , the presence of the divalent cation decreases D_{CO_3} and D_{K} by a factor 2 and increases their activation energies by $\sim +50\%$.

B. Electrical conductivity

As molten salts, carbonate melts are characterized by a high electrical conductivity in the range of 10^1 – 10^3 S/m , depending on composition, temperature, and pressure, which is up to two orders of magnitude more conductive than silicate melts at the same thermodynamic conditions.^{7,23,75} The knowledge of the electrical

TABLE IV. Parameters of the Arrhenius activation law (7) obtained by the interpolation of all MD simulation points. P is in GPa.

	MgCO_3	CaCO_3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (left: X = Mg, right: X = Ca)	
$D_{0,X} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	117	122	164	150
$E_a^{D_x} (\text{kJ/mol})$	54	54	58	57
$V_a^{D_x} (\text{cm}^3/\text{mol})$	$2.5 - 0.07P + 0.0016P^2$	$4.6 - 0.28P + 0.0106P^2$	$3.5 - 0.13P + 0.0029P^2$	$4.6 - 0.28P + 0.0100P^2$
$D_{0,\text{CO}_3} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	83	86		100
$E_a^{D_{\text{CO}_3}} (\text{kJ/mol})$	54	51		54
$V_a^{D_{\text{CO}_3}} (\text{cm}^3/\text{mol})$	$2.6 - 0.11P + 0.0036P^2$	$3.3 - 0.08P + 0.0007P^2$		$2.1 - 0.08P + 0.0085P^2$

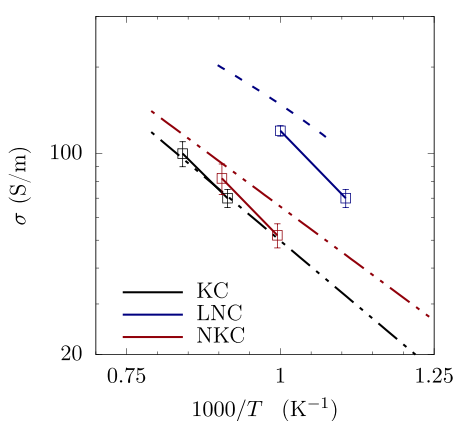
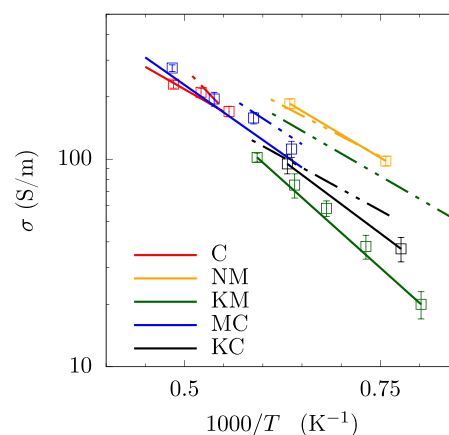
TABLE V. Parameters of the Arrhenius activation laws (8) and (9) for the electrical conductivity and the viscosity, obtained by the interpolation of all MD simulation points. P is in GPa.

	MgCO ₃	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂
σ_0 (S/m)	3842.5	2593.7	4838.7
E_a^σ (kJ/mol)	38	34	42
V_a^σ (cm ³ /mol)	$1.0 + 0.076P - 0.0036P^2$	$2.3 + 0.048P - 0.0041P^2$	$2.7 + 0.090P - 0.0043P^2$
η_0 (Pa s)	3.9×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1.3×10^{-4}
E_a^η (kJ/mol)	37	39	50
V_a^η (cm ³ /mol)	$2.1 - 0.02P$	$3.6 - 0.09P$	$3.4 - 0.05P$

conductivity of alkali carbonates is crucial for their industrial applications as electrolytes in fuel cell devices. Many experimental and numerical studies have been devoted to this issue. Hence, the electrical conductivity of the end members and of binary and ternary mixtures of the system Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃ has been abundantly documented.^{30,65,76,77} Because the addition of small amounts of alkaline-earth carbonates improves the performance of fuel cell devices, in particular, in terms of durability,⁷⁸ the electrical conductivity of the Li–K (62–38 mol. %) molten carbonate was measured by impedance spectroscopy and found to decrease linearly with small amounts of CaCO₃.¹ The electrical conductivity of carbonate melts is not only important for industrial applications, but it is also of fundamental interest to understand the conductivity anomalies in the asthenosphere of the Earth's mantle. To address this question, Gaillard *et al.*⁷ measured the electrical conductivity of binary and ternary mixtures in the Na–K–Ca system at atmospheric pressure. With regard to Ca-bearing mixtures, MD is in quantitative agreement with their values (deviation of 30% at most), but with a slightly higher activation energy (Fig. 8). Following the work of Gaillard *et al.*,⁷ Sifré *et al.*²³ studied (up to 3 GPa) Ca and Mg-bearing carbonate compositions: CaCO₃, a natural dolomite [\sim CaMg(CO₃)₂], K₂Mg(CO₃)₂,

K₂Ca(CO₃)₂, and Na₂Mg(CO₃)₂. These studies^{7,23} showed that the electrical conductivity depends slightly on the chemical composition (see Figs. 8 and 9). The smaller the cation and the lower its charge, the higher the electrical conductivity.^{23,77} As a consequence, the addition of CaCO₃ or MgCO₃ in a pure alkali carbonate reduces somewhat the conductivity.

Figure 9 reports the calculated (note that under the conditions of this study, electronic conductivity is negligible and the electrical conductivity can be evaluated as the ionic conductivity) and measured conductivities for CaCO₃ and for the above-mentioned Ca or Mg-bearing mixtures at 3 GPa. The agreement is very good for dolomite and for the Na₂Mg(CO₃)₂ mixture. Note that for dolomite at 3 GPa and 1800 K, Yoshino *et al.*⁷⁹ reported an electrical conductivity of 105 S/m, which is almost twice lower than the values of this study and from the work of Sifré *et al.*⁷⁵ Concerning CaCO₃, the calculated and measured electrical conductivities overlap within uncertainty (e.g., at 3 GPa and 1923 K, MD yields 210 ± 10 S/m whereas Sifré *et al.*²³ report 230 ± 25 S/m). The agreement between MD and experiments is also good for K₂Ca(CO₃)₂, although it

**FIG. 8.** Electrical conductivity at 1 bar from MD (square and plain lines as a guide to the eye) and from the experiments of Kojima²⁰ (dashed line) and of Gaillard *et al.*⁷ (long dashed and double dotted lines) for K₂Ca(CO₃)₂ (KC), Li₂Na₂Ca(CO₃)₃ (LNC), and Na₂K₂Ca(CO₃)₃ (NKC).**FIG. 9.** Electrical conductivity at 3 GPa calculated in MD (squares) and measured by Sifré *et al.*²³ (dashed line) for CaCO₃ (C) and several equimolar mixtures: Na₂Mg(CO₃)₂ (NM), K₂Mg(CO₃)₂ (KM), CaMg(CO₃)₂ (MC), and K₂Ca(CO₃)₂ (KC). Plain lines are the Arrhenius activation slopes for C and MC (see Table V) and guides to the eye for NM, KM, NK, and KC.

slightly degrades toward low temperatures. Most striking is our disagreement on the $K_2Mg(CO_3)_2$ mixtures (by a factor $\sim 2-3$, Fig. 9), although our force field satisfactorily reproduced the behavior of other Mg-containing mixtures. An explanation could be that this composition is the most dissymmetric one of our study (a small divalent cation coexists with a large monovalent cation in equal proportions). On the other hand, an experimental bias cannot be excluded because this mixture is known for being glass-forming and for easily decomposing.²¹

As already emphasized in previous studies, the increase in conductivity with temperature is well fitted by an Arrhenius law with activation energies ranging from 34 to 42 kJ/mol at $P = 1$ atm (Table V). Note that Gaillard *et al.*⁷ found E_a^σ in the range of 30–35 kJ/mol in alkali-bearing melts and Desmaele *et al.*³⁰ found ~ 20 kJ/mol for purely alkali melts by MD. The conductivity decreases weakly with pressure, which can be accounted for by an increase in the activation energy with P . Hence, we calculated that this energy is between 42 and 51 kJ/mol at 3 GPa depending on the melt composition, whereas Sifré *et al.*²³ reported values from 37 to 48 kJ/mol. For dolomite, these authors found an activation energy of 48 kJ/mol, while our calculated value is 41 kJ/mol. This is a fairly good agreement considering that the experimental error on each measurement is about 10%. As for Yoshino *et al.*,⁷⁹ they reported a value of 38 kJ/mol at 3 GPa. With regard to the calcite melt ($CaCO_3$), the activation energy calculated by MD (41 kJ/mol at 3 GPa) is much lower than the value reported by Sifré *et al.*²³ (76 kJ/mol at the same pressure), but consistent with the ones they reported for other carbonate compositions (in the range of 37–48 kJ/mol).

The electrical conductivity estimated from AIMD simulations [this study for $CaMg(CO_3)_2$ and the work of Vuilleumier *et al.*²⁷ for $CaCO_3$] is reported in Fig. 10. For $CaCO_3$, the agreement between MD and AIMD is good at 0.5 GPa but diminishes at higher pressures. As evoked in the case of diffusion coefficients, most of these discrepancies may be related to the small difference between the equation of state provided by the two models. At a given $T-P$, the density is smaller in the AIMD simulations, hence, the ionic mobility and the electrical conductivity are higher. For dolomite, given the large uncertainty on the AIMD value ($\sim 50\%$), it can only be stated that the results of the two simulations models (MD and AIMD) are compatible.

Another advantage of the MD approach is that phenomenological relations for transport properties can be tested. It can be shown that the electrical conductivity σ and the diffusion coefficients are linked by a generalized Nernst-Einstein relation, which takes into account the cross correlations between ionic motions, $\sigma = H\sigma^{NE}$, where

$$\sigma^{NE} = \frac{e^2}{k_B T V} \sum_s N_s z_s^2 D_s, \quad (10)$$

with N_s , z_s , and D_s being the number, the formal charge, and the self-diffusion coefficient of ions of atomic species s , respectively. The Nernst-Einstein relation assumes that ions move independently from each other. The Haven ratio,

$$H = \frac{\sigma}{\sigma^{NE}} = 1 + \sum_s H_s + \sum_s \sum_{s' \neq s} H_{ss'}, \quad (11)$$

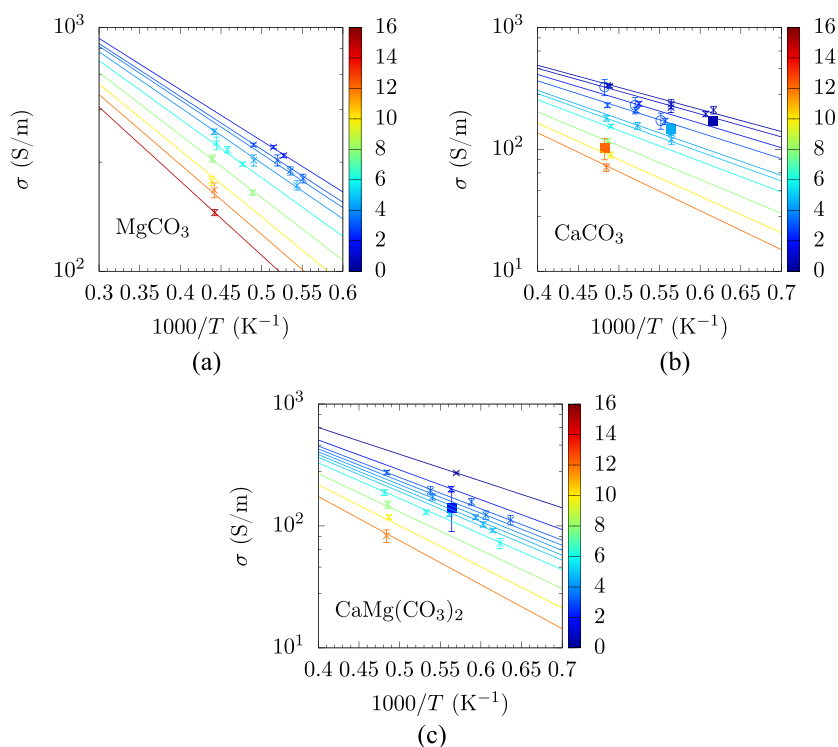


FIG. 10. Electrical conductivity from MD (crosses) and isobaric activation laws (plain lines) in $MgCO_3$ (a), $CaCO_3$ (b), and $CaMg(CO_3)_2$ (c). The pressures (in GPa) of the isobars are {2, 3, 3.5, 4.5, 6, 8, 10, 12, 15 GPa} for $MgCO_3$ (a), {0.5, 1, 2, 3, 4.5, 5, 6, 8, 10, 12 GPa} for $CaCO_3$ (b), and {0.1, 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 8, 10, 12} for $CaMg(CO_3)_2$ (c) and are referred to with a color code (vertical scale). Estimates from AIMD calculations (this study for $CaMg(CO_3)_2$ and the work of Vuilleumier *et al.*²⁷ for $CaCO_3$) are represented by plain squares.

accounts for the average cross correlations (through a scalar product) between the displacements of ions of species s

$$H_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \frac{z_s^2}{\sum_s N_s z_s^2 D_s} \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j \neq i}^{N_s} \left\langle \bar{\Delta}_i^{(s)}(t) \cdot \bar{\Delta}_j^{(s)}(t) \right\rangle,$$

where

$$\bar{\Delta}_i^{(s)}(t) = \vec{r}_i^{(s)}(t) - \vec{r}_i^{(s)}(0) \quad (12)$$

and the average cross correlations between the displacement of an ion i of species s ($\bar{\Delta}_i^{(s)}$) and that of an ion j of another species s' ($\bar{\Delta}_j^{(s')}$)

$$H_{ss'} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \frac{z_s z_{s'}}{\sum_s N_s z_s^2 D_s} \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_{s'}} \left\langle \bar{\Delta}_i^{(s)}(t) \cdot \bar{\Delta}_j^{(s')}(t) \right\rangle. \quad (13)$$

The Nernst-Einstein equation is recovered for $H = 1$, although it does not imply that H_s and $H_{ss'} \simeq 0$, as these two terms can cancel each other (see the work of Desmaele *et al.*³⁰). For instance, in MgCO_3 (for further details, see Table VI), H is close to 1 ($H = 0.92$) although its decomposition gives $H_{\text{Mg}} = -0.14$, $H_{\text{CO}_3} = -0.32$, and $H_{\text{Mg-CO}_3} = 0.38$. Furthermore, the fact that both H_{Mg} and H_{CO_3} contributions are negative implies that ions of the same species have a high probability of moving toward opposite directions [see Eq. (12)], which decreases the conductivity. Regarding the cation-anion correlation term, $H_{\text{Mg-CO}_3} = 0.38$, it is positive and almost exactly cancels out the $H_{\text{Mg}} + H_{\text{CO}_3}$ sum. Because Mg and CO_3 ions have charges of opposite signs [see Eq. (13)], $H_{\text{Mg-CO}_3} > 0$ is indicative of an anticorrelation of the displacements of the cations and of the anions, that is to say, they are, on average, moving toward opposite directions, which increases the conductivity. For CaCO_3 , an anticorrelation of all the ionic displacements is also observed: a positive contribution of the anion-cation correlation $H_{\text{Ca-CO}_3}$ is not fully overbalanced by the correlations between ions of the same species leading to a Haven ratio less than 1 ($H = 1 + H_{\text{Ca}} + H_{\text{CO}_3} + H_{\text{Ca-CO}_3} = 0.81$).

We carried on this approach with some binary mixtures (see Table VI), including dolomite. It is worth noting that the displacements of cations of the same species are mostly not correlated with one another (H_{X_1} and H_{X_2} both ~ 0 , where $X_1, X_2 = \text{Mg, Ca, Na, or K}$). However, the cross correlations between cationic displacements (as expressed by the term $H_{X_1-X_2}$) seem to depend on the charge of the cations. Indeed, in dolomite, $H_{X_1-X_2}$ is close to 0 ($H_{\text{Mg-Ca}}$

$= -0.03$), while in the investigated alkali-alkaline earth mixtures, it ranges between -0.16 and -0.22 . As for the other terms (H_{CO_3} and $H_{X-\text{CO}_3}$), they give opposite contributions to H (see Table VI). So, although the Nernst-Einstein equation yields, for the melts studied here, a reasonable estimation of the electrical conductivity (+10%–30% from the exactly calculated one, σ), it provides no information on the relevance of its underlying assumption (the ions move independently from each other). In fact, as we show it here, its usefulness relies on a cancellation effect between the different ion-ion correlations. As the dependence of this cancellation effect with composition, T or P , is nontrivial, we recommend a circumspect use of the Nernst-Einstein approximation.

C. Viscosity

Very little is known on the pressure dependence of the viscosity of molten carbonates. Based on molten salt data reviewed by Janz,⁶⁵ Wolff⁸¹ roughly estimated an order of magnitude (~ 100 mPas) for the viscosity of calcium-rich carbonatites at 973 K and ambient pressure. The *ex situ* measurements at mantle pressures ($P = 3$ GPa) made by Sykes *et al.*⁸² seem to greatly overestimate the viscosity of dolomitic melts (e.g., for 70:30 mol. % CaCO_3 – MgCO_3 , $\eta = 600$ mPas at 1473 K and 1 GPa) in light of the very high activation energy they obtained,²² probably because of an incomplete melting of the sample.⁸⁰ On the other hand, Dobson *et al.*²¹ performed the first *in situ* measurements of the viscosity of $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ melts, up to 5.5 GPa, by using the falling sphere method with X-ray radiography. In this pioneering experiment, the temperature was difficult to control and the relative error on viscosity was typically 50%, due to incomplete melting of the sample and to convection effects at the highest temperatures. Besides the limited frame rate used to capture the images of the falling sphere greatly reduces the accuracy of the final velocity measurement, which is crucial for determining the viscosity.²² Nevertheless, it was found that Ca, Mg-bearing carbonates under high T – P have a viscosity similar to that of alkali carbonates at 1 bar (6–36 mPas in the range of 2.5–5.5 GPa). This qualitative observation is consistent with the results of our MD calculations (see Fig. 11). However, we do not agree with the assertion of the authors³¹ that the effect of pressure on viscosity is negligible in the pressure range investigated (up to 5.5 GPa) and we think that this observation results from the large error bars of the study ($\sim 50\%$ on η and ± 0.5 GPa on P , see also the

TABLE VI. Haven ratio and its ionic contributions, where X denotes all cations. Note that the error bar on these quantities is of the order of the error bar on the electrical conductivity: $\sim 5\%$ – 10% . For mixtures, the notation X_1 (=Mg, Na, or K) and X_2 (=Ca or Mg) is the same as the one appearing in the composition name (first column, with M = Mg, C = Ca, N = Na, and K = K).

	T (K)	P (GPa)	σ (S/m)	H	H_{X_1}	H_{X_2}	H_{CO_3}	$H_{X_1-X_2}$	$H_{X-\text{CO}_3}$
MgCO_3	1823	3.0	245	0.92	−0.14	...	−0.32	...	0.38
CaCO_3	1773	1.0	220	0.81	−0.22	...	−0.35	...	0.38
MC	1573	3.0	112	0.85	−0.08	0	−0.36	−0.03	0.34
NM	1573	3.0	186	0.87	−0.04	−0.04	−0.29	−0.16	0.40
KM	1573	3.0	75	0.72	−0.10	−0.03	−0.23	−0.22	0.29
KC	1573	3.0	95	0.75	−0.10	−0.05	−0.25	−0.20	0.35

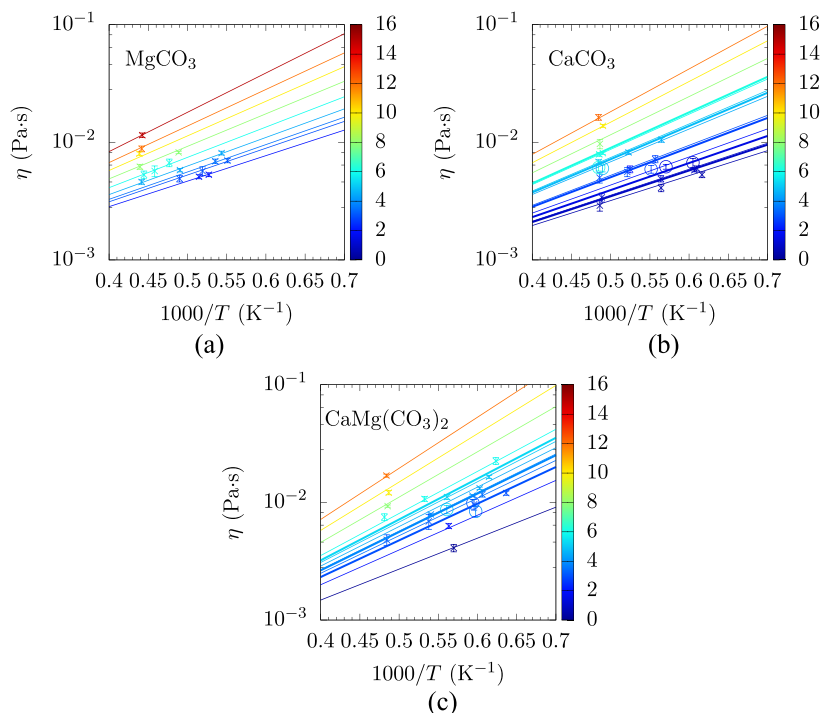


FIG. 11. Viscosity from MD (crosses) and isobaric activation laws (plain lines) in MgCO_3 (a), CaCO_3 (b), and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (c). The pressures (in GPa) of the isobars are {2, 3, 3.5, 4.5, 6, 8, 10, 12, 15 GPa} for MgCO_3 (a), {0.5, 1, 2, 3, 4.5, 5, 6, 8, 10, 12 GPa} for CaCO_3 (b), and {0.1, 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 8, 10, 12} for $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (c) and are referred to with a color code (vertical scale). The data recently reported by Kono *et al.*²² are plotted as circles, the corresponding isobars [0.9, 1.5, 2.8, 4.8 and 6.2 GPa for CaCO_3 and 3.0, 3.9 and 5.3 GPa for $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] obtained from the present MD study are reported for comparison (thicker blue lines).

discrepancy with the first results of Jones *et al.*⁸⁰). We calculated the viscosity of $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ at 0, 2.5 and 3 GPa and the viscosity of $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ at 3 GPa. The viscosity depends strongly on the temperature by following an Arrhenius law with an activation energy a little higher for $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ than for $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Even at these moderate pressures, it is obvious that the activation energy depends on pressure (Fig. 12), in contrast to the observation of Dobson *et al.*²¹. At a given pressure, we obtained similar activation energies for the two compositions $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (~ 80 kJ/mol at 3 GPa). However, these activation energies differ

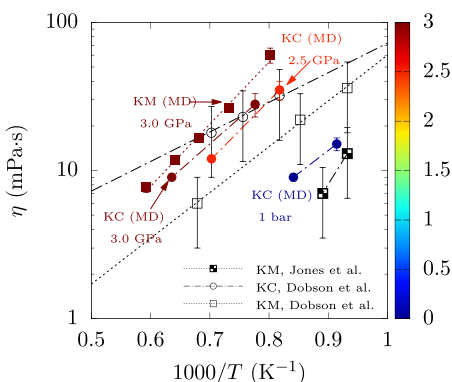


FIG. 12. Viscosity calculated by MD (plain symbols) and measured by Dobson *et al.*²¹ (empty symbols) and by Jones *et al.*⁸⁰ (half-empty symbols) for $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (KC, circles) and $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ (KM, squares). The color code refers to the pressure as indicated by the vertical scale (in GPa).

from the ones calculated for the end members CaCO_3 and MgCO_3 (43–49 kJ/mol), for dolomite (60 kJ/mol), and for alkali melts (31–39 kJ/mol)³⁰ at the same pressure. This illustrates that the viscosity depends not only on the temperature but also on the chemical composition. Recently, Kono *et al.*²² have reported viscosities of calcite and dolomitic ($\text{Mg}_{0.40}\text{Fe}_{0.09}\text{Ca}_{0.51}\text{CO}_3$) melts at temperatures just above the melting point up to 6.2 GPa, by using the falling sphere method with a powerful technique of ultra-fast synchrotron X-ray imaging. The measured viscosities (6–10 mPa·s, with an error of 9%) are of the same order of magnitude as those of Dobson *et al.*²¹, although the composition and the temperature differ in the two studies. The values of Kono *et al.*²² (at 0.9–6.2 GPa and 1653–2063 K for calcite, 3.0–5.3 GPa and 1683–1783 K for dolomite) are reported in Fig. 11. For calcite, a satisfying agreement (within 10%–15%, i.e., within the overlap of error bars) is found with our calculations, better than with the values of Vuilleumier *et al.*²⁷ For dolomite, the agreement, although comprised between 3% and 30%, is reasonable once considered some anomalous trend in the experimental data. Indeed, the viscosity measured by Kono *et al.*²² at 3.9 GPa and $1000/T \sim 0.6$ is lower than the one measured at 3.0 GPa at the same temperature, whereas the viscosity is expected to increase upon increasing pressure. Incidentally, we do not think that the small content (9 mol. %) of FeCO_3 in the experimental composition has a significant contribution to the viscosity and could account for the MD-experiment discrepancy.

For natrocarbonatite (Natro, $\text{Na}_{1.1}\text{K}_{0.18}\text{Ca}_{0.36}\text{CO}_3$) at 1 bar and 823 K (near eruption conditions at the Ol Doinyo Lengai volcano), we calculated a viscosity of 68 ± 10 mPa·s. We believe that this is a more reliable value than the estimation given by Treiman and Schedl⁸³ using molten salt data (5 mPa·s), which seems

rather low for a Ca-bearing mixture at relatively low temperatures. For example, compared with the alkali ternary eutectic mixture ($\text{Li}_{0.435}\text{Na}_{0.315}\text{K}_{0.25}\text{CO}_3$), the viscosity of natrocarbonatite is greater by a factor ~ 3 according to our MD calculations.³⁰ This is consistent with the observations, made by both experiments and simulations, of a decrease of the ionic conductivity upon addition of the alkaline-earth cation Ca.^{1,7} Interestingly, the calculated viscosity is much lower than the one measured by Norton and Pinkerton⁸⁴ for several carbonatitic melts issued from the eruption of Ol Doinyo Lengai in 1988. At 823 K, the measured viscosities vary a lot (10^2 – 10^4 mPa/s) as a result of varying compositions (with or without a silicate component), crystallinity (presence of crystals of various sizes), and vesicularity (presence of CO_2 bubbles). Consequently, for a composition close to the one we studied ($\text{Na}_{1.1}\text{K}_{0.18}\text{Ca}_{0.36}\text{CO}_3$), they reported a viscosity as high as ~ 600 mPa.s. At variance with experiments where a complete melting is uneasy to assess, the MD value (68 ± 10 mPa.s) is representative of carbonate melts. Besides, this oil-like viscosity is consistent with field observations where effusion of a very fluid lava is seen (see the videos of Fischer *et al.*⁸⁵ with the link of Ref. 86).

To obtain a phenomenological description of the viscosity of simple liquids, the Stokes-Einstein equation is often used,

$$\eta_{SE} = \frac{k_B T}{2\pi d D}, \quad (14)$$

where d is the diameter of the diffusing particle and D is its diffusion coefficient. In the present case, the latter is assumed to be given by the arithmetic mean of the diffusion coefficients, $D = \sum_s x_s D_s / \sum_s x_s$, where x_s is the molar fraction of ion of species s in the melt. We chose $d = 3.2, 3.5,$ and 3.4 \AA for MgCO_3 (M), CaCO_3 (C), and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (MC), respectively. The behavior of the MD-calculated viscosity with pressure and temperature was very well reproduced by Eq. (14) using these parameters (Fig. 13). To calculate the hydrodynamic diameter in a more grounded framework, we used the following expression: $d = x_X^2 d_{XX} + x_{\text{CO}_3}^2 d_{\text{CO}_3\text{CO}_3} + 2x_X x_{\text{CO}_3} d_{X\text{CO}_3}$, where x_X and x_{CO_3} are the molar fractions of cation X and of anion CO_3 , respectively,

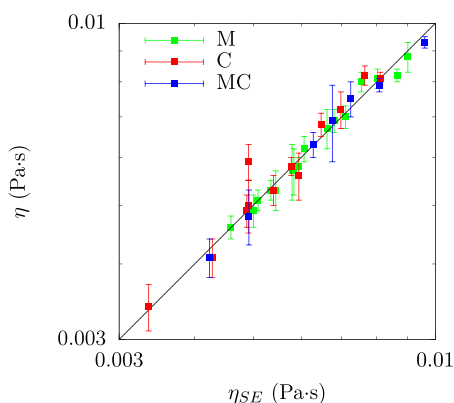


FIG. 13. Comparison of the viscosity calculated using the Green-Kubo formula, η , and the Stokes-Einstein equation, η_{SE} , at all T and P . The d parameter, figuring in Eq. (14), has been adjusted for MgCO_3 (M), CaCO_3 (C), and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (MC) to 3.2, 3.5, and 3.4 \AA , respectively, so as to align the data on the $\eta = \eta_{SE}$ bisector (black line).

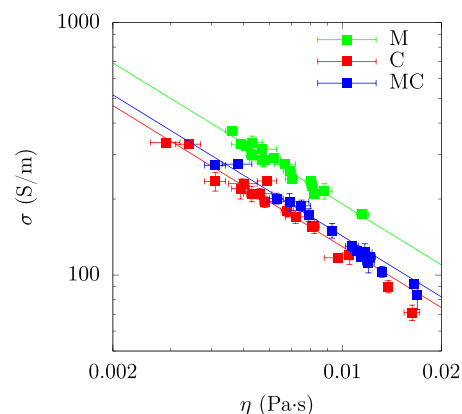


FIG. 14. Electrical conductivity as a function of viscosity. The squares are the MD data, and the lines are empirical fits of the MD data by equation $\sigma = A/\eta^{0.8}$ (where σ is in S/m and η in Pa s) with $A = 4.78, 3.25,$ and 3.58 for CaCO_3 (C), MgCO_3 (M), and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (MC), respectively.

and $d_{XX}, d_{\text{CO}_3\text{CO}_3},$ and $d_{X\text{CO}_3}$ the cation-cation, carbonate-carbonate, and cation-carbonate distances issued from the closest approach distances indicated by the corresponding PDFs (in fact, the d parameters correspond to the distances at which the integral of the PDFs is equal to 1). This ansatz leads to $d = 3.1, 3.4,$ and 3.3 \AA for $\text{MgCO}_3, \text{CaCO}_3,$ and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, respectively. These values are almost identical (-0.1 \AA) to the ones obtained by fitting the values of d to Eq. (14).

Finally, the electrical conductivity σ (in S/m) and the viscosity η (in Pa s) can be related by the following empirical formula:

$$\sigma = \frac{A}{\eta^{0.8}}, \quad (15)$$

where $A = 4.80, 3.25,$ and 3.58 for $\text{MgCO}_3, \text{CaCO}_3,$ and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, respectively (Fig. 14). A comparable relation between these two transport coefficients has also been highlighted experimentally and computationally for various melt compositions.^{23,27,30}

V. CONCLUSION

Following our previous work on the Li_2CO_3 – Na_2CO_3 – K_2CO_3 melts, we have studied the thermodynamics, the microscopic structure, and the transport properties (diffusion coefficients, electrical conductivity, and viscosity) of Ca and Mg-bearing carbonate melts up to 2073 K and 15 GPa. For that, we have developed an empirical force field benchmarked on data from experiments [density of the rhombohedral crystal phases at 300 K and up to 4 GPa, and the density and the compressibility of the $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ melt] and from AIMD simulations (microscopic structure of five liquids). The density and compressibility, evaluated for the metastable melts of MgCO_3 and CaCO_3 at 1100 K and 1 bar, are in very good agreement with the estimates of the experimental literature. Moreover, we have shown that alkaline-earth carbonate mixtures behave ideally regarding the density and the compressibility. Based on the example of a Na–Ca–K melt (natrocarbonatite), the assumption of an ideal behavior for alkali-alkaline-earth mixtures seems a little less accurate but still reasonable.

The equations of state of carbonate melts with a composition of prior interest in the study of the Earth's mantle [MgCO_3 , CaCO_3 , and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], as well as that modeling the natrocarbonatite emitted at the Ol Doinyo Lengai volcano ($\text{Na}_{1.10}\text{K}_{0.18}\text{Ca}_{0.36}\text{CO}_3$), were evaluated and modeled by a third-order Birch-Murnaghan formula. Covering a large T , P range, these data may help in the debate on the geodynamics of carbonatitic melts relative to silicate melts.⁸⁷

The analysis of the PDFs associated with the dolomitic melt showed an ideal behavior of the microscopic structure, as the PDFs in $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ are similar to the corresponding ones in CaCO_3 and in MgCO_3 . Moreover, no major modification of the structure was observed with increasing pressure.

As for the transport properties (diffusion coefficients, electrical conductivity, and viscosity), they evolve smoothly (Arrhenius-like) over the studied T - P domain. Thus, at the high T - P conditions of the Earth's mantle, Mg and Ca-bearing molten carbonates keep the main features of molten salts, namely, the ions are highly mobile. For example, the viscosity is comprised in the range of 1–100 mPas, i.e., in between the one of water and the one of olive oil at room conditions. However, the composition has a non-negligible effect on transport coefficients: calcomagnesian melts are systematically more viscous than their alkali counterparts. These results may provide new insights into magmatic processes implying carbonatitic melts.^{81,83,88}

Finally, we discussed the reliability of the phenomenological Nernst-Einstein and Stokes-Einstein equations that relate the diffusion coefficients to the electrical conductivity and to the viscosity, respectively. These relations are often used to infer one of the transport coefficients from another one that has been measured. According to the present study, both formulas lead to reasonable values. However, the underlying assumptions of the relations are not always representative of the transport mechanism itself. We have shown that the fairly good predictions provided by the Nernst-Einstein equation (which assumes that the ions move independently from one another) result from a partial cancellation of interionic dynamic correlations whose dependence with composition T or P is non-trivial. As a consequence, we recommend a circumspect use of the Nernst-Einstein approximation.

In summary, the overall agreement between the results of the MD simulations using this force field and the full set of available experimental data (thermodynamics and transport coefficients) provides evidence of the ability of our FF to describe with accuracy the properties of any melt in the MgCO_3 - CaCO_3 - Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 system.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

See [supplementary material](#) for the density of crystal phases calculated by anisotropic relaxation of the rhombohedral structures up to 4 GPa, the evolution of the PDFs issued by MD with increasing pressure (up to 15 GPa), and a summary of all calculated properties with their uncertainties.

ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results has received funding from the Région Ile-de-France and the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) under Grant agreement

(ERC, Grant No. 279790). The authors acknowledge GENCI for HPC resources (Grant No. 2015-082309).

REFERENCES

- V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé, and M. Cassir, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 19357 (2012).
- D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, *Electrochim. Acta* **160**, 74 (2015).
- D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, *Front. Energy Res.* **3**, 43 (2015).
- M. Cassir, S. McPhail, and A. Moreno, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 19345 (2012).
- M. Cassir, A. Ringuedé, and V. Lair, in *Molten Salts Chemistry*, edited by F. Lantelme and H. Groult (Elsevier, Oxford, 2013).
- R. Dasgupta and M. M. Hirschmann, *Nature* **440**, 659 (2006).
- F. Gaillard, M. Malki, G. Iacono-Marziano, M. Pichavant, and B. Scaillet, *Science* **322**, 1363 (2008).
- R. Dasgupta and M. M. Hirschmann, *Earth Planet. Sci. Lett.* **298**, 1 (2010).
- R. Dasgupta, *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 183 (2013).
- T. Hammouda and S. Keshav, *Chem. Geol.* **418**, 171 (2015).
- R. H. Mitchell, *Can. Mineral.* **43**, 2049 (2005).
- A. Woolley and B. Kjarsgaard, Carbonatite Occurrences of the World: Map and Database, Geological Survey of Canada, Open File 5796, 2008.
- J. Keller and A. N. Zaitsev, *Lithos* **148**, 45 (2012).
- A. R. Woolley and A. A. Church, *Lithos* **85**, 1 (2005).
- A. V. Spivak, Y. A. Litvin, S. V. Ovsyannikov, N. A. Dubrovinskaia, and L. S. Dubrovinsky, *J. Solid State Chem.* **191**, 102 (2012).
- N. A. Solopova, Y. A. Litvin, A. V. Spivak, N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, and V. S. Urusov, *Dokl. Earth Sci.* **453**, 1106 (2013).
- N. A. Solopova, L. Dubrovinsky, A. V. Spivak, Y. A. Litvin, and N. Dubrovinskaia, *Phys. Chem. Miner.* **42**, 73 (2015).
- A. J. Irving and P. J. Wyllie, *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 35 (1975).
- K. Suito, J. Namba, T. Horikawa, Y. Taniguchi, N. Sakurai, M. Kobayashi, A. Onodera, O. Shimomura, and T. Kikegawa, *Am. Mineral.* **86**, 997 (2001).
- T. Kojima, "Physical and chemical properties of molten carbonates," Ph.D. thesis, Kobe University, 2009.
- D. P. Dobson, A. P. Jones, R. Rabe, T. Sekine, K. Kurita, T. Taniguchi, T. Kondo, T. Kato, O. Shimomura, and S. Urakawa, *Earth Planet. Sci. Lett.* **143**, 207 (1996).
- Y. Kono, C. Kenney-Benson, D. Hummer, H. Ohfuji, C. Park, G. Shen, Y. Wang, A. Kavner, and C. E. Manning, *Nat. Commun.* **5**, 5091 (2014).
- D. Sifré, L. Hashim, and F. Gaillard, *Chem. Geol.* **418**, 189 (2015).
- S. M. Hurt and R. A. Lange, *Geochim. Cosmochim. Acta* **248**, 123 (2019).
- Z. Zhang and Z. Liu, *Chin. J. Geochem.* **34**, 13 (2015).
- Z. Li, J. Li, R. Lange, J. Liu, and B. Militzer, *Earth Planet. Sci. Lett.* **457**, 395 (2017).
- R. Vuilleumier, A. Seitsonen, N. Sator, and B. Guillot, *Geochim. Cosmochim. Acta* **141**, 547 (2014).
- X. Du, M. Wu, J. S. Tse, and Y. Pan, *ACS Earth Space Chem.* **2**, 1 (2018).
- D. Corradini, F.-X. Coudert, and R. Vuilleumier, *J. Chem. Phys.* **144**, 104507 (2016).
- E. Desmaele, N. Sator, R. Vuilleumier, and B. Guillot, *J. Chem. Phys.* **150**, 094504 (2019).
- Q. Liu and R. Lange, *Contrib. Mineral. Petrol.* **146**, 370 (2003).
- J. Hudspeth, C. Sanloup, and Y. Kono, *Geochem. Perspect. Lett.* **7**, 17 (2018).
- P. S. Yuen, M. W. Lister, and S. C. Nyburg, *J. Chem. Phys.* **68**, 1936 (1978).
- M. T. Dove, B. Winkler, M. Leslie, M. J. Harris, and E. K. H. Salje, *Am. Mineral.* **77**, 244 (1992).
- A. Pavese, M. Catti, G. D. Price, and R. A. Jackson, *Phys. Chem. Miner.* **19**, 80 (1992).
- A. Pavese, M. Catti, S. C. Parker, and A. Wall, *Phys. Chem. Miner.* **23**, 89 (1996).
- D. K. Fislér, J. D. Gale, and R. T. Cygan, *Am. Mineral.* **85**, 217 (2000).
- T. D. Archer, S. E. A. Birse, M. T. Dove, S. A. T. Redfern, J. D. Gale, and R. T. Cygan, *Phys. Chem. Miner.* **30**, 416 (2003).

- ³⁹P. Raiteri, J. D. Gale, D. Quigley, and P. M. Rodger, *J. Phys. Chem. C* **114**, 5997 (2010).
- ⁴⁰M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, 1954).
- ⁴¹M. J. Genge, G. D. Price, and A. P. Jones, *Earth Planet. Sci. Lett.* **131**, 225 (1995).
- ⁴²S. M. Hurt and A. S. Wolf, *Phys. Chem. Miner.* **46**, 165 (2018).
- ⁴³E. Desmaele, "Physicochemical properties of molten carbonates from atomistic simulations," Ph.D. thesis, Sorbonne Université, 2017.
- ⁴⁴J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, and J. Hutter, *Comput. Phys. Commun.* **167**, 103 (2005).
- ⁴⁵G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *Mol. Phys.* **92**, 477 (1997).
- ⁴⁶J. VandeVondele and J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **127**, 114105 (2007).
- ⁴⁷J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **122**, 014515 (2005).
- ⁴⁸S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- ⁴⁹C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- ⁵⁰M. Krack, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 145 (2005).
- ⁵¹A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- ⁵²C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- ⁵³S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- ⁵⁴S. Nosé, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- ⁵⁵S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- ⁵⁶W. Smith and T. Forester, *J. Mol. Graphics* **14**, 136 (1996).
- ⁵⁷S. A. T. Redfern, B. J. Wood, and C. M. B. Henderson, *Geophys. Res. Lett.* **20**, 2099, <https://doi.org/10.1029/93gl02507> (1993).
- ⁵⁸G. Fiquet, F. Guyot, and J.-P. Itie, *Am. Mineral.* **79**, 15 (1994).
- ⁵⁹J. Zhang, I. Martinez, F. Guyot, P. Gillet, and S. K. Saxena, *Phys. Chem. Miner.* **24**, 122 (1997).
- ⁶⁰N. L. Ross, *Am. Mineral.* **82**, 682 (1997).
- ⁶¹M. C. O'Leary, R. A. Lange, and Y. Ai, *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**, 3 (2015).
- ⁶²S. M. Antao and I. Hassan, *Can. Mineral.* **48**, 1225 (2010).
- ⁶³A. Buob, R. W. Luth, M. W. Schmidt, and P. Ulmer, *Am. Mineral.* **91**, 435 (2006).
- ⁶⁴A. Shatskiy, K. Litasov, and Y. Palyanov, *Russ. Geol. Geophys.* **56**, 113 (2015).
- ⁶⁵G. J. Janz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**(2), 1 (1988).
- ⁶⁶S. A. Markgraf and R. J. Reeder, *Am. Mineral.* **70**, 590 (1985).
- ⁶⁷R. M. Hazen, R. T. Downs, A. P. Jones, and L. Kah, *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 7 (2013).
- ⁶⁸M. C. O'Leary, R. A. Lange, and Y. Ai, *AGU Fall Meeting Abstracts* (American Geophysical Union, 2009), Vol. 1.
- ⁶⁹F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- ⁷⁰S. Kohara, Y. S. Badyal, N. Koura, Y. Idemoto, S. Takahashi, L. A. Curtiss, and M.-L. Saboungi, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3301 (1998).
- ⁷¹M. P. Allen and D. J. Tildesley, in *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989).
- ⁷²B. Hess, *J. Chem. Phys.* **116**, 209 (2002).
- ⁷³E. M. Adams, I. R. McDonald, and K. Singer, *Proc. R. Soc. A* **357**, 37 (1977).
- ⁷⁴F. Grasselli and S. Baroni, preprint [arXiv:1902.07256](https://arxiv.org/abs/1902.07256) (2019).
- ⁷⁵D. Sifré, E. Gardés, M. Massuyeau, L. Hashim, S. Hier-Majumder, and F. Gailard, *Nature* **509**, 81 (2014).
- ⁷⁶T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and K. Tanimoto, *J. Electrochem. Soc.* **154**, F222 (2007).
- ⁷⁷T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and K. Tanimoto, *J. Electrochem. Soc.* **155**, F150 (2008).
- ⁷⁸T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and K. Tanimoto, *J. Electrochem. Soc.* **150**, E535 (2003).
- ⁷⁹T. Yoshino, E. McIsaac, M. Laumonier, and T. Katsura, *Phys. Earth Planet. Inter.* **194-195**, 1 (2012).
- ⁸⁰A. P. Jones, D. Dobson, and M. Genge, *Geol. Mag.* **132**, 121 (1995).
- ⁸¹J. A. Wolff, *Geol. Mag.* **131**, 145 (1994).
- ⁸²D. Sykes, M. B. Baker, and P. J. Wyllie, in *Abstracts, AGU Spring Meeting* (American Geophysical Union, 1992), Vol. 73, p. 372.
- ⁸³A. H. Treiman and A. Schedl, *J. Geol.* **91**, 437 (1983).
- ⁸⁴G. Norton and H. Pinkerton, *Eur. J. Mineral.* **9**, 351 (1997).
- ⁸⁵T. Fischer, P. Burnard, B. Marty, D. Hilton, E. Füri, F. Palhol, Z. Sharp, and F. Mangasini, *Nature* **459**, 77 (2009).
- ⁸⁶NSF, *Alchemy in Tanzania? Gas Becomes Solid at Surface of Oldoinyo Lengai Volcano*, 2009.
- ⁸⁷Q. Liu, T. J. Tenner, and R. A. Lange, *Contrib. Mineral. Petrol.* **153**, 55 (2007).
- ⁸⁸A. H. Treiman, "Carbonatite magma: Properties and processes," in *Carbonatites: Genesis and Evolution* (Unwin-Hyman, London, 1989), p. 89.

Les magmas porteurs de volatils : H₂O, CO₂ et gaz rares

Sommaire

1	Du CO₂ dans les silicates : solubilité et vésicularité	97
1.1	Une solubilité du CO ₂ élevée : prédiction théorique et confirmation expérimentale	98
1.2	Propriétés des silicates porteurs de CO ₂	102
1.3	Vésicularité du CO ₂ dans les silicates	103
2	Des gaz rares dans les magmas	104
2.1	Solubilité des gaz rares dans les silicates	104
2.2	Solubilité des gaz rares dans les carbonates	106
3	Les magmas hydratés	107
3.1	L'eau dans les silicates	107
3.2	L'eau dans les carbonates : mesure de la densité de carbonates hydratés	129

Après avoir abordé les propriétés des silicates et des carbonates fondus aux chapitres précédents, nous allons voir à présent comment les substances volatiles (H₂O, CO₂ et gaz rares) s'incorporent dans les magmas et modifient éventuellement leur comportement dans le manteau ou lors d'une éruption. La structure, la densité, la viscosité ou la conductivité électrique des silicates ou des carbonates peuvent en effet être fortement affectées par de faibles teneurs en eau ou en dioxyde de carbone. Il s'agit d'abord d'estimer la solubilité de ces volatils pour connaître les quantités maximales que les magmas de différentes compositions peuvent transporter en fonction de la profondeur (pression et température) dans le manteau. Nous verrons également comment des bulles de CO₂ se forment dans un liquide silicaté saturé en dioxyde de carbone et comment ces bulles nous donnent des informations sur la provenance du magma.

Nous commencerons par nous pencher sur les silicates porteurs de CO₂ (section 1), puis nous nous intéresserons à la solubilité des gaz rares dans les silicates et dans les carbonates (section 2) et nous présenterons enfin notre article [Dufils 2020] sur les silicates hydratés à la section 3.

1 Du CO₂ dans les silicates : solubilité et vésicularité

Nous avons développé un champ de force qui prend en compte les interactions entre les molécules de CO₂ et les atomes du silicate, et notamment la réaction chimique avec les oxygènes du silicate : $\text{CO}_2 + \text{O}_{\text{sil}}^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$ (voir la section 3.3 du chapitre B). Plusieurs compositions représentatives des magmas terrestres, avec des teneurs différentes en SiO₂, ont ainsi été étudiées en fonction de la pression et de la température : la rhyolite (74 wt% SiO₂), le MORB (51 wt% SiO₂) et la kimberlite (37 wt% SiO₂). Une expérience numérique nous a d'abord permis d'évaluer la solubilité et la spéciation du CO₂ à haute pression (section 1.1) [Guillot 2011]. Les effets du CO₂ sur les propriétés des silicates saturés ont ensuite été analysés par des simulations AIMD et MD (section 1.2) [Guillot 2011, Vuilleumier 2015]. Et nous avons également étudié la dynamique de la formation de bulles de CO₂ dans un basalte sursaturé et quantifié sa vésicularité en fonction de la profondeur dans le manteau (section 1.3) [Aubry 2013].

1.1 Une solubilité du CO₂ élevée : prédiction théorique et confirmation expérimentale

Les mesures expérimentales de la solubilité ont principalement été réalisées pour des basaltes (MORB) à basse pression ($\sim 0,1$ GPa), parfois jusqu'à 2,5 GPa (soit ~ 75 km de profondeur). Elles mettent en évidence une augmentation linéaire de la solubilité avec la pression (loi de Henry)¹. Lorsque nous avons initié cette étude, il n'existait pas de mesures fiables de la solubilité du CO₂ à plus haute pression. La solubilité est en effet mesurée dans le verre *ex situ* et la trempe de l'échantillon peut fortement modifier la composition et la structure du silicate (fuite éventuelle de CO₂, verre sous-saturé, cristallisation de l'échantillon. . .).

Une simple expérience numérique est particulièrement efficace pour éviter ces écueils et déterminer la solubilité du CO₂ dans le liquide silicaté *in situ* et *in silico* [Guillot 2011]. Dans la boîte de simulation, une phase de CO₂ supercritique est en contact avec un silicate fondu, à une température et une pression données, comme le montre la figure E.1. On observe alors que des molécules de CO₂ pénètrent progressivement dans le liquide silicaté, diffusent, réagissent parfois avec des oxygènes pour former temporairement des ions carbonates (pendant ~ 10 ps à 2000 K et ~ 100 ps à 1400K), puis finissent par repasser dans la phase de CO₂. Il suffit alors de compter le nombre (moyen) de molécules de CO₂ dissoutes dans le silicate à l'équilibre (sous la forme moléculaire ou d'un ion carbonate) pour évaluer la solubilité, S_{CO_2} , du dioxyde de carbone (en g de CO₂ par g de liquide silicaté, avec une précision de $\pm 5\%$)².

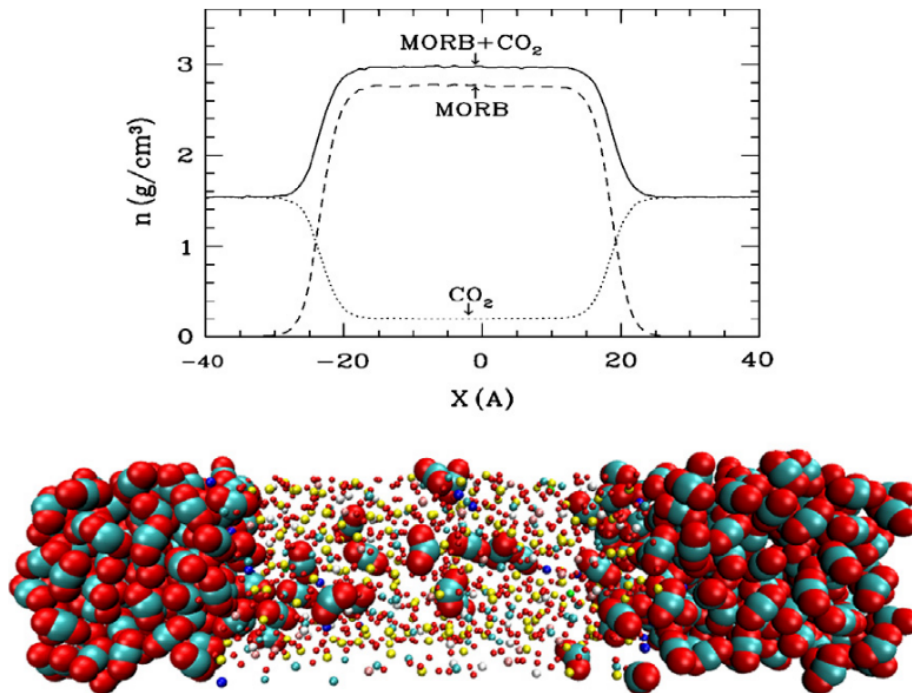


FIGURE E.1 – Boîte de simulation contenant au centre un MORB fondu (composé de 1000 ions) en contact avec une phase de CO₂ (300 molécules) à l'équilibre, à 5 GPa et 2273 K. Les conditions aux limites sont périodiques et les deux phases partagent deux interfaces. La taille des ions du silicate est réduite pour mettre en évidence les molécules de CO₂ dissoutes (sous la forme CO₂ ou CO₃²⁻). Les profils de densité n selon l'axe X perpendiculaire à l'interface sont représentés au-dessus, pour le MORB seul, le CO₂ seul et pour la totalité des atomes MORB+CO₂. La solubilité en g/g est donnée par le rapport $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{MORB+CO}_2}$ dans le MORB, pour $-15 \text{ \AA} < X < 15 \text{ \AA}$ (d'après [Guillot 2011]).

1. Ce sont ces données à basse pression qui nous ont permis d'ajuster des paramètres de notre champ de force décrivant les interactions CO₂-silicate (voir la section 3.3 du chapitre B).

2. Le nombre de molécules de CO₂ dans la boîte de simulation doit être suffisant, surtout à haute pression pour des solubilités élevées, pour s'assurer qu'une phase de CO₂ coexiste avec le silicate saturé en CO₂. Notons que cette condition n'est pas toujours remplie dans une expérience en laboratoire.

a) Solubilité

À basse pression, nos résultats, en très bon accord avec l'ensemble des mesures existantes, confirment un faible effet de la température et de la composition pour $P < 3$ GPa (voir la figure E.2). À plus haute pression, les estimations antérieures se basaient sur une extrapolation des valeurs mesurées à basse pression (un prolongement linéaire de la loi de Henry par exemple), elles prédisaient une solubilité relativement faible : ~ 4 wt% à 6–8 GPa, (voir par exemple [Eguchi 2018]). Nos simulations montrent au contraire que la solubilité du CO₂ augmente fortement avec la pression atteignant des valeurs de l'ordre de 20 wt% à 8 GPa (voir la figure E.2). Jusqu'à 8 GPa la solubilité dépend peu de la composition du silicate. En effet, dans les silicates polymérisés (rhyolite), le nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) est trop faible pour former un grand nombre d'ions carbonates, mais le réseau silicaté offre une structure moins compacte que dans un silicate dépolymérisé (kimberlite) qui permet ainsi d'insérer des molécules de CO₂. Cette subtile compensation entre effet énergétique et effet entropique conduit à une solubilité qui dépend relativement peu de la composition et du degré de polymérisation [Amalberti 2021]. À plus haute pression ($P > 10$ GPa) une hiérarchie s'établit tout de même, S_{CO_2} diminuant (faiblement) avec la polymérisation du silicate : 40 wt%, 31 wt% et 28 wt% dans la kimberlite, le MORB et la rhyolite respectivement, à 12 GPa et 2273 K [Guillot 2011]. Notons également que la solubilité diminue avec la température, principalement à haute pression, pour $P > 3$ GPa (voir la figure E.2).

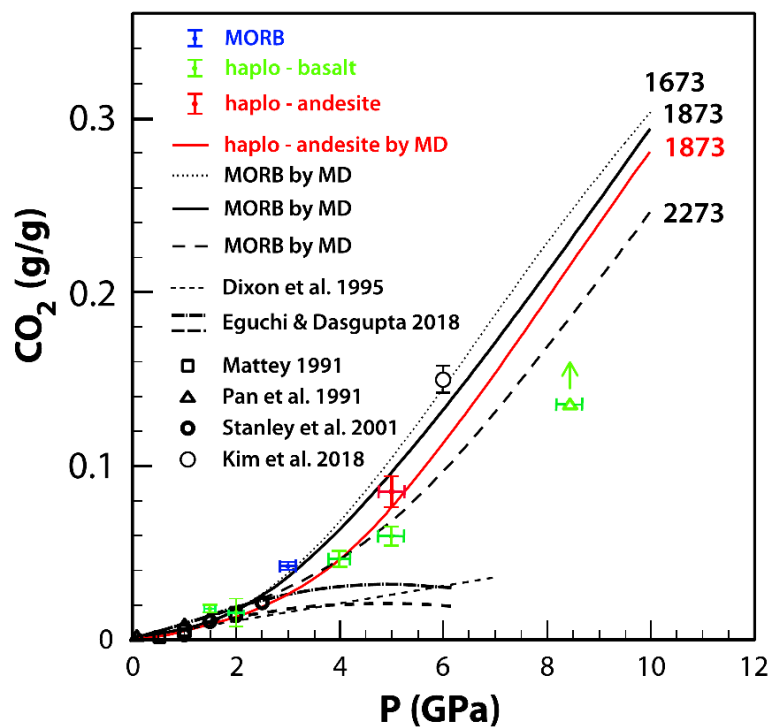


FIGURE E.2 – Solubilité du CO₂ (en g/g) en fonction de la pression dans différentes compositions : MORB (56,5 wt% SiO₂), haplo-basalte (49,2 wt%) et haplo-andesite (62,7 wt%). Les données expérimentales de cette étude (points en couleur) et de la littérature (symboles en noir) [Matthey 1991, Pan 1991, Stanley 2011, Kim 2018] sont comparées aux courbes obtenues par MD pour trois températures : 1673, 1873 et 2273 K. Le triangle vert avec la flèche correspond à la teneur en CO₂ d'un échantillon sous-saturé, cette valeur est donc inférieure à la solubilité à 8,5 GPa. Le cercle noir à 6 GPa correspond à une albite (NaAlSi₃O₈) [Kim 2018]. Les courbes en noir à basse pression (< 7 GPa) et basse solubilité ($< 0,04$ g/g) sont des extrapolations des données à très basses pressions [Dixon 1995, Eguchi 2018] (d'après [Amalberti 2021]).

b) Spéciation

Notre modèle permet également de donner des informations précieuses sur la spéciation du CO_2 évaluée par la fraction molaire d'ions carbonates, $X_{\text{CO}_3^{2-}} = N_{\text{CO}_3^{2-}} / (N_{\text{CO}_3^{2-}} + N_{\text{CO}_2})$, difficilement mesurable expérimentalement dans le liquide. Nous avons montré que $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ augmente avec la pression dans le silicate saturé en CO_2 , atteignant plus de 70 % pour $P \geq 12$ GPa, comme on le voit sur la figure E.3. Toutefois, contrairement à la solubilité, $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ dépend beaucoup de la composition et diminue avec le degré de polymérisation de la kimberlite à la rhyolite³. En effet, l'étude de la structure du liquide montre que les molécules de CO_2 s'associent préférentiellement à des oxygènes non-pontants (NBO) du silicate pour former une grande majorité d'ions carbonates non-pontants ou libres dans le basalte, alors qu'ils sont presque tous libres dans la kimberlite. Les ions carbonates libres s'associent à des cations modificateurs de réseau divalents, Ca ou Mg, selon la composition du liquide, sans pour autant former à haute température des structures carbonatées stables.

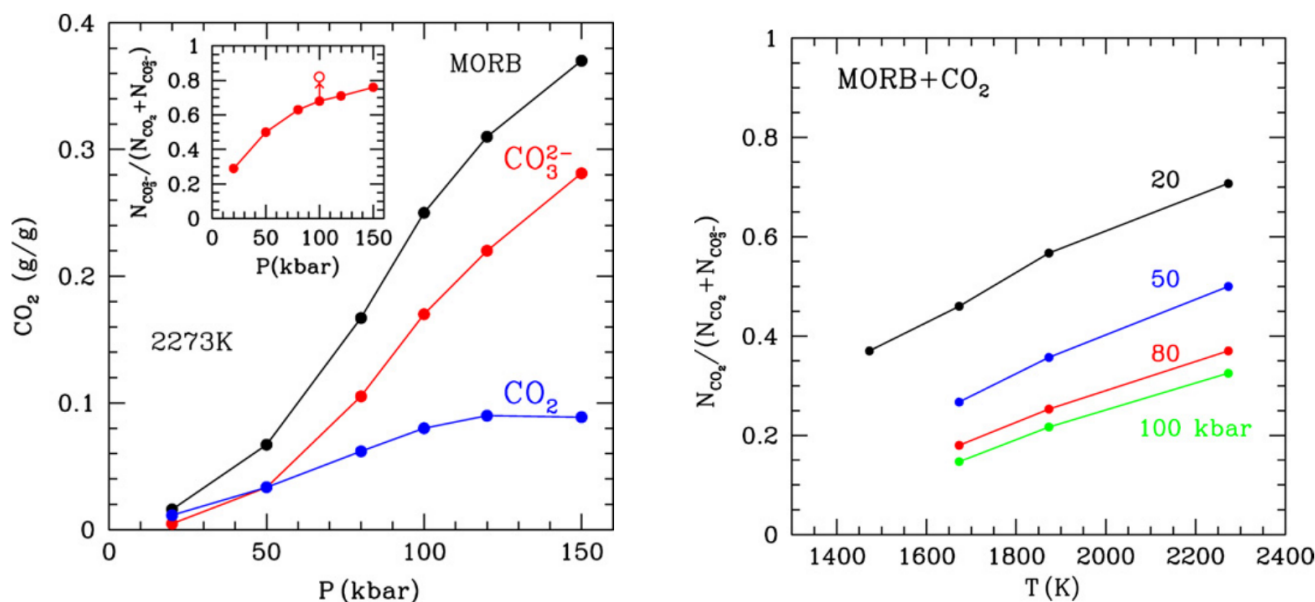


FIGURE E.3 – À gauche : Solubilité du CO_2 (en g/g) dans le MORB en fonction de la pression (en kbar : 10 kbar = 1 GPa) à 2273 K par simulations MD. Les contributions du CO_2 et du CO_3^{2-} évoluent différemment avec la pression. L'encart montre l'évolution de $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ avec la pression. La flèche indique l'augmentation de la teneur en CO_3^{2-} dans un liquide sous-saturé (2 wt% CO_2). À droite : $1 - X_{\text{CO}_3^{2-}}$ en fonction de la température pour différentes pressions (en kbar) [Guillot 2011].

Par ailleurs, en accord avec des travaux expérimentaux (voir par exemple [Morizet 2001, Nowak 2003, Korschak 2014]), $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ augmente fortement lorsque la température diminue, comme le montre la figure E.3. La quantité de CO_2 moléculaire pourrait ainsi être indétectable dans le verre, ce qui explique pourquoi seuls des ions carbonates sont observés dans les verres basaltiques par spectroscopie IR. Une fois de plus l'état d'un verre ne reflète pas nécessairement celui du liquide à haute température.

3. Cette tendance a été confirmée par des simulations *ab initio* avec un effet de composition plus marqué que dans les simulations MD [Vuilleumier 2015] : $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ passe de 85 % (89 % en MD) dans le basalte à 98 % (92 % en MD) dans la kimberlite à 12 GPa et 2273 K. Remarquons que dans les deux types de simulation, AIMD et MD, une nouvelle espèce chimique éphémère (durée de vie moyenne ~ 175 fs) a été identifiée dans le basalte : le pyrocarbonate $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$, résultant de la réaction d'un CO_2 et d'un CO_3^{2-} [Vuilleumier 2015] (voir la note 3 du chapitre D).

c) Confirmation expérimentale et conséquences

La forte augmentation de la solubilité du CO₂ avec la pression que nous avons mise en évidence a été confirmée par deux études expérimentales. La première évalue la solubilité dans l'albite (NaAlSi₃O₈) à 15 wt% à 6 GPa [Kim 2018], une valeur tout à fait compatible avec nos résultats, bien que les compositions étudiées soient différentes (voir la figure E.2). La seconde étude est le fruit d'une collaboration avec Philippe Sarda (Paris-Saclay), Daniel Neuville (IPGP), Julien Amalberti (Paris-Saclay, IPGP), Charles Le Losq (IPGP) et leurs collaborateurs, qui ont mesuré la solubilité du CO₂ dans des compositions proches de celles du MORB et de l'andésite, à des pressions comprises entre 1,5 et 8 GPa (et 1800–2100 K). Les valeurs estimées reposent sur des analyses subtiles de spectroscopie Raman et de microscopie électronique à balayage (SEM)⁴. L'accord avec les prédictions de la dynamique moléculaire est remarquable, comme le montre la figure E.2 [Amalberti 2021]⁵.

Cette étude expérimentale confirme ainsi la capacité des liquides silicatés à intégrer de grandes quantités de CO₂ en profondeur dans le manteau, ce qui apporte un nouvel éclairage sur divers phénomènes en sciences de la Terre :

- L'atmosphère primitive de la Terre : L'océan magmatique qui recouvrait notre planète après sa formation aurait ainsi pu contenir des quantités de CO₂ plus importantes qu'on le pensait, conduisant par dégazage à une atmosphère primitive beaucoup plus riche en CO₂ (voir la figure A.3).
- La couche D'' : À la base du manteau terrestre, alors que la différenciation a déjà donné lieu à la formation du noyau, composé de fer à 80–85 %, du CO₂ aurait pu se dissoudre dans le noyau sous forme de carbure de fer. La composition du noyau en éléments légers (environ 15 wt%), comme l'oxygène, le silicium et le carbone, est encore mal connue. Des modèles basés sur des données sismologiques et des calculs thermodynamiques prédisent la présence de magmas, vestiges de l'océan magmatique primitif, dans la couche D'' à 2700–2900 km de profondeur, à l'interface avec le noyau [Labrosse 2007]. Compte tenu des fortes pressions (~ 100–130 GPa), ce magma pourrait encore contenir de grandes quantités de carbone. Des mesures *in situ* et des simulations à ces pressions extrêmes seraient nécessaires pour répondre à cette question.
- La formation des carbonatites et des kimberlites : Lors de la fusion partielle des roches du manteau, à très faible fraction volumique ($\leq 0,1$ %) la composition initiale du liquide est essentiellement carbonatitique, puis la teneur en SiO₂ augmente avec la fusion des roches silicatées pendant l'ascension du magma [Dasgupta 2006]. La pression diminuant, le mélange pourrait devenir immiscible et former un liquide silicaté (contenant du CO₂) et un liquide carbonaté (contenant de la silice) [Fischer 2009]. Cette immiscibilité pourrait être à l'origine de la formation des carbonatites et des kimberlites [Kamenetsky 2015]. Nous aborderons cette question dans la conclusion de ce mémoire.
- Les éruptions explosives et le dégazage du manteau : Des magmas produits en profondeur et contenant de fortes teneurs en CO₂ (jusqu'à 25 wt% à 8 GPa, soit à 240 km de profondeur) pourraient donner lieu à des éruptions explosives lors de leur dégazage brutal (voir la section 1.3), comme le suggère l'observation de dépôts pyroclastiques avec des vésicularités élevées le long des dorsales océaniques. En prenant mieux en compte ces éruptions et le dégazage continu du manteau par des magmas plus riches en CO₂ qu'on ne le pensait, les flux de dioxyde de carbone vers l'atmosphère pourraient être supérieurs aux estimations actuelles.

4. Les précisions suivantes montrent à quel point l'estimation de la solubilité du CO₂ à haute pression est difficile à réaliser. Jusqu'à 4 GPa, les échantillons contiennent des vésicules de CO₂ qui prouvent que la matrice silicatée vitreuse est bien saturée en CO₂. À plus haute pression, lorsque le système est partiellement cristallisé, la contribution de micro-cristaux d'aragonite (CaCO₃) doit être prise en compte pour estimer la teneur globale en CO₂. L'échantillon basaltique à 8,5 GPa ne présente aucune vésicule et sa teneur mesurée en CO₂ est compatible avec la quantité de carbone initialement introduite dans le système, 13,6 wt% CO₂, montrant que le silicate est sous-saturé et que cette valeur est une sous-estimation de la solubilité. Remarquons qu'à cette pression (et à 1873 K), une solubilité d'environ 25 wt% est prédite par les simulations.

5. Cette publication commune a fait l'objet d'une communication sur le [site de l'INSU](#) du CNRS, le 2 décembre 2021.

1.2 Propriétés des silicates porteurs de CO₂

Pour mieux comprendre les modifications de la structure et des propriétés des liquides silicatés contenant du CO₂, nous avons utilisé conjointement des simulations MD (avec le champ de force 2007) et AIMD, réalisées par Rodolphe Vuilleumier et Ari Seitsonen [Vuilleumier 2015]. Cette étude nous a également permis de mettre en évidence des défauts de notre champ de force 2007, certains étaient attendus comme la fluidité trop importante du liquide simulé. La structure du liquide décrite par les $g(r)$ est assez similaire dans les deux types de simulation, même si la MD a tendance à surestimer l'intensité de la liaison C-Si et à sous-estimer celle de la liaison C-Al et que les corrélations C-Ca et C-Mg sont plus prononcées dans les simulations AIMD. Comme nous l'avons indiqué plus haut, les effets de composition sur la spéciation sont plus marqués dans les simulations AIMD que dans celles de MD.

a) Effet du CO₂ sur la densité

Pour estimer la flottabilité d'un liquide silicaté contenant du CO₂, nous avons calculé par MD la densité du MORB et de la kimberlite en fonction de la pression pour plusieurs teneurs en CO₂ (à 2273 K) [Guillot 2011]. L'accord avec une mesure (par « sink/float ») réalisée dans un MORB avec 5 wt% CO₂ à 19,5 GPa [Ghosh 2007] est excellent (à 0,5 % près). Nous montrons ainsi que l'ascension dans le manteau d'un silicate fondu à 410 km de profondeur (au-dessus de la zone de transition à ~13 GPa n'est possible qu'à condition qu'il contienne au moins 2 wt% de CO₂, pour un MORB, ou au moins 5 wt% de CO₂ pour une kimberlite. Sans cet apport en CO₂ un magma resterait piégé dans la zone de transition, avec de possibles implications pour la convection mantellique [Lee 2010].

b) Effet du CO₂ sur les propriétés de transport

Ces effets sont assez mal connus et contradictoires selon les données expérimentales (voir les références dans [Vuilleumier 2015]). L'ajout de CO₂ pourrait entraîner une baisse plus ou moins importante de la viscosité à des températures proches de la transition vitreuse.

D'après nos simulations⁶, une grande quantité de CO₂ (~ 20 wt%) dissoute dans un silicate n'a pratiquement aucun effet sur les coefficients de diffusion des éléments du basalte et relativement peu sur ceux de la kimberlite (baisse de 25–50 % selon les éléments), en tout cas aux hautes température (2273 K) et pression (12 GPa). Le carbone (CO₂ ou CO₃²⁻) a d'ailleurs un comportement diffusif très proche de celui des cations alcalino-terreux, Ca et Mg, comme dans les carbonates calco-magnésiens (voir la section 2.1 du chapitre D).

De manière cohérente, les simulations AIMD et MD montrent que le CO₂ ne change presque pas la conductivité électrique du silicate, basalte ou kimberlite, à haute température (2073 K) et haute pression (12 GPa). Ce résultat semble en accord avec de très rares données expérimentales, à condition de prendre en compte les différences de composition et de conditions thermodynamiques (voir la discussion de la section 3.3 de [Vuilleumier 2015]). Ainsi, une partie significative des molécules de CO₂ dissoutes se lie à des oxygènes non-pontants pour former des ions carbonates, une moindre proportion s'associe à des oxygènes pontants, sans pour autant briser les liaisons Si-O. Les molécules de CO₂ restantes se logent dans des cavités du réseau silicaté. Pour résumer, les molécules de CO₂ s'associent au réseau sans vraiment le dissocier, ce qui pourrait expliquer les effets moindres du CO₂ sur les propriétés de transport des silicates aux hautes température et pression, comparés à ceux de l'eau, dont la solubilité dans les silicates est d'ailleurs beaucoup plus élevée (d'un ordre de grandeur) que celle du CO₂ (voir section 3) [Amalberti 2021].

6. Le liquide simulé à l'aide du champ de force 2007 étant trop fluide les coefficients de diffusion calculés par MD sont supérieurs d'un facteur 2 environ à ceux estimés par AIMD, mais les incertitudes sont trois fois plus importantes avec l'AIMD qu'avec la MD, compte tenu des faibles durées simulées par AIMD (~ 20 ps).

1.3 Vésicularité du CO₂ dans les silicates

Des échantillons de roche magmatique (MORB) sont collectés après éruption entre 1000 et 5000 m sous le niveau de la mer le long des dorsales océaniques. Certaines contiennent des vésicules de gaz prises dans le verre silicaté, preuve que le dégazage du magma a été interrompu par le brusque refroidissement au contact de l'eau mer (voir la figure E.4).

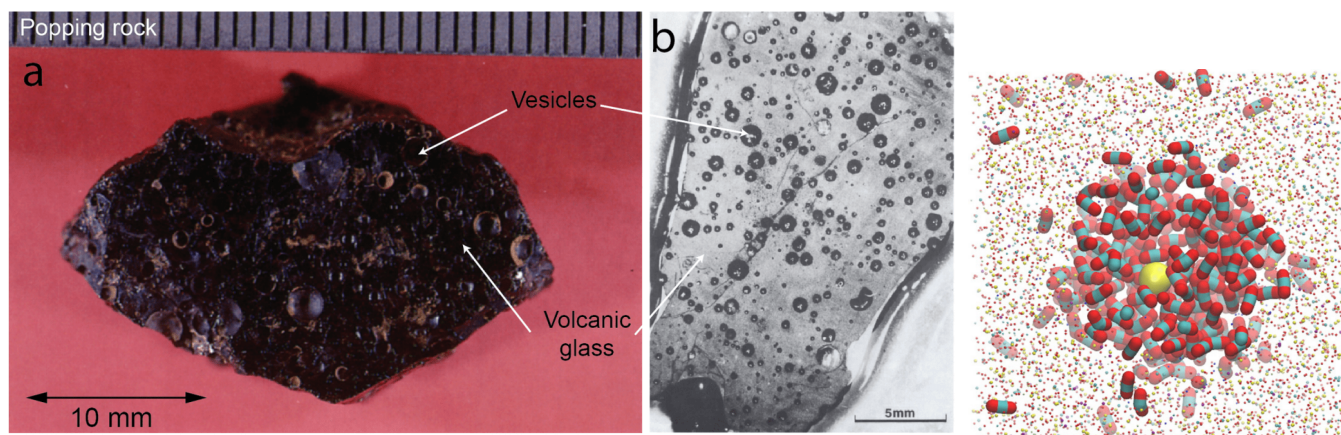


FIGURE E.4 – Vésicules et bulles de gaz, de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique. À gauche : a) Photo d'une « popping rock » avec une vésicularité de 16–18 % et b) Photo d'une section d'échantillon 2πD43 [Sarda 1990]. Collectés sous la mer le long des dorsales océaniques, ces échantillons sont sursaturés en CO₂ (d'où la formation de bulles qui deviennent des vésicules une fois le magma refroidi). La différence de pression entre le CO₂ contenu dans les vésicules et l'atmosphère, les fait parfois éclater quand ils sont remontés sur le pont d'un bateau (d'où leur nom). À droite : Boîte de simulation contenant un MORB sursaturé en CO₂ et un atome d'hélium (en jaune) à 0,5 GPa et 1873 K. La taille des ions du silicate est réduite pour mettre en évidence les molécules de CO₂ dissoutes. La bulle de CO₂ au centre s'est formée suite à une décompression du liquide de 5 à 0,5 GPa. L'atome d'hélium s'est simultanément associé à la bulle de CO₂ au moment de sa formation [Aubry 2013].

L'estimation de la teneur en CO₂ de ces échantillons, de leur vésicularité, c'est-à-dire la fraction volumique occupée par les bulles de CO₂, et de leur teneur en gaz rares peut livrer des informations sur la région source du manteau dont ils sont issus [Sarda 1990].

Lors du stage de M2 de Geoffroy Aubry, nous avons utilisé la solubilité du CO₂ que nous avons déterminée, pour évaluer l'évolution de la vésicularité⁷ d'un MORB en profondeur en fonction de sa teneur initiale en CO₂ dans le manteau. La figure E.5 montre que nos calculs reproduisent parfaitement les données expérimentales exprimant la vésicularité en fonction de la teneur en CO₂ des échantillons. De plus, la connaissance de la solubilité en fonction de la pression nous permet d'évaluer la profondeur à laquelle le magma est devenu saturé dans le manteau. Pour la plupart des échantillons de MORB collectés, cette profondeur est inférieure à 15 km, mais quelques échantillons qui présentent une vésicularité élevée, comme les « popping rocks », pourraient provenir de régions beaucoup plus profondes (~90 km).

7. L'égalité des potentiels chimiques du CO₂ dans le silicate et dans les vésicules, et la conservation du nombre de molécules de CO₂, impliquent une relation très simple entre la vésicularité, la solubilité et les densités du silicate et de la phase CO₂ [Aubry 2013].

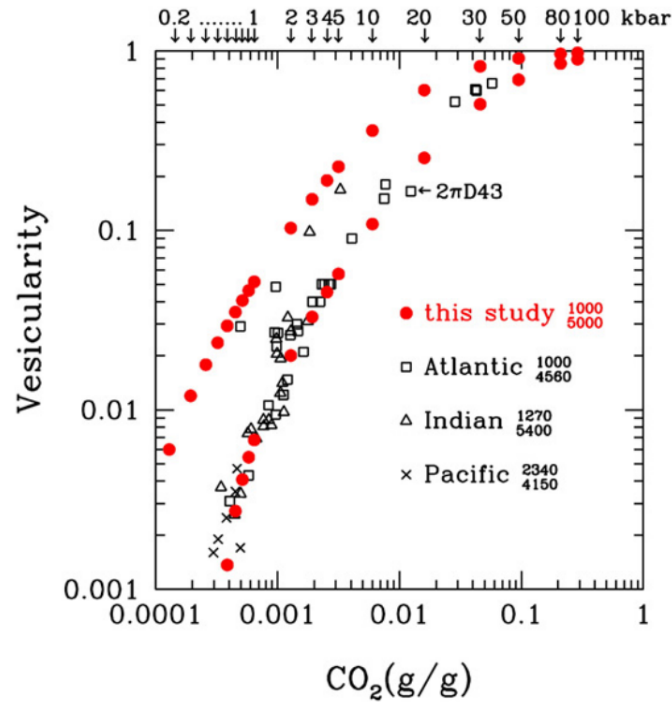


FIGURE E.5 – Vésicularité (en % volumique) du MORB évaluée par MD (rouge) aux pressions correspondant à 1000 et 5000 m sous le niveau de la mer, en fonction de la teneur totale en CO_2 du basalte. Au-dessus de la figure est indiquée la pression de saturation correspondant à la teneur en CO_2 déterminée par nos simulations. Les données expérimentales provenant d'échantillons collectés à différentes dorsales océaniques sont indiquées par des symboles noirs (avec leur profondeur) [Pineau 2004, Chavrit 2014] (d'après [Aubry 2013]).

2 Des gaz rares dans les magmas

Les gaz rares et leurs rapports isotopiques sont des marqueurs fondamentaux de la dynamique du manteau terrestre (voir par exemple [Albarède 2008, Gonnermann 2009]). À l'état de traces dans les minéraux du manteau, les gaz rares sont incorporés dans les magmas lors de la fusion partielle des roches. Si le liquide silicaté devient sursaturé en eau ou en dioxyde de carbone pendant l'ascension (voir la section 1.3), des atomes de gaz rares peuvent migrer vers les bulles et être émis dans l'atmosphère lors du dégazage du magma, ou au contraire rester dans la matrice silicatée.

Pour mieux comprendre l'incorporation et le transport des gaz rares dans les magmas, nous avons étudié plusieurs propriétés (structure, coefficients de diffusion...) et notamment leur solubilité dans les liquides silicatés et les bulles de CO_2 (section 2.1) et dans les liquides carbonatés (section 2.2).

2.1 Solubilité des gaz rares dans les silicates

En prenant en compte les interactions des gaz rares (He, Ne, Ar et Xe) avec les atomes du silicate dans notre champ de force (voir la section 3.3 du chapitre B), nous avons calculé la solubilité de ces atomes très peu réactifs dans plusieurs compositions (rhyolite, MORB et olivine) avec deux méthodes numériques complémentaires : i) une expérience numérique par MD dans laquelle le liquide silicaté est en contact avec une phase fluide de gaz rare (comme celle réalisée avec le CO_2 , voir la figure E.1) et ii) la méthode d'insertion de Widom (ou TPM, voir la page 21), particulièrement efficace pour évaluer les faibles solubilités [Guillot 2012].

Pour ces gaz inertes, la solubilité diminue avec la taille de l'atome du gaz rare et augmente avec le degré de polymérisation (la teneur en SiO_2), de l'olivine à la rhyolite, comme on le voit sur la figure E.6. En effet, la méthode d'insertion de Widom (TPM) montre clairement que la solubilité est principalement contrôlée

par le coût en entropie de la formation d'une cavité pour insérer un atome de gaz rare dans le silicate (coût qui augmente avec la taille du gaz rare). Le coût énergétique est lui secondaire. La solubilité augmente rapidement avec la pression, atteint un maximum (entre 2 et 7 GPa selon le gaz rare et le silicate), puis décroît lentement à plus haute pression (voir la figure E.6).

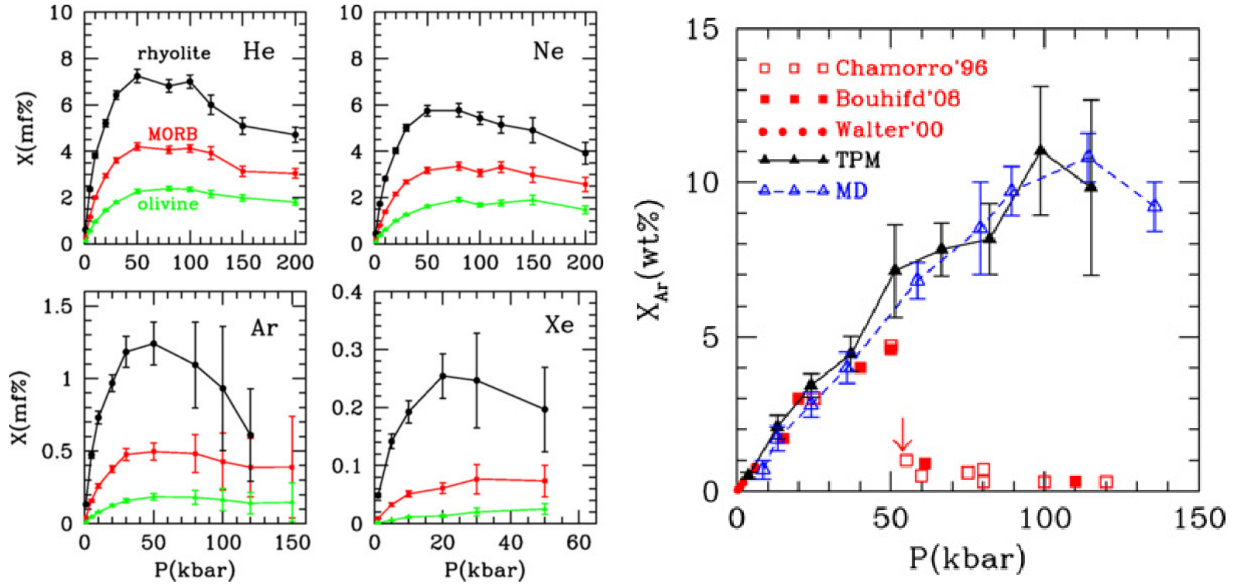


FIGURE E.6 – À gauche : Solubilité (en fraction molaire) de He, Ne, Ar et Xe dans la rhyolite, le MORB et l'olivine à 2273 K en fonction de la pression (10 kbar = 1 GPa), calculée par la méthode d'insertion de Widom (TPM). À droite : Solubilité (en fraction massique) de Ar dans la silice liquide à 2600 K, évaluée par nos simulations à l'aide de la méthode TPM et par l'expérience numérique de l'interface entre les deux phases (MD). Les données expérimentales sont en rouge [Chamorro-Perez 1996, Walter 2000, Bouhifd 2008] (d'après [Guillot 2012]).

À basse pression la solubilité calculée est en très bon accord avec les nombreuses données expérimentales, et ce quels que soient le gaz rare et la composition du silicate : l'olivine, le MORB et la rhyolite⁸ (voir références dans [Guillot 2012]).

Les données à haute pression sont bien sûr beaucoup plus rares et seules deux équipes expérimentales ont mesuré la solubilité *in situ* dans des cellules à enclumes de diamant chauffées par laser [Chamorro-Perez 1996, Chamorro-Perez 1998, Bouhifd 2006, Bouhifd 2008]. Contrairement à la lente décroissance de la solubilité que nous trouvons à haute pression, ces deux équipes ont mis en évidence une chute brutale de la solubilité, comme celle de l'argon dans l'olivine ou dans la silice, à la même pression ~ 5 GPa (voir la figure E.6). Pour comprendre ce désaccord entre théorie et expérience, nous avons réalisé plusieurs tests, en particulier dans la silice pour laquelle il existe d'autres champs de force : i) les deux méthodes numériques d'évaluation de la solubilité, TPM et MD, donnent des résultats similaires (voir la figure E.6) et ii) le même comportement de la solubilité est obtenu avec différents champs de force, pour la silice (potentiel CHIK [Carré 2008]) et pour l'argon [Ross 1986]. Une telle décroissance progressive de la solubilité avec la pression est également soulignée dans de récentes simulations de MD, utilisant un champ de force déterminé par une méthode de « machine-learning » et des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité [Wang 2023].

Dans notre étude par simulation MD, nous avons également calculé les coefficients de diffusion des gaz rares en fonction de la température et de la pression et décrit la structure du silicate au voisinage des atomes de gaz rares [Guillot 2012].

8. Rappelons que seule la solubilité des gaz rares dans le MORB à 1673 K à basse pression a été utilisée pour fixer les valeurs de certains paramètres du champ de force (voir la section 3.3 du chapitre B).

Fractionnement des gaz rares entre silicates et bulles de CO₂

Pour étudier le transfert des atomes de gaz rares (He, Ne, Ar et Xe) dans les bulles de CO₂ contenues dans un magma sursaturé lors de son ascension, nous avons adapté notre champ de force pour qu'il traite les interactions entre ces trois substances : les atomes du silicate, les molécules de CO₂ et les atomes de gaz rares (voir la section 3.3 du chapitre B).

Les simulations de MD réalisées par Geoffroy Aubry pendant son stage de M2 ont permis d'évaluer les coefficients de partage des gaz rares entre le liquide basaltique (MORB) sursaturé en CO₂ et les bulles de dioxyde de carbone, en fonction de la pression et de la vésicularité [Aubry 2013]. En comparant nos résultats avec la vésicularité et les teneurs en gaz rares mesurées dans des échantillons de roche basaltique, nous avons pu quantifier plusieurs scénarios de dégazages successifs du magma au cours de son ascension dans le manteau.

Les rapports isotopiques de gaz rares (comme la valeur élevée de ⁴He/⁴⁰Ar mesurée dans les vésicules de CO₂ d'échantillons de MORB) sont parfois interprétés par une différence importante entre les coefficients de diffusion des gaz rares (par exemple He et Ar) [Aubaud 2004]. À haute température (2273 K), nous ne notons pas de tels écarts [Guillot 2012]. Enfin, pour décrire la formation des bulles de CO₂ à l'échelle nanométrique, une expérience numérique simulant une chute de pression imposée au basalte saturé en CO₂, et contenant un atome de gaz rare, a montré que ce dernier est transféré simultanément dans la bulle de CO₂ lors de sa formation (voir la figure E.4), suggérant que la différence de diffusion entre He et Ar durant le dégazage d'un magma n'a pratiquement aucun effet sur les rapports He/Ar mesurés dans les vésicules.

2.2 Solubilité des gaz rares dans les carbonates

Une seule étude expérimentale a été consacrée à la mesure de la solubilité des gaz rares (He et Ar) dans des carbonates fondus, et uniquement pour des mélanges K₂CO₃-CaCO₃ à pression atmosphérique [Burnard 2010]. Pour compléter ces données expérimentales, nous avons utilisé notre champ de force (voir la section 3.3 du chapitre B) pour évaluer la solubilité de He, Ne, Ar et Xe en fonction de la pression dans plusieurs compositions : les mélanges K₂CO₃-CaCO₃, la dolomite (CaMg(CO₃)₂) et la natrocarbonatite d'Ol Doinyo Lengai (Na₂CO₃-K₂CO₃-CaCO₃, en proportion molaire 0,55 : 0,09 : 0,36) [Desmaele 2020].

À pression atmosphérique, nos résultats reproduisent bien ces seules mesures expérimentales, et ce sans avoir à ajuster de paramètre dans notre champ de force développé pour étudier la solubilité des gaz rares dans le CO₂. La solubilité diminue avec la teneur en cations alcalino-terreux (Ca ou Mg) dans le carbonate et avec la taille des gaz rares, en particulier dans la natrocarbonatite. Cet effet principalement entropique a déjà été mis en évidence dans les silicates (voir la section 2.1).

Comme le montre la figure E.7, la solubilité des gaz rares dans la natrocarbonatite augmente avec la pression en suivant d'abord la loi de Henry jusqu'à ~ 0,1 GPa, puis tend à se stabiliser voire à légèrement diminuer à partir de 2–4 GPa, selon le gaz rare, comme nous l'avons vu dans les silicates. Dans la dolomite, la solubilité dépend peu de la pression dans le domaine de stabilité de ce liquide (3–6 GPa). Il est intéressant de relever que dans les conditions du manteau, la solubilité des gaz rares dans les carbonates est comparable à celle estimée dans les silicates (voir l'encart de la figure E.7), ce qui suggère qu'en profondeur les liquides carbonatés n'intègrent pas davantage ces traceurs géochimiques que les liquides silicatés.

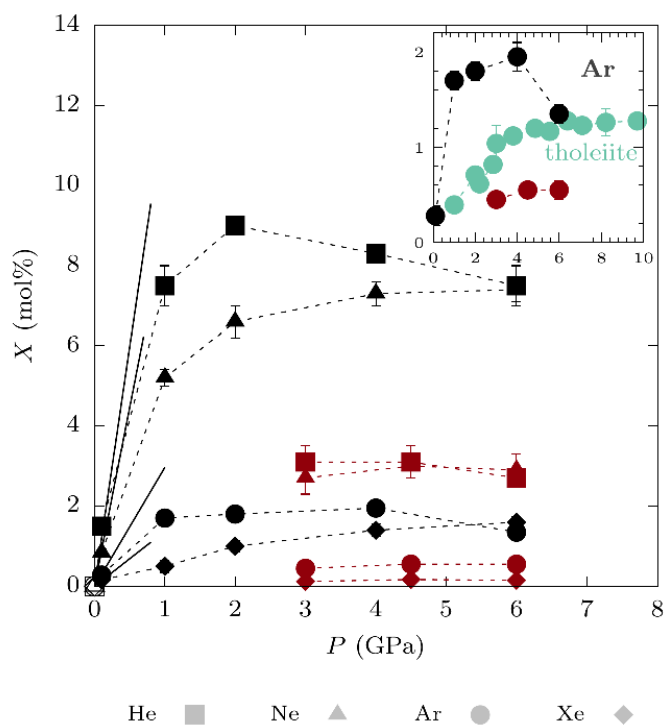


FIGURE E.7 – Solubilité de He, Ne, Ar et Xe (en fraction molaire), dans la natrocarbonatite (noir) à 1600 K et dans la dolomite (marron) à 1673 K, calculée par MD en fonction de la pression. Les droites noires représentent la loi de Henry (approximation linéaire à basse pression). L'encart permet de comparer la solubilité de l'argon dans ces deux carbonates avec celle mesurée dans un basalte tholéïitique (vert) [Schmidt 2002]. Les symboles vides à 1 bar correspondent aux résultats de la méthode d'insertion de widom (TPM) dans la natrocarbonatite [Desmaele 2020].

3 Les magmas hydratés

L'eau est le plus soluble des volatils que nous avons étudiés, typiquement dix fois plus que le dioxyde de carbone. De plus, la dissociation de la molécule H_2O en H^+ et OH^- conduit à des effets drastiques bien connus sur la structure, la densité et la viscosité des silicates, notamment à basse température ou dans les silicates très polymérisés. Pour quantifier ces effets de l'eau sur les magmas aux hautes température et pression et mieux comprendre l'incorporation d'une molécule d'eau à l'échelle atomique, nous avons étudié l'ensemble des propriétés thermodynamiques, de structure et de transport de liquides silicatés et hydratés (section 3.1). Par ailleurs, notre collaboration avec des géochimistes de l'Université de Münster a permis d'évaluer les effets de l'eau sur la densité et la mobilité des carbonates (section 3.2).

3.1 L'eau dans les silicates

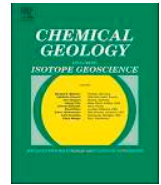
Nous présentons dans cette section l'article [Dufils 2020], qui est au cœur de la thèse de Thomas Dufils. Ce travail de recherche a nécessité un long travail de développement d'un champ de force pouvant traiter les interactions de l'eau avec les silicates⁹.

Les propriétés physico-chimiques des liquides silicatés hydratés de composition allant de la kimberlite (25 wt% SiO_2) à la rhyolite (83 wt% SiO_2) ont été étudiées et une expérience numérique mettant en contact

9. Ce champ de force est brièvement présenté à la section 3.3 du chapitre B et est détaillé à la section 2 de [Dufils 2020], page 109.

une phase d'eau supercritique et un silicate liquide, comme celle de la figure E.1, a permis d'étudier la solubilité de l'eau, la tension de surface et la composition des deux fluides en coexistence. Nous résumons ci-dessous les principaux résultats de cette étude :

- L'augmentation de la solubilité de l'eau avec la pression dépend peu de la composition des silicates les plus polymérisés (du MORB à la rhyolite), comme le montre la figure 6 de l'article. Cette augmentation est encore plus forte pour les compositions mafiques et ultramafiques (péridotite et kimberlite). Pour le MORB à 2 GPa, par exemple, la solubilité de l'eau est environ 10 fois plus élevée (~ 20 wt%) que celle du CO_2 ($\sim 1,5$ wt%). Au-delà d'une certaine pression l'eau et le silicate deviennent complètement miscibles (voir la figure 7) : à ~ 1 GPa et 1673 K pour la péridotite, par exemple, qui contient alors ~ 45 wt% H_2O .
- La spéciation de l'eau, très bien documentée expérimentalement dans les verres silicatés, est ici étudiée *in situ* dans le liquide aux hautes pression et température. Quelle que soit la composition, la teneur en ion hydroxyle (OH^-) est supérieure à celle en eau moléculaire à basse pression, puis devient inférieure à cette dernière à partir de ~ 15 wt% H_2O (voir la figure 10).
- Les paramètres de l'équation d'état (A.1) de Birch-Murnaghan ont été évalués pour différentes compositions de silicates hydratés (voir la table 4), reflétant la diminution de la densité avec la teneur en eau. Le volume molaire de l'eau, $V_{\text{H}_2\text{O}}$, dépend relativement peu de la teneur en eau et de la composition du silicate à basse pression, comme observé expérimentalement [Malfait 2014, Bouhifd 2015] et il est bien plus compressible que V_{CO_2} [Sakamaki 2011, Sakamaki 2017]. Au moins à basse pression (0–2 GPa), le volume molaire du silicate hydraté obéit à une loi de mélange idéal des volumes molaires de l'eau et du silicate sec.
- La tension de surface entre le silicate hydraté et l'eau chute d'un facteur ~ 3 avec la pression, entre 1 bar et 0,5 GPa, en accord avec les données expérimentales (voir la figure 9).
- La viscosité décroît bien avec la teneur en eau, d'autant plus fortement que le silicate est polymérisé ou que la température est basse (voir la figure 13). La conductivité électrique du silicate hydraté a un comportement moins marqué et plus complexe qui dépend de la composition (voir la figure 14). Les coefficients de diffusion augmentent avec la teneur en eau, en $\ln D_s \propto \text{wt}\% \text{H}_2\text{O}$, quel que soit l'élément considéré.



A comprehensive molecular dynamics simulation study of hydrous magmatic liquids

Thomas Dufils, Nicolas Sator, Bertrand Guillot*

Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, LPTMC, F75005, Paris, France

ARTICLE INFO

Editor: Donald Dingwell

Keywords:

Classical molecular dynamics simulations
Water
Silicate melts
EOS
Solubility
Surface tension
Viscosity
Self-diffusion coefficients
Electrical conductivity
Liquid structure

ABSTRACT

Despite its low abundance, water has a great influence on the geodynamics of the Earth's upper mantle. Indeed, water has the ability to modify the phase relations and to affect in a significant way the rheological properties of minerals and melts. However the mechanisms of water incorporation in silicate melts and the impact on the melt properties is still not fully understood. To improve our understanding of hydrous silicate melts, we have performed a series of molecular dynamics simulations to evaluate the H₂O solubility, the liquid-vapour coexistence, the surface tension, the water speciation, the equation of state, the viscosity, the electrical conductivity, the diffusion of silicate elements and protonated species, as well as the melt structure of various magmatic liquids representative of the Earth's upper mantle (rhyolite, andesite, MORB, peridotite, and kimberlite). For that, we introduce a new force field for water, which is compatible with an accurate force field for silicates recently developed (Dufils et al., 2018). A comparison between MD calculations and experimental data (when they exist) shows that the MD simulations are reliable. Among all the results obtained in this study, the following points may be emphasized. (1) The solubility of water changes very little when the melt composition evolves from rhyolitic to andesitic and basaltic, but it is strongly enhanced in ultramafic melts. (2) When hydrous melt and aqueous fluid are coexisting with each other, the oxide content of the aqueous fluid increases rapidly with the pressure. (3) A consequence of point (2) is that water has a large influence on the surface tension, as the latter one drops by a factor of 2 ~ 4 when the water pressure increases from 1 bar to a few kbar. (4) Concerning the water speciation, an important point is that the MD simulation probes the liquid phase, when most of the experimental studies are dealing with glasses. Thus at magmatic temperatures the concentration in hydroxyl groups and the one in molecular water are crossing for a water content of about 15 wt%, a value much higher than the one observed in glasses (~ 3–4 wt%). (5) MD calculations show that the molar volume of the melt is a linear function of the water content, and so for all the chemical compositions investigated. Therefore the water partial molar volume (V_{H_2O}) is virtually independent of total water content and of water speciation. A by-product of this result is that an ideal mixing rule between water and the silicate component leads to an accurate estimate of the melt molar volume. (6) At fixed T and P, the melt viscosity decreases with water content, more depolymerized the melt the smaller the influence of water on the viscosity. However, at the high temperatures investigated in this study ($T \geq 1673$ K), the decrease in viscosity induced by water does not exceed one or two orders of magnitude, as compared with many orders of magnitude near the glass transition temperature. (7) The diffusivity of ions increases exponentially with water content. As for the protonated species, it is found that, $D_{O^{2-}} < D_{OH^-} < D_{H_2O} \leq D_{H_3O^+}$, the lower the NBO/T ratio the smaller the ratio D_{OH^-} / D_{H_2O} . (8) A structural analysis shows that hydroxyl groups are more preferentially linked to metal cations than to structure makers. In contrast, H₂O molecules (and H₃O⁺ as well) are almost exclusively linked to metal cations. As for the melt polymerization, it decreases gradually with the water content in andesitic and basaltic melts, whereas it remains almost invariant in peridotitic melt. (9) O-H...O bonds (hydrogen bonding) taking place between the hydroxyl groups, the water molecules, and the oxygens of the silicate are characterized by O...O distances in the range 2.5 ~ 3.2 Å, and by O...H-O distances in the range 1.5 ~ 2.2 Å. But, because of the high temperature of investigation, these H-bonds are generally weak (weaker than in liquid water at ambient).

* Corresponding author.

E-mail address: guillot@lptmc.jussieu.fr (B. Guillot).

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119300>

Received 17 April 2019; Received in revised form 5 September 2019; Accepted 11 September 2019

Available online 05 October 2019

0009-2541/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is well established that, despite its low abundance, water has greatly influenced the Earth's evolution in keeping it as a habitable planet. Earth's interior is the most important reservoir of water, storing a water amount estimated at 3–100 times the equivalent mass of the oceans according to the estimates (Peslier et al., 2017). This water likely was incorporated during the accretion period of the planet and later by asteroidal and cometary impacts (Hallis et al., 2015; O'Brien et al., 2018). Water is thought to be the key agent at the origin of plate tectonics on Earth and may be on other terrestrial exo-planets (Korenaga, 2010; Tikoo and Elkins-Tanton, 2017). When plate subduction takes place, the entrainment of surface water hosted in hydrous minerals and nominally anhydrous minerals (NAMs) leads to a partial melting and dehydration of the subducted plate with production of hydrous melts and aqueous solutions (Poli and Schmidt, 2002). These highly buoyant liquids, in turn, spark off arc volcanism, which at the end is returning water to the hydrosphere. There is also growing evidence that water has played a role in the generation of large igneous provinces (Xia et al., 2016). In fact the influence of water on geodynamics comes from its ability to modify the phase relations and to affect in a significant way the rheological properties of minerals and melts. Thus water lowers the solidus temperature of NAMs by several hundreds of degrees (Goranson, 1938; Green, 1973; Kawamoto and Holloway, 1997; Parman and Grove, 2004; Tenner et al., 2012; Médard and Grove, 2008; Novella et al., 2017), decreases the density of the resulting melts (Ochs and Lange, 1999; Richet et al., 2000; Matsukage et al., 2005; Sakamaki et al., 2006, 2009; Agee, 2008; Seifert et al., 2013; Malfait et al., 2014a, b), and renders the latter ones much less viscous than the corresponding water-free melts (Shaw, 1963; Khitarov et al., 1978; Persikov et al., 1990, 2017; Schulze et al., 1996; Richet et al., 1996; Romano et al., 2003; Vetere et al., 2007, 2008; Misiti et al., 2011; Robert et al., 2013; Di Genova et al., 2014). All these features may have a great impact on the magma mobility at depth and on the eruptive style. Moreover, at conditions prevailing in subduction zones, hydrous melts and aqueous fluids (possibly as supercritical fluids) generated by slab melting and dehydration in subducting lithosphere are the main metamorphic agents leading to huge mass transfer and prolific volcanism (Manning, 2004; Hermann et al., 2006; Kawamoto, 2006; Kawamoto et al., 2012; Ni et al., 2017).

Despite many studies, the mechanisms of water incorporation in silicate melts and their impact on melt properties are still not fully understood. For instance the water solubility in melts of natural composition (from silicic to mafic) is found to be weakly composition dependent on the T-P range (963–1673 K, 0–0.6 GPa) commonly investigated (Khitarov et al., 1959; Hamilton et al., 1964; Silver et al., 1990; Dixon et al., 1995; Carroll and Blank, 1997; Moore et al., 1998; Benne and Behrens, 2003; Di Matteo et al., 2004; Schmidt and Behrens, 2008; Lesne et al., 2011; Shishkina et al., 2014; Vetere et al., 2014, and for a data compilation see Table 4 in Iacono-Marziano et al. (2012) and Table 1 in Duan (2014)), though the alkali content seems to play a role (higher the alkali content higher the water solubility). Nevertheless, the H₂O solubility in ultramafic melts is almost unknown (however see Moussallam et al. (2016) for a kimberlitic melt) and the one in basaltic melt at upper mantle conditions has been recently reevaluated at a much higher value than predicted by solubility models based on low-pressure data (Mitchell et al., 2017). Astonishingly a more complex situation occurs with alkali silicates, alumino silicates, and haplogranitic melts (McMillan and Holloway, 1987; Dingwell et al., 1997; Mysen and Acton, 1999; Mysen and Wheeler, 2000; Holtz et al., 2000; Mysen and Cody, 2004; Simakin et al., 2010) for which a wider variation in water solubility is observed. Thus an increase of the *NBO/T* ratio (where *NBO* is the number of nonbridging oxygens and *T* that of tetrahedrally coordinated cations Si and Al) driven either by a change in Al or in alkali contents (or both), generally leads to an increase of the H₂O solubility.

More problematic is the fact that the water speciation (the ratio between hydroxyl groups and molecular water) is highly temperature

dependent and varies with the H₂O content (Stolper, 1989; Silver et al., 1990; Shen and Keppler, 1995; Nowak and Behrens, 1995, 2001; Zhang et al., 1997; Sowerby and Keppler, 1999; Ihinger et al., 1999; Kohn, 2000; Behrens and Nowak, 2003; Liu et al., 2004; Behrens and Yamashita, 2008; Chertkova and Yamashita, 2015). Thus the water speciation at magmatic temperatures is not preserved on quenching. So the speciation observed in silicate glasses at room temperature does not correspond to that in the equilibrated liquid, and is a picture of the speciation frozen in at (or near) the glass transition temperature (*T_g*). The amount of OH groups measured at magmatic temperatures is higher and that of molecular water is lower than those measured below *T_g*, even if the progressive increase of the H₂O_{mol}/OH ratio with increasing H₂O content observed in the glass is still valid in the liquid. In fact it is the crossing point between the convex upward trend of OH concentration and the concave upward trend of H₂O_{mol} concentration with total water content that is shifting toward higher water contents when the temperature is increased. Hence, the structural information obtained from spectroscopic studies (NMR, IR, and Raman) on hydrous silicate glasses and suggesting that water acts as a structure modifier agent tending to depolymerize silicate melts (Bartholomew et al., 1980; Mysen et al., 1980; Stolper, 1982; Mysen and Virgo, 1986; McMillan and Rémélé, 1986; Kohn et al., 1989; Zotov and Keppler, 1998; Zeng et al., 1999; Xue and Kanzaki, 2004, 2006, 2008; Malfait, 2014; Malfait and Xue, 2014; Le Losq et al., 2015a), has to be reevaluated for describing hydrous melts at upper mantle conditions. More relevant clues on the way OH groups and molecular water incorporate into the melt structure can be inferred from in situ Raman studies (Mysen, 2010; Le Losq et al., 2013, 2017). However, a clear interpretation of the evolution of the water band shape with melt composition and temperature in terms of water (OH, H₂O) – silicate interactions is difficult due to a lack of a robust theoretical basis relating O–H vibration band data and melt structure.

In order to improve our understanding of hydrous melts we have investigated by classical molecular dynamics simulations (MD) the incorporation of water into silicate melts of various composition mimicking naturally occurring liquids (rhyolitic, andesitic, basaltic, peridotitic and kimberlitic). Although first principle molecular dynamics calculations (FPMD) seem to be a better choice in terms of theoretical background and accuracy, as they have been successfully used to investigate some hydrous silicate melts from molten silica to basaltic liquids (Pöhlmann et al., 2004; Mookherjee et al., 2008; Karki and Stixrude, 2010; Karki et al., 2010; Bouyer et al., 2010; Bajgain et al., 2015, 2019), their high computational cost limits drastically system size and simulation time (*N* ~ 100–300 atoms, and *t_{run}* ~ 10–150 ps). In contrast, large system size (*N* ~ 10³–10⁶ atoms) and long simulation time (10–100 ns) are now routinely used in classical MD simulations, so that, the transport properties and the solubility of volatiles in melts at mantle conditions can be evaluated with a good accuracy (e.g. Guillot and Sator, 2011, 2012; Aubry et al., 2013; Dufils et al., 2017, 2018). But the price to pay is to implement in the MD simulation code an accurate force field describing realistically the interactions between the elements of the hydrous melt under investigation. The development of such a force field is detailed in Section 2. The water solubility in silicate melts of silicic to ultramafic composition, the fluid-melt phase coexistence, the surface tension, the water speciation, the equation of state, the transport properties (viscosity, electrical conductivity and diffusion coefficients), and the liquid structure are evaluated and discussed in Section 3. The main results of the study are summarized in Section 4.

2. The force field

Water is certainly the most investigated liquid by classical MD simulations in the last three decades due to its importance in physics, chemistry, and biology (Robinson et al., 1996). A majority of these studies are based on models where the water molecule is described as rigid or flexible (i.e. vibrating), polarizable or not (i.e. the electronic clouds can be distorted or not), and undissociable (for reviews see

Guillot, 2002; Vega and Abascal, 2011; Cisneros et al., 2016). In the present study where it is question to simulate as realistically as possible hydrous silicate melts, it is crucial that the water force field implemented in the MD code accounts for the self-ionization (or auto protolysis) reaction (Pitzer, 1982),



In the simulation literature, only a few models are describing the water molecule as dissociable (e.g. Lemberg and Stillinger, 1975; Stillinger and Rahman, 1978; Stillinger and David, 1978; Kumagai et al., 1994; David, 1996; Corrales, 1999; Mahadevan and Garofalini, 2007; Pinilla et al., 2012; Koziol et al., 2016; Zhang and van Duin, 2017). Of particular interest are the central-force models initiated by Lemberg and Stillinger (1975) and for which water is considered as an electrolyte where hydrogen and oxygen are individual entities that can be eventually associate to form molecules (according to the thermodynamic conditions). In this framework we have developed a new central-force model of water that is compatible with the force field for silicate melts that we have recently introduced (Dufils et al., 2017, 2018), and which is leading to an accurate description of the thermodynamic, structure, and transport properties of magmatic liquids covering a large range of chemical composition (from felsic to ultramafic). However, the use of our force field for silicates imposes some constraints on the parameterization of the water model.

2.1. A dissociable model for water

A requisite for the development of the water force field (FF) is that the water molecule can dissociate into protons H^+ and hydroxide ions OH^- ($\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$). Moreover, the proton H^+ may form a hydronium ion ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$) or leads to a hydroxide ion when interacting with oxygen of the silicate ($\text{H}^+ + \text{O}_{\text{sil}}^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$). The two first reactions are mostly observed in pure water and in aqueous solutions whereas the last reaction takes place in silicate melt. Consequently the hydroxide ions issued from the above reactions have to be identical with each other whatever is the proton donor or proton acceptor oxygen. So, the following constraints have to be fulfilled.

- (1) The oxygen atoms of the water molecules and those of the silicate melt have to be undistinguishable to each other, that constraints the charge of the oxygen to be fixed (i.e. $q_{\text{O}} = -0.945e$) and the van der Waals oxygen-oxygen interaction to be the same.
- (2) A consequence of (1) is that the hydroxyl groups are all identical, the charge of the hydrogen atom being constrained by the electroneutrality of the water molecule (i.e. $q_{\text{H}} = -q_{\text{O}}/2 = +0.4725 e$).

Notice that, in our model, the electronegativity of the oxygen atom is assumed to be, on average, the same in liquid water and in the silicate melt. In fact, FPMD calculations show that the electronegativity of the oxygen is mostly the same in liquid water and in molten silicates (e.g. Badyal et al., 2000; Vuilleumier, 2014; Liu et al., 2015; Willow et al., 2015) and is close to the value used in the present study ($q_{\text{O}} = -0.945 e$). However the latter one is an effective charge (time independent), which implicitly takes into account at once the internal charge transfer along the O–H bond and the electronic polarization of the water molecule induced by its environment in the liquid. Therefore, the water dipole moment of our model in the liquid at ambient is high ($\langle \mu \rangle = 2.57 \text{ D}$ instead of 1.86 D in the gas phase) and is comparable to the value estimated by FPMD calculations where the electronic polarization is explicitly accounted for ($\sim 2.5\text{--}2.7 \text{ D}$ in Silvestrelli and Parrinello, 1999; Zhang et al., 2011; Pan et al., 2013; Liu et al., 2015; Willow et al., 2015; Chen et al., 2017).

In this framework we have developed a water FF in which the water molecule is represented by three force centers merged into the O and H nuclei, can dissociate, and is not electronically polarizable. The

interaction energy between oxygen and hydrogen atoms and that between hydrogen atoms are composed of 2- and 3- body terms, whereas the oxygen-oxygen interaction energy is composed of only 2-body terms. The functional forms that we impose are the following.

For oxygen-hydrogen interactions,

$$v_{\text{OH}}(r) = \frac{q_{\text{O}}q_{\text{H}}}{r} + B_{\text{OH}}e^{-r/\rho_{\text{OH}}} + \frac{E_{\text{w}}}{2} \left(\tanh\left(\frac{r-l_{\text{w}}}{\sigma_{\text{w}}}\right) - 1 \right) + E_{\text{b}}e^{-(r-l_{\text{b}})^2/2\sigma_{\text{b}}^2} - E_{\text{hb}}e^{-(r-l_{\text{hb}})^2/2\sigma_{\text{hb}}^2} \quad (2)$$

and

$$v_{\text{HOH}}(r_{\text{OH}_1}, r_{\text{OH}_2}, \theta_{\text{HOH}}) = \frac{k_{\text{HOH}}}{2} (\theta - \theta_0^{\text{HOH}})^2 e^{-r_{\text{OH}_1}^8/\rho_{\text{HOH}}^8} \times e^{-r_{\text{OH}_2}^8/\rho_{\text{HOH}}^8}. \quad (3)$$

For hydrogen-hydrogen interactions,

$$v_{\text{HH}}(r) = \frac{q_{\text{H}}q_{\text{H}}}{r} - E_{\text{HH}}e^{-(r-l_{\text{HH}})^2/2\sigma_{\text{HH}}^2} \quad (4)$$

and

$$v_{\text{HHH}}(r_{\text{H}_1\text{H}_2}, r_{\text{H}_1\text{H}_3}, \theta_{\text{HHH}}) = \frac{k_{\text{HHH}}}{2} (\theta - \theta_0^{\text{HHH}})^2 e^{-r_{\text{H}_1\text{H}_2}^8/\rho_{\text{HHH}}^8} \times e^{-r_{\text{H}_1\text{H}_3}^8/\rho_{\text{HHH}}^8}. \quad (5)$$

For oxygen-oxygen interactions,

$$v_{\text{OO}}(r) = \frac{q_{\text{O}}q_{\text{O}}}{r} + B_{\text{OO}}e^{-r/\rho_{\text{OO}}} - \frac{C_{\text{OO}}}{r^6}. \quad (6)$$

With regard to the 2-body potential energy between oxygen and hydrogen atoms (see Eq. (2)), the first term corresponds to the electrostatic energy, the second term is a core repulsion energy, the third term is a potential well contributing to the intramolecular O–H bond, the fourth term generates a potential barrier preventing the formation of long lasting O–H–O bonds, and the fifth term contributes to the formation of hydrogen bonds. As for the 3-body interaction term (Eq. (3)) it insures that the water molecule exhibits the right geometry ($\theta_{\text{HOH}} \sim 104 - 109^\circ$). The damping function (e^{-r^8/ρ^8} in Eq. (3)) prevents the formation of H–O–H triplets when one of the OH distances is greater than the O–H bond length ($\sim 1.0 \text{ \AA}$) in the water molecule. Concerning the interaction energy between hydrogen atoms, the 2-body contribution (Eq. (4)) is composed of a repulsive electrostatic term and an attractive potential well at the equilibrium H–H distance equal to about 1.63 \AA . However, the latter potential well tends to favor the formation of H_3O^+ with respect to H_2O , and to remedy this drawback an energy penalty is added via the 3-body term given by Eq. (5). After optimization the cumulative effect of the 2- and 3- body contributions leads to the correct geometry of the hydronium ion ($\theta_{\text{HOH}} \sim 120^\circ$). As for the oxygen-oxygen interaction energy (Eq. (6)), it is composed of a repulsive electrostatic term, a repulsive core term, and an attractive dispersive term, these terms being the same than those describing the oxygen-oxygen interaction energy in silicates (Dufils et al., 2017, 2018).

The last step consists in adjusting the potential parameters not yet fixed (the final potential parameters are listed in Table 1). Those involving the geometry and the vibration modes of the water molecule (i.e. B_{OH} , ρ_{OH} , E_{b} , l_{b} , σ_{b} , E_{w} , l_{w} , σ_{w} , k_{HOH} , θ_0^{HOH} , E_{HH} , l_{HH} , and σ_{HH} in Eqs. (2)–(4)) have been fitted on the flexible simple point charge model of water (Wu et al., 2006), an accurate and popular model for water. As for the parameters involving the hydrogen bonds (i.e. E_{hb} , l_{hb} , and σ_{hb} in Eq. (2)), they have been adjusted so that the density and the structure of liquid water at ambient are reproduced at best (for the simulation methodology see Methods). For illustration, the molecular parameters of the water molecule in the liquid phase are shown in Fig. S1 of the Supplementary Data (SD), and a comparison between the MD-generated pair distribution functions ($g_{\text{OO}}(r)$, $g_{\text{OH}}(r)$ and $g_{\text{HH}}(r)$) and those obtained by neutrons and X-ray diffraction experiments (Soper and Benmore, 2008; Skinner et al., 2013) is presented in Fig. 1. With regard to the structure data, the agreement between simulation and experiment is

Table 1

Potential parameters for water (see Eqs. (2)–(6) in the text). Notice that the effective charge of the oxygen atom is -0.945 e and the one of the hydrogen atom is +0.4725 e.

2-body interaction	i	E_i (kJ/mol)	l_i (Å)	σ_i (Å)	B_i (kJ/mol)	ρ_i (Å)	C_i (Å ⁶ kJ/mol)
O-O	OO				153000.0	0.325	5259.83
O-H	OH				500995.36	0.1107	
O-H	b	100.0	1.23	0.07			
O-H	w	60.0	1.18	0.07			
O-H	hb	5.45	2.0	0.45168			
H-H	HH	30.0	1.625	0.1			
3-body interaction	i	k_i (kJ/mol/rad ²)		θ_i^0 (degree)		ρ_i (Å)	
H-O-H	HOH	380.81		97		1.16	
H-H-H	HHH	3000.0		0		1.50	

excellent and even is better than the one generally reached with popular water models of the literature. In order to test the ability of our model to reproduce other water properties near ambient, we have evaluated the temperature of maximum density, the viscosity, the water self-diffusion coefficient, and the surface tension. Those properties are satisfactorily reproduced, and our results compare well with simulation data obtained with other models (see Table S1 of the SD).

To evaluate the validity of our model at crustal and mantle conditions we have first calculated the equation of state (EOS) along several isotherms (373, 673, and 1000 K). The results are presented in Fig. 2 and are compared with density data of the literature. The calculated isotherms at 373 K and 673 K are very close to those deduced by Abramson and Brown (2004) and by Sanchez-Valle et al. (2013) from acoustic velocity measurements, although our model tends to slightly underestimate the density in the high-pressure range (e.g. $\Delta n \sim -3.2\%$ at 673 K and 6 GPa). At higher temperature (e.g. 1000 K) the agreement with the density measurements of Withers et al. (2000) in the pressure range 1.4–2.5 GPa is excellent, and the calculated isotherm is also in accordance with the FPMD results (French et al., 2009; Pan et al., 2013) over a large pressure range (0.9–11.4 GPa). By comparison the SPCE model of water (the most accurate model to reproduce PVT data among the commonly used models of the simulation literature, see Zhang and Duan (2005), and Stubbs (2016)) does better at 373 and 673 K (see Fig. 1) but fails to reproduce the FPMD results at higher temperature. Likely this is due to the fact that the SPCE model is too simplistic (the water molecule is described as non vibrating and non dissociative) to reproduce in every details the local structure in supercritical water at these HT-HP conditions. As a matter of fact, the evolution of the water structure with T and P as it is observed by in situ X-ray diffraction (Goncharov et al., 2009; Ikeda et al., 2010) and neutron diffraction experiments (Strässle et al., 2006) is well reproduced by our MD simulations. In particular, the collapse of the hydrogen bond peak (at about $r_{OH} = 1.8$ Å) in the $g_{OH}(r)$ pair distribution function upon heating (see Fig. 1), expresses the weakening of the hydrogen bond with the temperature. This weakening of hydrogen bonding at elevated temperatures facilitates the densification of the local structure with the pressure. The signature of this structural evolution with increasing T and P is the expansion of the first shell of neighbors (see in Fig. 1 how broadens the first peak of $g_{OO}(r)$ with T and P and the correlated shift toward a greater distance of the second shell of neighbours, from 4.4 Å at ambient to 5.5–6 Å at supercritical conditions). Correspondingly, the oxygen coordination number increases from ~ 4.6 at ambient conditions to ~ 10 at 1673 K and 1 GPa, and ~ 13.4 at 1300 K and 10 GPa.

Concerning the transport properties of water at HT-HP, one notices that the calculated self-diffusion coefficient compares well with FPMD calculations (e.g. $D = 80 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ at 1673 K and 1 GPa as compared with $\sim 60 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ after French et al., 2010). Moreover, at 1673 K and 1 GPa our simulations leads to a viscosity value of about 0.1 mPa.s ($\sim 1 \text{ mPa.s}$ at ambient), an order of magnitude compatible with the viscosity data available at lower temperature (at about 573 K, see Abramson (2007) and Liebscher (2010)) and notwithstanding the

considerable difficulty to measure the water viscosity at these thermodynamic conditions (Abramson, 2015). Our model also leads to the correct order of magnitude for the electrical conductivity (see Fig. 3). The rapid increase of the electrical conductivity with temperature is caused by the concomitant effect of two mechanisms, the proton hopping which dominates at low temperature and the dissociation which increases drastically upon heating (in our simulations about 10 % of the water molecules are dissociated at 1673 K and 1.5 g/cm³). However, it is noteworthy that the evaluation of the electrical conductivity is depending on the electric charge of the charge carriers (formal charges versus effective charges), and then different results can be reached, this point remaining controversial (see French et al., 2011).

2.2. Silicate-water interactions

As emphasized previously, we have chosen to describe the silicate-silicate interactions with the force field recently developed by us (Dufils et al., 2017, 2018). In this model the atom-atom interaction energy of any melt composition in the KNCFMATS system is given by a sum of pairwise contributions,

$$v(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - A_{ij} e^{-\left(\frac{r_{ij} - l_{ij}}{\lambda}\right)^2} + B_{ij} e^{-\left(\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right)} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (7)$$

where r_{ij} is the distance between atoms i and j , q_i is the effective charge associated with the atom i , and where A_{ij} , l_{ij} , λ , B_{ij} , ρ_{ij} and C_{ij} are parameters describing covalent, repulsive and dispersive forces, respectively. To ensure the transferability of the interaction potential with the melt composition, the electroneutrality of the oxide components (e.g. SiO₂, Al₂O₃,...) is assumed, that is the valence of the oxygen is kept fixed irrespective of its environment, and its value is set equal to -0.945e. The potential parameters are reported in Dufils et al. (2017, 2018) and in Table S2 of the SD. Thus in this approach, when a water molecule (or a hydroxyl) is incorporated into the silicate melt, its oxygen atom interacts with the elements of the silicate in the same way as an oxygen of the silicate. Nevertheless, we will see in the following, that the environment around an oxygen atom belonging to a hydroxyl or a water molecule is quite different from that of an oxygen of the silicate (this is due to the presence of the OH bond in the protonated species). As a matter of fact, in our model the hydrogen atoms interact with the oxygens of the silicate through the OH interaction terms of the water force field (see Eqs. (2) and (3)), whereas their interactions with the cations of the melt are described by the following potential,

$$v_{HX}(r) = \frac{q_H q_X}{r} + \alpha_{HX} A_{OX} e^{-(r - l_{HX})/\lambda} \quad (8)$$

where H is a hydrogen atom and X a cation of the silicate. The first term in Eq. (8) corresponds to the repulsive coulombic energy between the hydrogen H and the cation X , and the second term (repulsive) reduces the stabilizing effect of the covalent term acting between the oxygen linked to H and the cation X (second term in Eq. (7)). The parameters A_{OX}

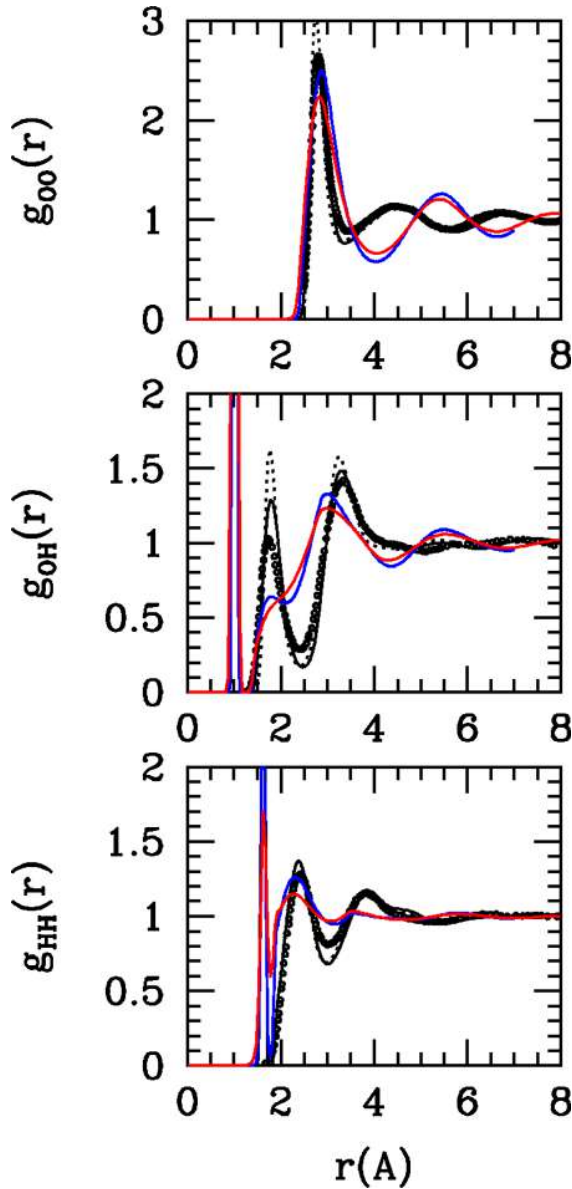


Fig. 1. Pair distribution functions for water. Black lines correspond to our results at ambient conditions, the blue lines are those at 673 K and 7 GPa, and the red lines are those at 1300 K and 10 GPa. Notice that in going from ambient water to the supercritical states ($T > 647$ K), the peak of second neighbors in $g_{OO}(r)$ shifts from 4.5 to 5.5 Å and the first peak on $g_{OH}(r)$ associated with the hydrogen bond collapses, these features meaning that the hydrogen bond network vanishes in supercritical water. For comparison sake are also shown the PDFs obtained at ambient conditions with the SPCE model (dotted lines), the oxygen-oxygen PDF deduced by Skinner et al. (2013) from X-ray data (circles) and the oxygen-hydrogen and hydrogen-hydrogen PDFs deduced by Soper and Benmore (2008) from X-ray and neutron scattering experiments (squares). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

and λ are those associated with the Gaussian covalent term in Eq. (7), and α_{HX} and l_{HX} are coefficients specific to the pair HX. The reason for the presence of the second term in Eq. (8) is that the hydrogen atoms never evolve freely in the hydrous silicate melt, they are always attached to an oxygen atom to form a hydroxide ion, a water molecule, or a hydronium ion. Consequently, the X...O-H bond is less stable than the X...O bond because the repulsive coulombic interaction between X and H tends to increase the X...O bond length, and also because the formation of the O-H bond relocalizes the electronic cloud of the oxygen towards the H

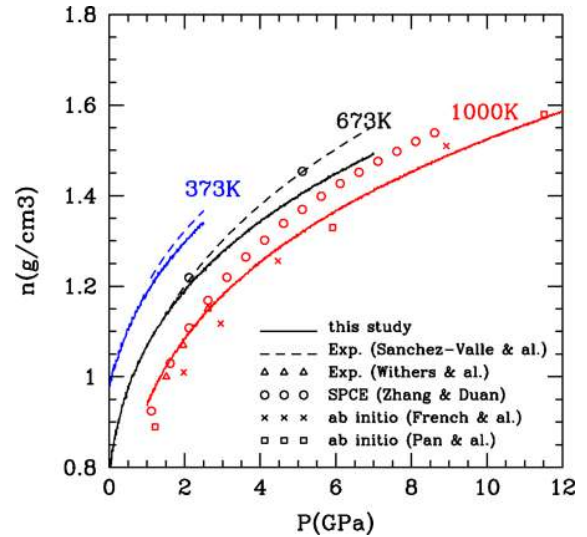


Fig. 2. Pressure-density diagram for the water model of this study. Three isotherms are presented: 373, 673 and 1000 K. For comparison are shown the experimental data of Sanchez-Valle et al. (2013) along the isotherms 373 and 673 K, those of Withers et al. (2000) for the isotherm 983 K, the MD data at 673 and 973 K obtained by Zhang and Duan (2005) in using the SPCE model for water, and the ab initio results obtained by French et al. (2009) and Pan et al. (2013) at 1000 K.

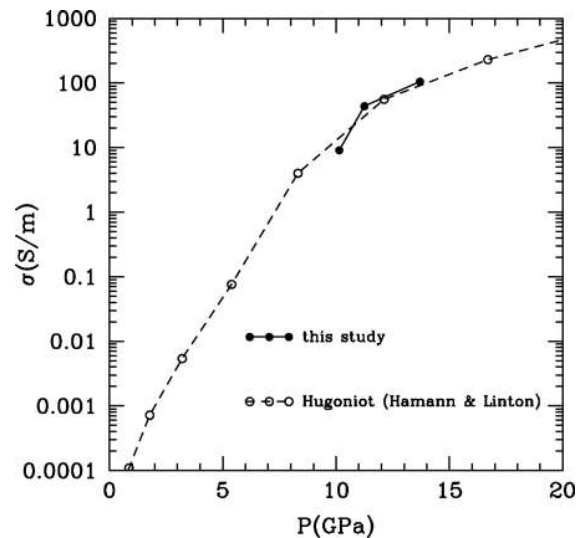


Fig. 3. Ionic conductivity of water. The conductivity of our water model is calculated along the isochore $n = 1.5$ g/cm³ at 1073, 1373 and 1873 K, and is compared with the conductivity data of Hamann and Linton (1966) along a Hugoniot.

atom and weakens the X...O-H covalency. Furthermore, this effect is thought to be more effective with structure maker cations than with structure modifiers for which the covalent character of the X...O bond is less pronounced. To parameterize this energetic contribution we have, in a first attempt, evaluated the solubility of water in a basaltic melt (because the H₂O solubility is well documented, see Dixon et al. (1995); Lesne et al. (2011), and Shishkina et al. (2014)) without using this term, and found a water solubility 2–3 times higher than the experimental value (~ 3 wt% H₂O at 1 kbar and 1473 K). By increasing progressively the value of α_{HX} up to 0.25 (the H₂O solubility decreases when α_{HX} increases), and so only for structure maker cations (i.e. for X = Si, Ti, Al, and Fe³⁺), the aimed value of the H₂O solubility in basalt is recovered. The final set of potential parameters is given in Table 2.

Table 2

Potential parameters for cation-hydrogen interaction (see Eq. (8) in the text).

X	α_{HX}	B_{oX} (kJ/mol)	l_{HX} (Å)	λ (Å)
Si	0.25	50.00	2.56	0.1414
Ti	0.25	32.20	2.81	0.1414
Al	0.25	39.30	2.62	0.1414
Fe ³⁺	0.25	40.65	2.68	0.1414
Fe ²⁺	0	30.20	2.59	0.1414
Mg	0	28.40	2.63	0.1414
Ca	0	18.60	2.77	0.1414
Na	0	7.80	2.70	0.1414
K	0	5.65	2.97	0.1414

3. Simulation results and discussion

In order to cover a large range of melt composition and degree of polymerization, we have evaluated the effect of water on five compositions: a rhyolitic composition (with 83 wt% SiO₂) investigated by [Shen and Keppler \(1995\)](#) in their study of water speciation, an andesitic composition from Unzen volcano ([Chen et al., 1993](#)), a tholeiitic composition of the Mid-Atlantic Ridge (MORB sample TK21B in [Reynolds and Langmuir \(1997\)](#)), a garnet lherzolite (PHN1611) representative of the Earth's upper mantle ([Nixon and Boyd, 1973](#)), and a Ca-rich kimberlitic composition (~ 25 wt% SiO₂) investigated by [Moussallam et al. \(2015, 2016\)](#) to estimate CO₂ and H₂O solubilities in kimberlitic melt. The chemical compositions are detailed in [Table 3](#). Notice that in our MD simulations the silicate samples were composed of 1000 or 2000 atoms according to the property under investigation (1,000 atoms to evaluate the H₂O solubility, and 2000 atoms to evaluate the thermophysical properties of hydrous melts), at which a certain amount of water is added. For instance, in adding 25, 101, or 211 water molecules to a basaltic melt composed of 2000 atoms, the water content in the corresponding hydrous melt is approximately equal to 1, 4, or 8 wt%, respectively. Furthermore, the simulations were run at high enough temperatures ($T \geq 1673$ K) to be sure that the thermochemical equilibrium is reached in a reasonable computer time (of the order of 10 ns or less).

3.1. Solubility of H₂O in melts

Before to investigate the properties of hydrous melts, it is important to know what is the amount of water that a melt composition is able to accommodate at fixed T and P. A well-established basic method to evaluate the solubility of a volatile (e.g. water) in a solvent (e.g. silicate melt) by MD simulation consists to come into contact the two phases (phase coexistence), the fluid and the melt. The water molecules being free to move across the interface separating the supercritical H₂O phase and the liquid silicate, the solubility of H₂O is obtained by evaluating, at equilibrium, the average number of protonated species (H₂O, OH⁻, and H₃O⁺) present in the silicate melt. In practice, we have followed the simulation protocol developed by two of us for evaluating the solubility of CO₂ in a silicate melt (for further details see [Guillot and Sator \(2011\)](#), and Methods). In brief, at the beginning of a simulation run the two phases (pure water and dry silicate melt) are in contact with each other at given T and P. Gradually in the course of the MD run, some water molecules enter into the silicate melt, diffuse and eventually react

Table 3

Chemical composition (in wt%) of the simulated silicate melts. The number of cations of each species used in the simulation is indicated in parenthesis (for a total number of simulated atoms equal to ~ 2000).

Silicate	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
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)
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)
Peridotite	44.97(319)		2.87(24)		10.45(62)	38.29(405)	3.42(26)		
Kimberlite	25.07(202)	0.33(2)	5.79(55)		1.3(9)	10.41(125)	53.28(460)	0.38(6)	3.40(35)

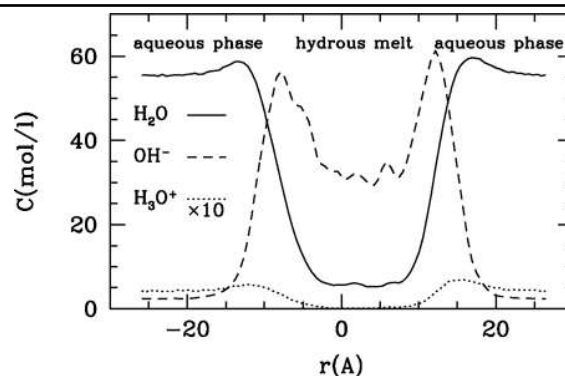


Fig. 4. Concentration profile of protonated species in the simulation cell containing a hydrous MORB melt in coexistence with an aqueous phase at 1673 K and 0.5 GPa. Notice the excess of hydroxyl groups at the interfaces and the quasi absence of H₃O⁺ in the bulk melt.

with the oxide anions of the melt to form OH⁻. A stationary state is reached after several ns (depending on temperature and melt composition) when H₂O molecules are exchanged continuously between the two phases, the reaction H₂O + (O²⁻)_{sil} ↔ 2OH⁻ taking place in the silicate and at the aqueous fluid – silicate melt interface, whereas the reaction 2H₂O ↔ H₃O⁺ + OH⁻ occurring in the aqueous fluid or at the interface. For illustration the mean concentration profile of water in the simulation cell is presented in [Fig. 4](#) for a hydrous MORB melt coexisting with its aqueous phase. The H₂O solubility then is given by the amount of water (in mol/l, or in g of water/ g of melt) in the bulk of the H₂O-bearing melt. Interestingly enough, the simulation shows that an excess of hydroxyl groups are located at the interface between the hydrous melt and the aqueous phase, the water molecules of the latter one stabilizing the hydroxyl groups of the melt. In fact, the amount of water in the bulk of the H₂O-saturated melt (i.e. that corresponding to the flat region located between the two interfaces in [Fig. 4](#)) is defined with a good accuracy (a few percent) if the simulation time is long enough ($t_{\text{run}} \sim 10 - 30$ ns). For instance, the time evolution of the number of H₂O, OH⁻, and H₃O⁺ molecules in the bulk region of a saturated MORB melt at 1673 K and 1.0 GPa is shown in [Fig. 5](#). Although each population of protonated species is fluctuating with time, the total number (i.e. the sum of all species) fluctuates smoothly around a stationary value, indicating that a chemical equilibrium is reached, and the water solubility well defined.

In applying the above methodology, we have evaluated the H₂O solubility in the five melts compositions detailed in [Table 3](#). The results are presented in [Fig. 6](#) as a function of pressure at fixed T ($T = 1673$ K for andesite, MORB, peridotite, and kimberlite, and 2073 K for rhyolite because its high viscosity at lower temperature precludes a good achievement of the equilibrium in a reasonable simulation time). The pressure dependence of the H₂O solubility in rhyolitic, andesitic, and basaltic melts is different from that in the two ultramafic melts (peridotitic and kimberlitic), since the solubility is higher and increases much more rapidly with the pressure in the latter two compositions. From the experimental viewpoint, it is well documented that the H₂O solubility varies little with composition along the line rhyolite –

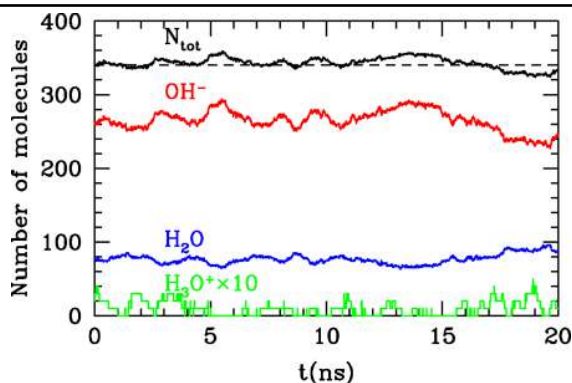


Fig. 5. Evolution with running time of the numbers of protonated species in the region of the simulation cell corresponding to the bulk of a saturated MORB melt at 1673 K and 1 GPa. Notice how flat is the total number of protonated species (this number leading to the H_2O solubility), the dashed line indicating the stationary value.

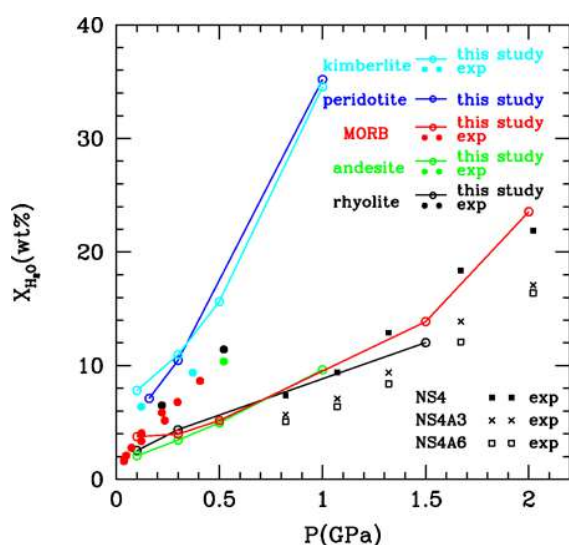


Fig. 6. Pressure evolution of the solubility of water in various silicate melts. The solubility is evaluated at 1673 K in andesitic, basaltic, peridotitic, and kimberlitic melts and at 2073 K in the rhyolitic melt. References of the experimental data are the following: kimberlite (Moussallam et al., 2016), MORB (Lesne et al., 2011), andesite (Botcharnikov et al., 2006), rhyolite (Yamashita, 1999; Tamic et al., 2001), and for NS4, NS4A3 and NS4A6 (Mysen and Wheeler, 2000). Notice that in the latter compositions (NS4, NS4A3 and NS4A6) the NBO/T ratio is about 0.5.

andesite – basalt, only a slight trend is evidenced (rhyo > and > bas, see among others, Tamic et al. (2001), Botcharnikov et al. (2006), Shishkina et al. (2010, 2014)), a feature well reproduced by our simulations. But the experimental data show a steeper increase of the solubility with the pressure than predicted by the simulations (for instance some of the solubility data are greater by a factor of ~ 2 at 0.5 GPa, see Fig. 6). At this stage we don't know if this discrepancy is due to a defect of our model or is generated by some simulation inaccuracies (the solubility can be system size dependent, and the achievement of the water/silicate melt coexistence equilibrium can be rather long). However, our results are much closer to the solubility data obtained by Mysen and Acton (1999), Mysen and Wheeler (2000), Mysen (2002) and Mysen and Cody (2004) in alkali silicates and in metal oxide aluminosilicate melts between 0.8 and 2.0 GPa (e.g. in Fig. 6). Contrarily to other solubility studies using FIR spectroscopy and titration methods (for a compilation of solubility data, see Table 1 in Duan, 2014), these authors evaluate the solubility by locating the

univariant phase boundary, melt \leftrightarrow melt + vapor, and by examining the run products in a petrographic microscope. Is it the differences in composition (even for similar NBO/T ratio) between the different studies (binary or ternary oxide mixtures versus more complex or natural compositions), which could explain the differences in H_2O solubility, or is it due to the experimental protocol used? With regard to the H_2O solubility in ultramafic melts, we are aware of only one study (Moussallam et al., 2016) measuring the solubility of a two-component fluid ($H_2O + CO_2$) in a molten Ca-rich kimberlite (e.g. TA6). These authors conclude that the H_2O solubility in kimberlitic melt (in the P-range 0.1 – 0.35 GPa) is close to that found in other natural silicate melts. But in considering the large experimental uncertainties leading to the solubility value ($\sim \pm 50\%$), we think that the last conclusion is uncertain.

3.2. Coexisting fluids

In our simulation method the coexistence between the hydrous silicate melt and the aqueous fluid is directly observed. In Fig. 7 is reported the phase diagram in a (P, X_{H_2O}) representation along the isotherm $T = 1673$ K for andesite, MORB, peridotite, and kimberlite, and along the isotherm $T = 2073$ K for rhyolite. A critical point can be surmised at about (1. \sim 1.1 GPa; \sim 40 wt% H_2O) for kimberlite and at about (1. \sim 1.1 GPa; \sim 45 wt% H_2O) for peridotite, whereas the critical point for rhyolite, andesite, and MORB is likely located well above 2.0 GPa (with $X_{H_2O} > 50$ wt%). Above the critical point (i.e. at a higher pressure) a complete miscibility between hydrous melt and aqueous fluid is expected. Complete phase miscibility has been observed in the systems $H_2O - SiO_2$ (Kennedy et al., 1962; Newton and Manning, 2008), $H_2O - albite$ (Paillat et al., 1992; Shen and Keppler, 1997), and also in a large range of melt composition including nepheline, jadeite, dacite, haplogranite, Ca-bearing granite (see Bureau and Keppler, 1999), basalt (Mibe et al., 2011) and peridotite (Mibe et al., 2007).

Concerning the $H_2O - basalt$ system, Mibe et al. (2011) predict a phase coexistence at $T = 1623$ K and $P = 2.8$ GPa, and a critical point at about $P = 3-3.3$ GPa and $X_{H_2O} = 62-68$ wt% along the isotherm $T = 1673$ K, findings which are compatible with the phase envelope obtained by simulation (see Fig. 7). The composition of the aqueous fluid coexisting with the hydrous MORB melt is shown in Fig. 8 as function of P along the

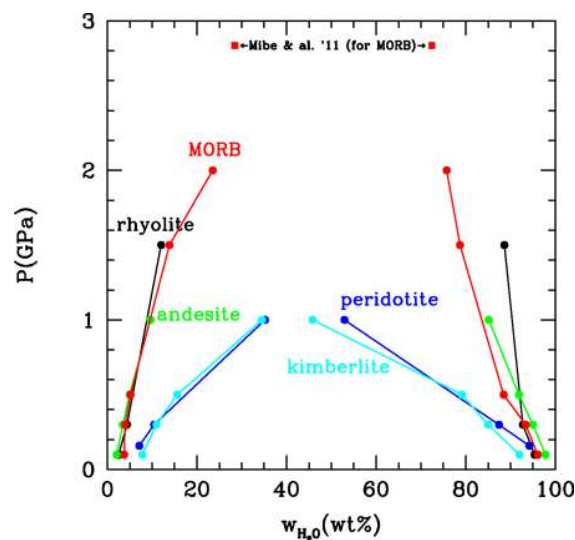


Fig. 7. Phase coexistence between hydrous silicate melt and aqueous fluid in the (P, w_{H_2O}) representation. The phase coexistence is investigated along the isotherm $T = 1673$ K for andesite, MORB, peridotite, and kimberlite, and along the isotherm $T = 2073$ K for rhyolite. For comparison it is shown the water content of the two coexisting phases in the MORB- H_2O system investigated by Mibe et al. (2011) at 1623 K and 2.8 GPa.

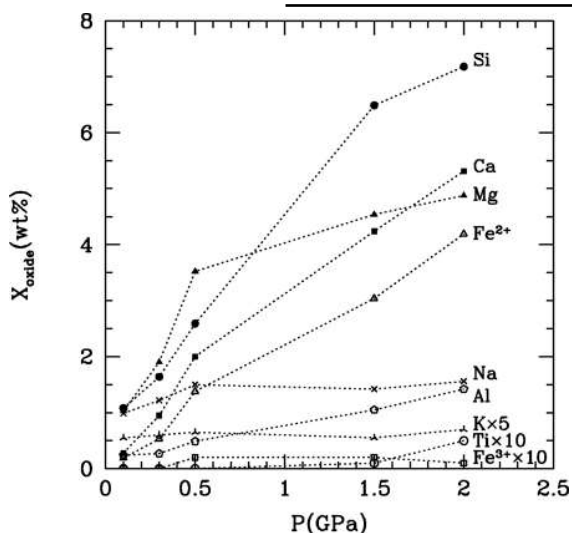


Fig. 8. Pressure evolution of the concentrations in silicate elements of the aqueous phase in coexistence with a hydrous MORB melt at 1673 K.

isotherm $T = 1673$ K. The oxide content increases steadily with pressure although a decrease of the slope is observed above 0.5 GPa. Thus the alkali content remains virtually constant above 0.5 GPa whereas that of the metal oxides (Ca, Mg, Fe: O) increases with P at a smaller rate (especially for Mg). At high pressure Si is the dominant element, followed by Ca, Mg, Fe, Na, Al, K, and Ti. A similar hierarchy between the elements of the silicate is observed by Mibe et al. (2011) in the aqueous fluid, except that the concentrations in Si and Al are higher (~ 18 wt% SiO_2 at 2.8 GPa instead of ~ 8 wt% by MD at 2.0 GPa, and ~ 4.5 wt% Al_2O_3 instead of ~ 1.5 wt%) and those in metal oxides are lower (~ 1.8 wt% for CaO, MgO, and FeO, instead of 4.2–5.5 wt% by MD).

For andesite, even if our phase envelope at $T = 1673$ K is restricted in pressure ($P_{\max} = 1$ GPa), its similarity with the MORB phase envelope leads us to the conclusion that a critical point located at about 2.5 GPa, as extrapolated from the critical line obtained by Kawamoto et al. (2012) for a Mg-rich andesite, is quite possible (see Fig. 7). For peridotite, our calculations predict a critical point at a much lower pressure (~ 1 GPa at 1673 K with $X_{\text{H}_2\text{O}} \sim 45$ wt%) than the second critical end point (~ 3.8 GPa at 1273 K, after Mibe et al. (2007)). However, it is noteworthy that the critical line (the locus of the critical points depending on P and T) terminating at the second critical end point is surmised to show a strong decrease of the critical pressure when the temperature is increasing (for a discussion, see Ni et al., 2017). So it is not unreasonable to assume that our estimation of the critical point at 1673 K and ~ 1 GPa, could be in agreement with the data of Mibe et al. (2007) at 1273 K. Only the evaluation by MD of the critical line could answer this question but this is a long task that we have not pursued.

3.3. Surface tension

The surface tension is an important parameter for magma degassing as it has a direct influence on the bubble nucleation rate (Sparks, 1978). This quantity can be directly evaluated from the integration of the stress tensor along an axis perpendicular to the water-silicate interface in the simulation box (see Methods). The calculated surface tension for the five hydrous melts is reported in Fig. 9 as function of (water) pressure. The effect of water is remarkable as the surface tension drops very rapidly with the pressure (or the water content), and so for any melt composition. As a matter of fact, the surface tension of a dry MORB melt at 2273 K amounts to ~ 365 N/m by MD, a value in excellent agreement with the one obtained by Walker and Mullins (1981) for a tholeiitic basalt at 1773 K (~ 365 N/m). Furthermore, dry melts ranging from Fe-rich basalt to andesite and rhyolite have a surface tension very close to

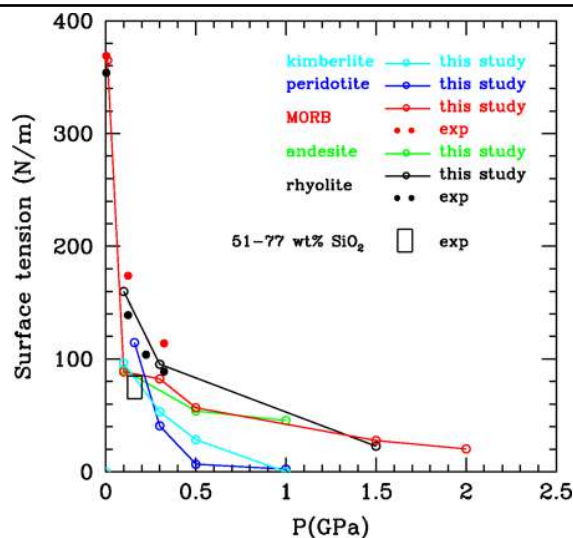


Fig. 9. Pressure evolution of the surface tension of hydrous silicate melts. The surface tension is evaluated at 1673 K for the andesitic, basaltic, peridotitic, and kimberlitic melts, and at 2073 K for the rhyolitic melt. References of the experimental data are the following: for rhyolite (Bagdassarov et al., 2000), for basalt at $P = 0$ (Walker and Mullins, 1981) and at $P > 0$ (Khitarov et al., 1979), for phono-tephrite/ basaltic andesite/ trachyte/ dacite/ rhyolite at 0.12 – 0.2 GPa and 1423 – 1473 K (Gardner et al., 2013).

~ 350 N/m at 1473 K, with no systematic variations with composition (Walker and Mullins, 1981; Bagdassarov et al., 2000) and a weak temperature dependence (on average the surface tension is positively correlated with the temperature). Coming back to hydrous melts, a number of studies have evaluated the surface tension of various compositions (haplogranitic, rhyolitic, dacitic, phonolitic, trachytic, and basaltic) as function of water pressure (Khitarov et al., 1979; Bagdassarov et al., 2000; Mangan and Sisson, 2005; Iacono-Marziano et al., 2007; Gardner and Ketcham, 2011; Gardner, 2012; Gardner et al., 2013). Despite a relative dispersion in the data, these experiments show a drastic decrease of the surface tension with water content. Furthermore, it has been shown (Gardner et al., 2013) that for melt composition ranging from basaltic andesite to trachyte and rhyolite, the surface tension falls within a relatively narrow range of 65–85 N/m for a water content about 4.4–5 wt% and a temperature around 1423–1473 K. Our simulation data, though at a higher temperature, are in agreement with these findings (see Fig. 9). With regard to ultramafic melts, we find that the decrease of the surface tension with the pressure is even stronger because of the high H_2O solubility in these melts (see Fig. 7). Consequently, at about $P = 1$ GPa (corresponding to a H_2O solubility equal to ~ 35 wt%) the surface tension of ultramafic melts is nearly zero, because of the vicinity of the critical point. Indeed the structural differences between the two coexisting fluids vanish at the critical point.

A last remark concerns the role played by the nature of the volatile in contact with the melt. For comparison sake, we have evaluated the pressure evolution of the surface tension of a MORB melt equilibrated with a CO_2 phase (Guillot and Sator, 2011). It is found that the decrease of the surface tension with P_{CO_2} is much weaker than with water (not shown). This is due to a much weaker solubility of CO_2 with respect to that of water (roughly by one order of magnitude), the melt structure being also much less affected by CO_2 than by H_2O . Nevertheless, if the surface tension is reported as function of the CO_2 content (in wt%), its decrease is similar to the one observed with water.

3.4. Water speciation

A number of experimental studies (Stolper, 1989; Shen and Keppler, 1995; Romano et al., 1995; Nowak and Behrens, 1995, 2001; Sowerby

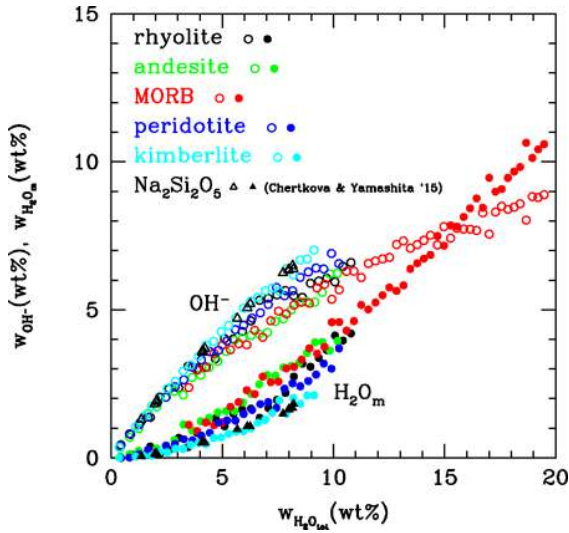


Fig. 10. Evolution of H_2O and OH^- concentrations in hydrous silicate melts as function of the total H_2O content. Notice that the concentrations in the simulated melts were evaluated at 2073 K and 1 GPa (2 GPa for MORB), when the data of Chertkova and Yamashita (2015) for $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ were obtained at 1173 K in the pressure range 0.2–1.5 GPa.

and Keppler, 1999) have shown that the water speciation ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{\text{sil}}^{2-} \leftrightarrow 2\text{OH}^-$) is temperature dependent with some of the molecular water that is present in glasses at room temperature being converted to hydroxyl at magmatic temperatures (for a review see Kohn, 2000). A consequence is that the crossing point at which hydroxyl and molecular water concentrations are equal is shifted at much higher total water content when the temperature is increased from room temperature to superliquidus temperatures. So we have evaluated the evolution of hydroxyl and molecular water concentrations with the total water content at a fixed superliquidus temperature (e.g. $T = 2073$ K in Fig. 10). As it is shown in Fig. 10, at low water content ($X_{\text{H}_2\text{O}} \leq 3$ wt%) the concentration in hydroxyl is preponderant whereas at higher water content the two concentrations become close to each other and eventually are crossing. For a MORB melt the crossing point at 2073 K is at about 15 wt% H_2O as compared with ~ 3.5 wt% in a MORB glass at room temperature (Dixon et al., 1995), and ~ 3 –4 wt% for most of silicate glasses (e.g. Silver et al., 1990). Notice that the influence of the melt composition on the partitioning between molecular water and hydroxyl groups is relatively weak even if a trend can be identified at high water content (at low water content the statistical fluctuations in the MD calculations tend to blur the results). Thus the concentration in molecular water is slightly lower in ultramafic melts than in basaltic, andesitic, and rhyolitic melts, the water speciation being similar in the latter three melts. A weak composition dependence is also observed in going from rhyolitic to basaltic glasses (Olhorst et al., 2001). From a more quantitative point of view our results are in accordance (see Fig. 10) with the observed evolution of the H_2O and OH^- concentrations in a sodium disilicate melt at 1173 K (Chertkova and Yamashita, 2015).

The distribution between hydroxyl groups and molecular water is given by the equilibrium constant,

$$K = \frac{X_{\text{OH}}^2}{X_{\text{H}_2\text{O}}X_{\text{O}}} \quad (9)$$

where X_i is the mole fraction of species i in the melt. K is temperature dependent according to the thermodynamic relation,

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

where ΔH and ΔS are the reaction enthalpy and reaction entropy, respectively. In evaluating K from Eq. (9) we have found (not shown) that

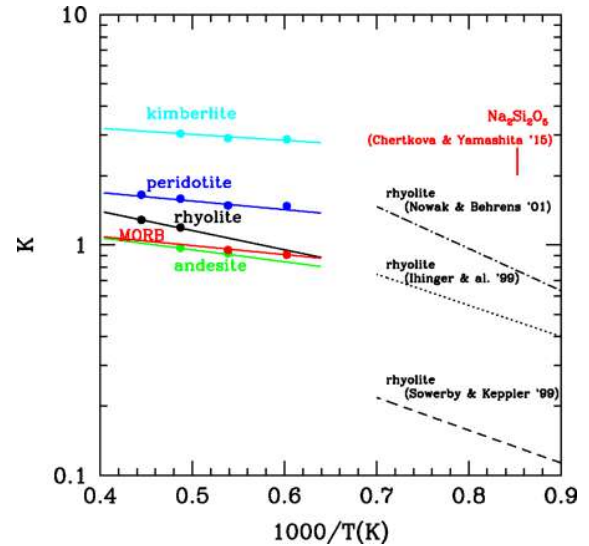


Fig. 11. Effect of the temperature on the reaction constant in the different hydrous melts with 8 wt% H_2O . The three dashed curves correspond to high-temperature extrapolations of the experimental data obtained near the glass transition temperature.

its value at a given temperature is virtually independent of the total water concentration and of the pressure (on the pressure range investigated). For illustration, its temperature dependence is shown in Fig. 11 for water content equal to 8 wt% at $P = 0.5$ GPa. In the investigated range of temperature (1673–2273 K), K varies between 0.8 and 3 according to the melt composition. The value of K is roughly the same (~ 0.8 –1.2) in rhyolitic, andesitic, and basaltic melts, whereas it is higher in peridotitic (~ 1.5) and kimberlitic melts (~ 3). Notice that Karki et al. (2010), in their FPMD calculations, found a similar value ($K = 1.74$ at 2000 K) for hydrous enstatite. The reaction enthalpy and reaction entropy (graphically deduced from Fig. 11) evolve with the melt composition, the enthalpy decreasing continuously with the NBO/T ratio (from $\Delta H \sim 16$ kJ/mol in rhyolite to ~ 5 kJ/mol in kimberlite), while the reaction entropy varying non monotonously with it ($\Delta S = 9.2$ J/mol.K in rhyolite, 4.6 in andesite, 3.7 in MORB, 7.2 in peridotite, and 11.7 in kimberlite). Experimentally, K was evaluated in rhyolitic (Sowerby and Keppler, 1999; Ihinger et al., 1999; Nowak and Behrens, 2001; Hui et al., 2008) and dacitic melts (Liu et al., 2004) on a lower temperature range close to the glass transition temperature. The reaction enthalpy and entropy deduced from the latter data are generally higher than those evaluated by simulation ($\Delta H \sim 32$ –35 kJ/mol and $\Delta S \sim 13$ –28 J/mol.K). However, the right order of magnitude of the equilibrium constant, K , is recovered by extrapolating our high-temperature MD values with a simple low-temperature linear fitting (see the full curves in Fig. 11 and compare with the high-temperature extrapolation of the experimental data). Last but not least, in their study, Chertkova and Yamashita (2015) in dealing with a sodium disilicate melt have shown that the decrease of the degree of polymerization of the melt is associated with an increase of the K value and a decrease of the reaction enthalpy, findings which are in agreement with our calculations.

3.5. Equation of state of hydrous melts

We have evaluated the pressure evolution of the density of our simulated melts as function of the water content (e.g. 1, 4, and 8 wt%) along several isotherms (1673, 1873, 2073 and 2273 K). As it is expected, at fixed (T, P) conditions, the density of hydrous melts decreases when the water content is increased. A fitting of our simulation data by a 3rd order Birch-Murnaghan equation of state (BMEOS) indicates that the hydrous melts become more compressible when increasing the water

Table 4

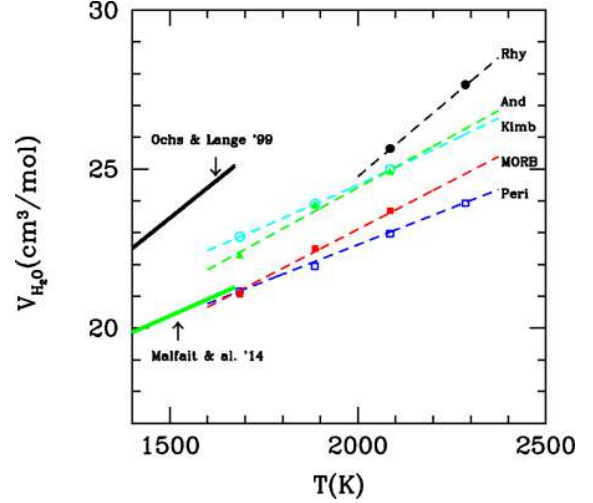
Parameters of the Birch-Murnaghan equation of state for the hydrous simulated melts.

Melt	w_{H_2O} (wt%)	T_0 (K)	n_0 (g/cm ⁻³)	K_{T_0} (GPa)	K'
Rhyolite	1	2273	1.96	9.1	6.8
	4	2273	1.85	8.0	6.8
	8	2273	1.68	5.7	7.1
Andesite	1	1673	2.45	17.4	5.8
	4	1673	2.31	14.3	5.8
	8	1673	2.12	12.0	5.8
MORB	1	1673	2.60	20.8	5.2
	4	1673	2.45	18.5	5.2
	8	1673	2.26	15.7	5.2
Peridotite	1	2273	2.58	17.2	5.8
	4	2273	2.39	14.2	5.8
	8	2273	2.16	10.8	5.8
Kimberlite	1	1673	3.08	32.9	4.7
	4	1673	2.92	28.6	5.2
	8	1673	2.70	21.6	5.94

$$P = (3/2)K_{T_0}[(n/n_0)^{7/3} - (n/n_0)^{5/3}][1 - (3/4)(4 - K')[(n/n_0)^{2/3} - 1]].$$

content (the BMEOS parameters for the investigated hydrous melts are collected in Table 4). For instance, the bulk modulus of a MORB melt at 1673 K decreases from ~ 20.5 GPa to ~ 18 GPa when adding 1 wt% H₂O, and ~ 15 GPa with 8 wt% H₂O. In fact, when the water content is increased, the melt becomes more compressible due to the increasing abundance of highly compressible water. To compare at best our simulation results with literature data, we have evaluated the density of the hydrous melts at the same T-P conditions as those investigated in the corresponding experimental studies. Thus Sakamaki et al. (2001) in investigating the density of a molten peridotite with 5 wt% H₂O by X-ray absorption method found a value of 2.87 ± 0.04 g/cm³ at 3.22 GPa and 1773 K (2.86 ± 0.03 g/cm³ by MD), 2.73 ± 0.08 g/cm³ at 2.35 GPa and 1873 K (2.75 ± 0.03 by MD), 2.76 ± 0.05 g/cm³ at 3.01 GPa and 1973 K (2.79 ± 0.03 by MD), and 2.81 ± 0.05 g/cm³ at 2073 K (2.84 ± 0.03 by MD). Malfait et al. (2014b) have evaluated by X-ray the density of a haplo-andesitic melt with 5.5 wt% H₂O: a value of 2.34 ± 0.03 g/cm³ was found at 0.85 GPa and 1735 K (2.38 ± 0.03 by MD for a Fe-bearing andesite, see Table 1), 2.50 ± 0.03 g/cm³ at 2.34 GPa and 1805 K (2.54 ± 0.03 by MD), whereas for a water content of 9 wt% they found a density of 2.30 ± 0.03 g/cm³ at 1.43 GPa and 1600 K (2.32 ± 0.02 by MD), and 2.58 ± 0.04 g/cm³ at 4.01 GPa and 1770 K (2.56 ± 0.03 by MD). At last, Sakamaki et al. (2006) have investigated a MORB composition by the sink-float method. They evaluated the density of the hydrous melt at about 3.55 ± 0.05 g/cm³ at 16.8 GPa and 2573 K with 2 wt% H₂O (3.48 ± 0.04 by MD), and about 3.58 ± 0.02 g/cm³ at 20 GPa and 2473 K with 8 wt% H₂O (3.53 ± 0.04 by MD). In considering the various sources of uncertainties, the agreement between simulation results and experimental data is quite satisfactory.

By definition, the partial molar volume of water (V_{H_2O}) is given by the derivative of the melt molar volume with respect to the water content (at fixed T and P). So, we have evaluated by MD the evolution of the melt molar volume (V_m) as function of the water content, and found that V_m is a linear function of the water content for the five melts under investigation (see Fig. S2 in Supplementary Data). This result has been observed experimentally with silicate glasses (Richet et al., 2000), and means that V_{H_2O} is independent of the total water concentration and of the water speciation (the concentration ratio between molecular water and hydroxyl groups varying strongly with water content, as shown in Fig. 10, the volume change for the reaction, $H_2O + O_{sil}^{2-} \leftrightarrow 2OH^-$, therefore is nearly zero). Moreover, a quick look at Fig. 12 shows that the partial molar volume of water, V_{H_2O} , is weakly dependent on composition at low pressure ($\sim 21 - 23$ cm³/mol at 1673 K and 0.5 GPa), confirming the observations made in the literature (Ochs and Lange, 1999; Malfait et al., 2014a, b; Bouhifd et al., 2015). Furthermore, it is found that the partial molar volume of water is much more compressible than that of

**Fig. 12.** Partial molar volume of water at 0.5 GPa in hydrous silicate melts as function of temperature.

Data for andesitic melts (green bold line; Malfait et al., 2014b) and for silicic melts (black bold line; Ochs and Lange, 1999) are given for comparison. From the simulation data, the thermal expansivity, $\frac{1}{V_{H_2O}}(\frac{\partial V_{H_2O}}{\partial T})$, is equal to $3.9 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ in rhyolite ($4.1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ after Ochs and Lange, 1999), $2.9 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ in andesite ($2.7 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ after Malfait et al., 2014b) and in MORB, and $2.2 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ in peridotite and kimberlite (these values correspond to the slope of the dotted curves). Furthermore, from the evolution of V_{H_2O} with the pressure between 0.5 and 1 GPa at a given temperature, one is led to a rough estimate of the bulk modulus of water in the melt. Thus at 2073 K one obtains $K_T = 5.1$ GPa in rhyolite, 4.2 GPa in andesite, 8.5 GPa in MORB, 6.0 GPa in peridotite, and 1.9 GPa in kimberlite.

the silicate melt (for an evaluation of the water compressibility see the legend of Fig. 12), a conclusion also reached by Sakamaki (2017) from a data analysis of the literature. A comparison between values of V_{H_2O} obtained by MD (from the derivative of V_m with respect to the water concentration) and those given in the experimental literature (e.g. in Fig. 12) shows a satisfying agreement in considering all sources of uncertainties. For information, FPMD calculations on hydrous enstatite (Mookherjee et al., 2008) and on a hydrous basaltic liquid (Bajgain et al., 2015) exhibit slightly lower values of V_{H_2O} (i.e. $V_{H_2O} \sim 18 - 21$ cm³/mol at 2200 K). Moreover, in using our calculated values for V_m , V_{sil} (for dry melts, see Dufils et al., 2018) and V_{H_2O} , we have checked that, at least at low pressure ($P = 0 - 2$ GPa), the ideal mixing hypothesis holds (i.e. $V_m = xV_{H_2O} + (1 - x)V_{sil}$, where x is the water mole fraction). This ideal mixing rule doesn't mean that the hydrous melt is an ideal solution (V_{H_2O} is different from the molar volume of pure water, at least at pressures under investigation).

3.6. Viscosity

The viscosity of hydrous melts was evaluated from the integral of the stress tensor time correlation function (see Methods). The evolution of the viscosity with water content is reported in Fig. 13 for the five compositions under investigation ($P = 0.5$ GPa). At a given temperature, the melt viscosity decreases with water content, the higher the degree of depolymerization of the melt the smaller the viscosity decrease. For instance at 1673 K and $P = 0.5$ GPa, the viscosity of the andesitic melt drops by a factor of ~ 26 when adding 8 wt% H₂O, whereas that of a MORB melt decreases by a factor of ~ 8.5 and that of molten peridotite by a factor of ~ 6 (all the viscosity values are given in Table S3 of the SD). This trend, experimentally observed (e.g. Persikov et al., 2017), can be correlated to the increase of the degree of depolymerization of the melt with the water content (see Section 3.9). Moreover, the lower the temperature the stronger the effect of water on

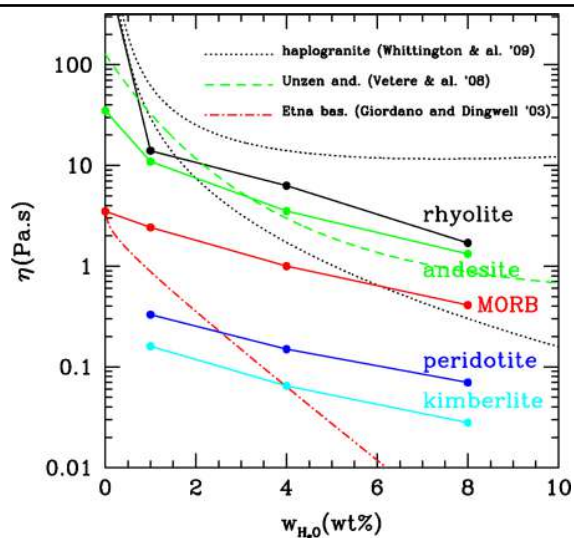


Fig. 13. Effect of water on the viscosity. The reported MD data are evaluated at 1673 K (except for rhyolite where $T = 2073$ K) and 0.5 GPa, whereas the experimental data for andesite and basalt are extrapolated up to 1673 K (or 2073 K for haplogranite) according to the equations provided by the corresponding studies (Eqs. (2), (6), (7), and (8) in Whittington et al., 2009; Eq. (4) in Vetere et al., 2008; Eq. (1) in Giordano and Dingwell, 2003). Notice that in the case of hydrous Etna basalt (Giordano and Dingwell, 2003) the experimental uncertainties at 1673 K are very large because the measurements were made at much lower temperatures, near the glass transition temperature, and hence the results are very uncertain. In the case of haplogranite, the model calculation of Whittington et al. (2009), based on a data compilation, leads to two sets of parameters corresponding to two different predictions (see the black dotted curves): our evaluation lies in between them.

the melt viscosity, a feature well documented near the glass transition temperature (e.g. Richet et al., 1996). Concerning the high temperature range investigated here ($T \geq 1673$ K), our results are compared with the viscosity data of Vetere et al. (2008) for Unzen andesite (their data obtained below 1523 K are extrapolated up to 1673 K for the present comparison), with the phenomenological model of Whittington et al. (2009) for haplogranite, and with the data of Giordano and Dingwell (2003) for Etna basalt. When the agreement is satisfactory for Unzen andesite and haplogranite (in considering the high-temperature extrapolations made), the one for the basaltic composition is not (except for the dry melt where the measured viscosity is identical to that of the simulated MORB melt). However the viscosity data for hydrous Etna basalt were obtained near the glass transition temperature and the high-temperature extrapolation made by Giordano and Dingwell (2003) could be inaccurate (see the discussion therein). So we believe that the strong viscosity decrease with water content proposed by these authors is unrealistic, the true values should be closer to our MD results. Interestingly, the first 1 wt% of water added has a greater effect on the viscosity than the subsequent ones, a feature well documented in the experimental literature (Shaw, 1963; Schulze et al., 1996; Richet et al., 1996; Romano et al., 2003; Robert et al., 2013), and is all the more important than the melt is more polymerized and the temperature low.

3.7. Electrical conductivity

The electrical conductivity of hydrous melts was evaluated from the mean square displacement of the ionic charges in the melt (see Methods). We have mentioned elsewhere (Dufils et al., 2018) that the magnitude of the electrical conductivity depends on the choice made for the electric charges assigned to the ionic species. This choice is not yet settled from a theoretical standpoint (formal charges versus effective charges, see French et al., 2011), and for the sake of consistency we prefer to use the

effective charges of the implemented force field (i.e. $z_O = -0.945e$ instead of $-2e$ for the charge of the oxygen). Therefore, the comparison of the simulation results with conductivity data of the literature has to be done with caution knowing that the electrical conductivity scales with z^2 (for a comparison with conductivity data on dry silicate melts, see Dufils et al. (2018)). Moreover, H_2O molecules being neutral, they do not contribute directly to the conductivity (but indirectly through the molar volume of the melt and the action of molecular water as polar solvent), on the contrary to the hydroxyl groups and hydronium ions, although the latter ones are contributing very little due to a very low abundance.

The evolution of the electrical conductivity with the H_2O content is illustrated in Fig. 14. The presence of water tends to increase the conductivity of the melt, and this effect both depends on the melt composition (the lower the degree of polymerization of the melt the weaker the effect of water), and on the temperature (the higher the temperature the weaker the influence of water, not shown). These findings are in agreement with conductivity data on rhyolitic, dacitic, andesitic, and basaltic melts (Ni et al., 2011; Dai et al., 2015; Laumonier et al., 2015, 2017; Guo et al., 2016a, 2016b, 2017; Gaillard, 2004; Pommier et al., 2008). For instance, the conductivity of the simulated andesitic melt increases steadily with the H_2O content at 1873 K, whereas the conductivity of the simulated hydrous basalt seems to saturate above 4 wt % H_2O . A further scrutiny shows that at high temperature ($T > 1873$ K) the conductivity of mafic and ultramafic melts tends to level off or to exhibit a maximum with the H_2O content, whereas in a more polymerized melt as andesite the conductivity is always positively correlated with the H_2O content (all the conductivity data are collected in Table S4 of the SD). This complex behavior cannot be rationalized in a simple manner because it is driven both by the evolution with temperature and H_2O content of the ionic diffusivities (see Section 3.8), by the increasing number of hydroxyl groups which enhance the conductivity at high water content (for the evolution of water speciation see Fig. 10), and by the presence of molecular water which acts as a polar solvent. Thus the evolution of the electrical conductivity with water content is at variance with the one exhibited by the viscosity, which is always negatively correlated with the water content (see Fig. 13). In fact, the viscosity is mainly governed by the low mobility of the structure former ions (mediated by water) whereas the electrical conductivity is driven by the most mobile ions as also as by the ion-ion

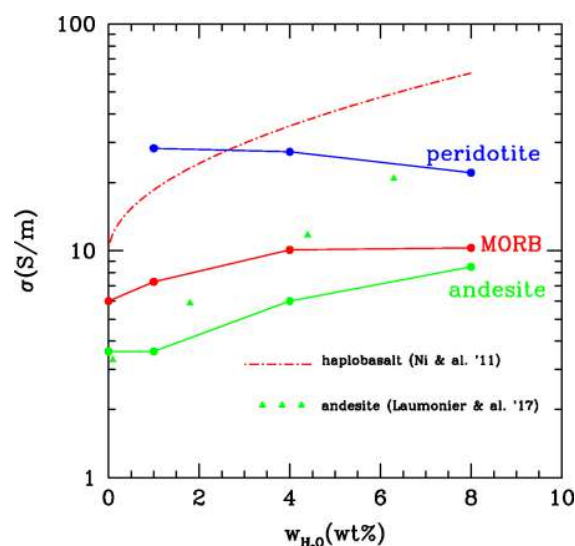


Fig. 14. Effect of water on the electrical conductivity. The reported MD data are evaluated at 1873 K and 0.5 GPa, whereas the experimental data for hydrous andesitic and haplobasaltic melts are extrapolated up to 1873 K according to the equations provided by the corresponding studies (Eqs. (1), (2), (3), and (4) in Laumonier et al., 2017; Eq. (3) in Ni et al., 2011).

correlations (see Dufils et al., 2018). So, the search of a simple relationship between viscosity and electrical conductivity in hydrous silicate melts is uncertain.

3.8. Diffusion of silicate elements and protonated species

The self-diffusion coefficients of ions and protonated species (H_2O , OH^- , and H_3O^+) have been evaluated from the mean square displacements in the melt (see Methods). For any silicate element $\log D$ increases almost linearly with water content (see in Fig. 15 the example of the oxygen, all the self-diffusion coefficients are collected in Table S5 of the SD). Thus, according to the melt composition, the D 's increase by a factor of 2 ~ 3 for a water content increasing from 1 to 8 wt%. Furthermore, the hierarchy between the D 's is maintained with increasing water content (i.e. $\text{Si} < \text{O} < \text{Ti} < \text{Al} < \text{Fe}^{3+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mg} \sim \text{Ca} < \text{K} < \text{Na}$), except that in Si-poor kimberlite, Ti has the smallest value of the D 's for any water content.

The self-diffusion coefficients of H_2O , OH^- , and H_3O^+ also increase exponentially with water content (see Fig. 15), but the increase is more pronounced for H_2O and H_3O^+ than for OH^- . Moreover, it is found that

$D_{\text{OH}^-} < D_{\text{H}_2\text{O}} \leq D_{\text{H}_3\text{O}^+}$, the deviation between D_{OH^-} and $D_{\text{H}_2\text{O}}$ being positively correlated with the degree of polymerization of the melt (e.g. at 2073 K and for 8 wt% H_2O , the ratio $D_{\text{H}_2\text{O}} / D_{\text{OH}^-}$ is equal to ~ 1.6 in a kimberlitic melt, ~ 4.8 in a MORB melt, and ~ 66 in a rhyolitic melt). Furthermore, the diffusion of OH^- is always larger than the one of the oxygen of the silicate (by a factor about 2–5 according to the melt composition and in the T-P range of investigation), whereas the diffusion coefficient associated with H (named $\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}$ in Fig. 15), regardless the protonated species at which the proton is linked, is intermediate between those associated with H_2O and OH^- (as expected). Thus at high water content, as investigated here ($X_{\text{H}_2\text{O}} \geq 1$ wt%), the protonated species are the main carriers for oxygen (and hydrogen) in hydrous silicate melts.

A number of the above findings are supported by water diffusion data in hydrous silicate melts (for a review see Zhang and Ni, 2010). For instance, Nowak and Behrens (1997) have shown that the diffusivity of water, regardless of its speciation, increases exponentially with water content in haplogranitic melts. This behavior was also observed in dacitic, haplo andesitic, and haplobasaltic melts (Liu et al., 2004; Persikov et al., 2010). With regard to rhyolitic hydrous melts, Behrens et al. (2007) have found that the diffusivity of oxygen is 1–2 orders of

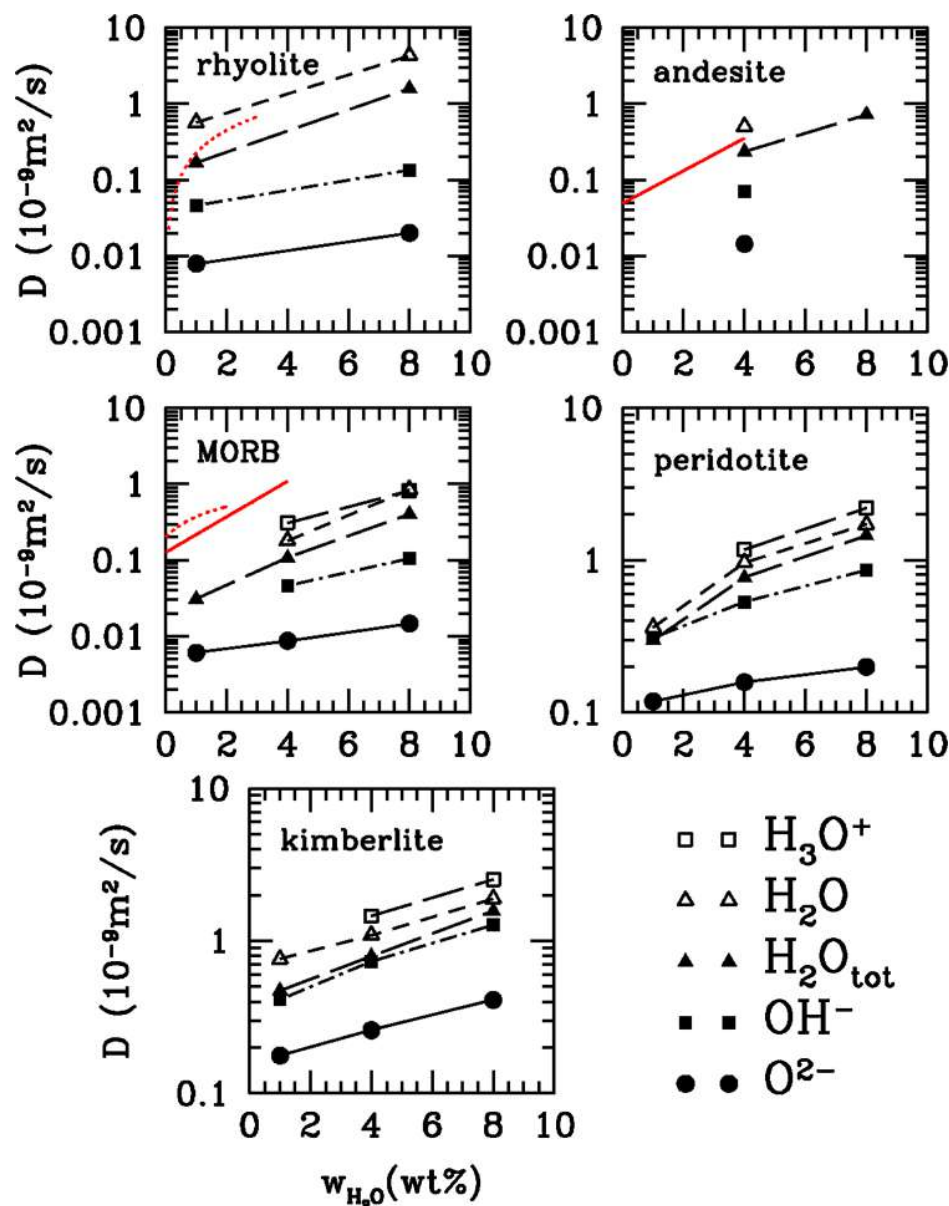


Fig. 15. Self-diffusion coefficients of protonated species in hydrous melts as function of total water content. The self-diffusion coefficient of the silicate oxygen (O^{2-}) is also shown for comparison. The temperature of investigation is 1673 K for MORB, 1873 K for andesite, peridotite, and kimberlite, and 2273 K for rhyolite, the pressure being fixed to 0.5 GPa. The red curves are diffusion data of the literature for total water: Zhang and Ni (2010) for rhyolite (see the red dotted curve given by their Eq. (15) extrapolated to 2273 K), Persikov et al. (2010) for a haplobasalt and a haploandesite at 1573 K (full red curves), and Zhang et al. (2017) for a haplobasalt at 1673 K (red dotted curve). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

magnitude slower than bulk water diffusivity, a finding in agreement with our results obtained at much higher temperature (see Fig. 15). Furthermore, the MD results indicate that the proton diffusion (given by H_2O_{tot}) is weakly dependent on the melt composition, a conclusion reached in a recent study of hydrous silicate melts investigated by quasielastic neutron scattering experiments (Yang et al., 2017).

From a more quantitative viewpoint, several studies (Persikov et al., 2010; Ni et al., 2013; Zhang et al., 2017; Ni and Zhang, 2018) have estimated, from a diffusion model, the diffusivity of total water, hydroxyl groups and molecular water in rhyolitic, haploandesitic and haplobasaltic melts. The overall comparison with our MD results is rather satisfying. Thus, Ni et al. (2013), Ni and Zhang (2018) and Zhang et al. (2017) report a ratio D_{OH^-}/D_{H_2O} around 0.10 – 0.17 in a haplobasaltic melt at 1 GPa and 2 wt% H_2O in the T-range 1700–1850 K when we obtain a similar value of about 0.12 – 0.44 in a MORB melt at 0.5 GPa and for a water content evolving between 1 and 8 wt%. However, the reported values for the diffusivity of total water (i.e. H_2O_{tot}) in (haplo) basaltic melt seems to be higher than those obtained in the present study whereas those published for a rhyolitic melt present an important curvature with water content (see Fig. 15). At this stage, we don't know if these disagreements are real or come from the diffusion model used in these studies (Persikov et al., 2010; Ni and Zhang, 2018) to extract from the diffusion profiles the intrinsic diffusivities of the protonated species. More work is needed to clarify this point.

3.9. Structure

Many studies dealing with infrared, Raman, and NMR spectroscopies have been devoted to the elucidation of the speciation and environment of water in hydrous silicate glasses and melts (e.g. Mysen et al., 1980; Stolper, 1982; Mysen and Virgo, 1986; Kohn et al., 1989; Zotov and Keppler, 1998; Xue and Kanzaki, 2004, 2006, 2007, 2008; Mysen and Cody, 2005; Malfait and Xue, 2010, 2014, Le Losq et al., 2015a, 2015b, 2017). It was evidenced at once the formation of Si–OH and Al–OH groups leading to a melt depolymerization, and the formation of M–OH species (with M = Mg, Ca or Na) which tend to increase the melt polymerization (and to compensate the depolymerizing effect of Si–OH and Al–OH bonds). In this context the MD simulations can be useful as they lead to a direct access to the melt microstructure (see also the FPMD calculations on hydrous enstatite by Karki et al. (2010) and those on a hydrous basaltic liquid by Bajgain et al. (2015)).

Thus we have evaluated the occurrence P (in %) that a protonated species (H_2O , OH^- , or H_3O^+) is bonded to a cation of species X in the melt. In practice, a protonated species is considered as bonded to a cation X if the distance $R(O_p-X)$, where O_p is the oxygen of the protonated species under consideration, is smaller or equal to the position of the first maximum of the corresponding pair distribution function $g_{O_pX}(R)$. In Fig. 16 is reported the occurrence that a protonated species is bonded to a cation X, this occurrence being compared with the one that an oxygen of the silicate is bonded to a cation X of the same species (this occurrence is simply given by the fraction of oxygens which are bonded to a cation X in the melt). A rapid look at Fig. 16 shows that the solvation structure around water depends strongly on the protonated species under investigation, and only marginally on the melt composition (except for a compositional effect). Thus the near surrounding of molecular H_2O is deeply depleted in structure former ions (T = Si, Ti, Al and Fe^{3+}), and is composed almost exclusively of structure modifiers (M = Mg, Fe^{2+} , Ca, Na, and K). A further scrutiny shows that the depletion in structure formers around H_2O is almost complete in mafic and ultramafic melts, whereas it is not the case in andesitic and rhyolitic melts. In contrast, the proportion of bonds between the hydroxyl groups and the structure former cations is only slightly lower than that of the oxygens of the silicate, when the proportion of OH^- linked to the structure modifiers is enhanced (a factor of ~ 2 with respect to O_{sil}). All these features are found to be weakly dependent on water concentration and temperature (not shown). As for the hydronium ions, H_3O^+ , they are exclusively linked to alkali and alkaline earth cations. At last, it is

notable that the length of the T–OH bonds are found to be barely greater (by ~ 0.02 Å) than the one of the T– O_{sil} bonds, whereas the length of the M–OH and M– OH_2 bonds are virtually identical to those of the M– O_{sil} bonds (for information, T–O and M–O bonds are the following: 1.625 (Si–O), 1.925 (Ti–O), 1.775 (Al–O), 1.875 (Fe^{3+} –O), 2.025 (Fe^{2+} –O), 2.025 (Mg–O), 2.375 (Ca–O), 2.425 (Na–O), and 2.85 Å (K–O)). At variance, in rhyolitic and andesitic melts the small population of T– OH_2 bonds exhibits a T–O bond length increased by ~ 0.2 Å with respect to that of T– O_{sil} bonds.

The observation of MOH groups, in addition to TOH ones, is quite in accordance with NMR spectroscopic studies of depolymerized silicate glasses (Xue and Kanzaki, 2004, 2006, 2007, 2008; Cody et al., 2005; Mysen and Cody, 2005). Nevertheless we have to be aware that the environment of hydroxyl groups in quenched glasses is not necessarily representative of that in the liquid phase, so the comparison with spectroscopic studies dealing with quenched glasses must be made with some caution (Le Losq et al., 2017). With regard to the environment of molecular water, our results are new and point out that H_2O is preferentially solvated in the depolymerized region of the melt (the same rationale holds for H_3O^+).

An important point concerns the role played by water on the degree of depolymerization of the melt. For that, we have evaluated the proportion (X_{BO}) of (Si, Al)–O and (Si, Al)–OH bonds involved into T–O–T bonds (bridging oxygen). Thus we have analyzed the evolution of X_{BO} with water content for a MORB melt (1673 K; 0.5 GPa), an andesitic melt (1673 K; 0.5 GPa) and a peridotitic melt (2273 K; 0.5 GPa). For andesitic and basaltic melts, X_{BO} decreases gradually with water content (from 0.42 for a dry basalt to 0.37 with 8 wt% H_2O , and for an andesite from 0.44 to 0.40), indicating a decrease of the melt polymerization, while for the peridotitic melt X_{BO} remains virtually constant (around 0.23) in spite of a very slight maximum (~ 0.235) at about 4 wt% H_2O . Thus, an andesitic melt with a water content of 4 wt% shows a X_{BO} value (~ 0.42) equivalent to the one of a dry MORB melt, a result meaning that water induced a significant depolymerization of the andesitic melt. In contrast, water has virtually no effect on the degree of depolymerization of a peridotitic melt, a result that can be explained by a compensation between a low abundance of T–OH bonds (promoting a melt depolymerization via the reaction, $TOT + H_2O \leftrightarrow 2TOH$) and a high abundance of M–OH bonds (especially Mg–OH) which may lead to an increase of the melt polymerization ($2TOM + H_2O \leftrightarrow TOT + 2MOH$, see Le Losq et al., 2015b).

The above results give information on the cationic environment around protonated species, but say very little on the hydrogen bond formation ($O\cdots H-O$) between water and the oxygens of the silicate. So, we have evaluated the $O\cdots O$ distances between the oxygen atoms of the silicate (O_{sil}), the hydroxyl groups, and the H_2O molecules in calculating the corresponding pair distribution functions ($g_{O_{sil}OH}^{OO}(r)$, $g_{O_{sil}H_2O}^{OO}(r)$, $g_{OH,OH}^{OO}(r)$, $g_{OH,H_2O}^{OO}(r)$, and $g_{H_2O,H_2O}^{OO}(r)$, see Fig. S3 for the example of an hydrous MORB melt). The average $O\cdots O$ distances, evaluated from the position of the first maximum of the corresponding PDF, are the following:

$$d_{O_{sil}OH}^{OO} = 2.71 \text{ \AA} < d_{OH,OH}^{OO} = 2.84 \text{ \AA} < d_{OH,H_2O}^{OO} \sim d_{H_2O,H_2O}^{OO} \\ = 3.0 \text{ \AA} < d_{O_{sil},H_2O}^{OO} = 3.13 \text{ \AA}$$

This hierarchy is virtually independent of composition and water content. Therefore, hydroxyl groups are located in an environment where $O\cdots O$ distances evolve between $2.7 \sim 2.84$ Å, whereas H_2O molecules are located in regions where $O\cdots O$ distances are in the range $3.0\text{--}3.13$ Å. These results corroborate those obtained from NMR studies (Xue and Kanzaki, 2004; Le Losq et al., 2015a). In fact, the above $O\cdots O$ distances are compatible with the range spanned by the hydrogen bond, namely $2.5\text{--}3.2$ Å, where distances close to ~ 2.5 Å correspond to strong hydrogen bond and those close to $2.8\text{--}3.2$ Å correspond to weak hydrogen bond (for instance, in liquid water at ambient the $O\cdots H-O$ distance is about 2.8 Å, when it is about 3.0 Å in supercritical water at 1673 K and 0.5 GPa).

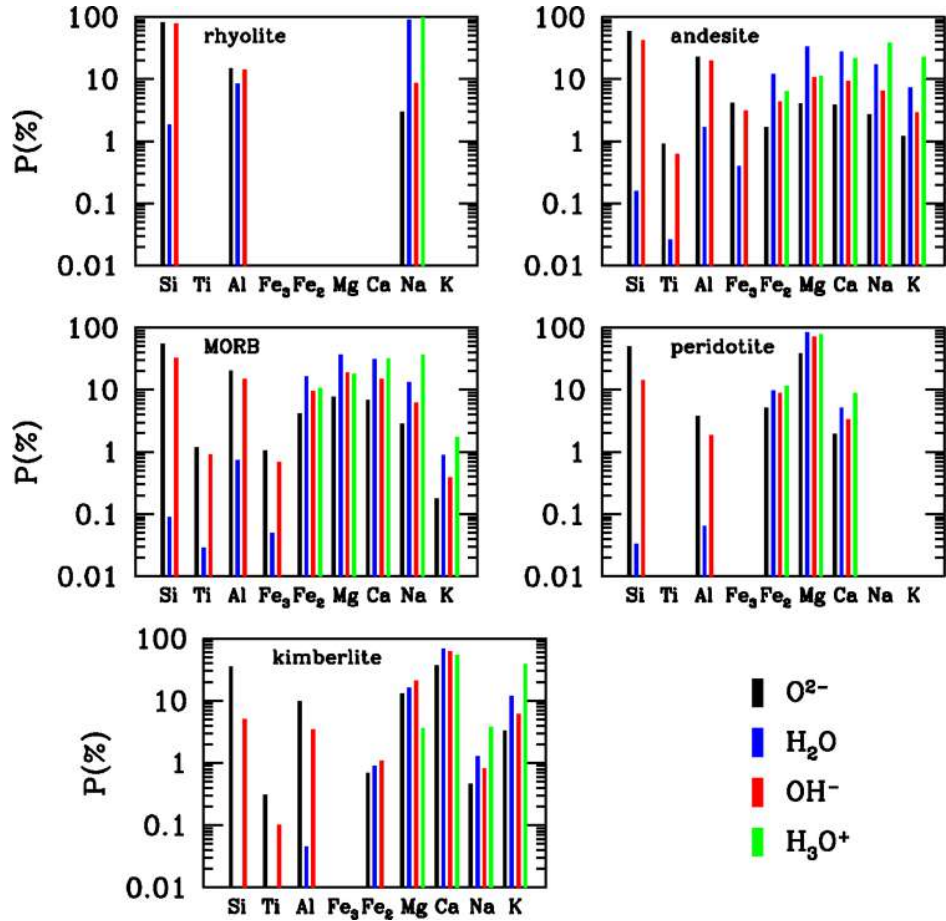


Fig. 16. Distribution of cations around protonated species. The panels show the probability of occurrence (see text) that a protonated species is linked to a cation X in rhyolite (2073 K and 8 wt% H₂O), in andesite (1873 K and 8 wt% H₂O), in MORB (1873 K and 8 wt% H₂O), in peridotite (1873 K and 8 wt% H₂O), and in kimberlite (1873 K and 8 wt% H₂O). The distribution of cations around O²⁻ is given for comparison. Notice that the X-O_p distances used for the above evaluations (see text) are the following: 1.625 (Si-O), 1.925 (Ti-O), 1.775 (Al-O), 1.875 (Fe³⁺-O), 2.025 (Fe²⁺-O), 2.025 (Mg-O), 2.375 (Ca-O), 2.425 (Na-O), and 2.85 Å (K-O).

More informative is the analysis of the O...H distances in hydrous melts which shows the presence of hydrogen bonds between the oxygens of the silicate and the protonated species, and between the protonated species themselves. In Fig. 17 is shown (e.g. for a MORB melt) the oxygen-hydrogen PDF between O_{sil}...H ($g_{OH}(O_{sil}, H)(r)$), HO...H ($g_{OH}(OH, H)(r)$), and H₂O...H ($g_{OH}(H_2O, H)(r)$). These PDFs are characterized by three features: a first peak corresponding to the intramolecular O-H bond (~ 1 Å) in OH groups and H₂O molecules, a second peak located between 3.2 and 3.5 Å, which represents the distribution of hydrogens that are not directly connected (by hydrogen bond) to the reference oxygen, and in between a shoulder associated with O...H-O bonds. The latter shoulder is centered on $r_{O...H} \sim 2.0$ Å, which is a distance typical of weak hydrogen bond (the various hydrogen bonded complexes leading to the shoulder and to the second peak of the PDFs are detailed in Fig. 17). Moreover, one notices on the (O_{sil}...H) PDF a population of strong hydrogen bonds (O...H-O) between O_{sil} and hydroxyl groups (see in Fig. 17 the small bump at about 1.5 Å on $g_{OH}(O_{sil}, H)(r)$), a finding also reported in NMR studies (Kohn et al., 1989; Xue and Kanzaki, 2007). At variance, the shoulder at 2.0 Å is less visible on $g_{OH}(H_2O, H)(r)$ than on $g_{OH}(O_{sil}, H)(r)$, and the second peak around 3.3 Å is broader on the former PDF. These features suggest that water molecules and hydroxyl groups are loosely connected (by hydrogen bond) with each other, leading to an important protonic disorder. As for the little peak located near $r = 2.6$ Å on $g_{OH}(OH, H)(r)$, it corresponds to a small population of hydroxyl groups set out face to face (O-H...H-O), configurations which are generated by

the compact structure of the silicate melt (the same kind of configuration is also observed in FPMD calculations of hydrous enstatite (Karki et al., 2010)).

4. Conclusion

Thanks to the introduction of a new interaction potential for water compatible with a force field describing silicate melts (Dufils et al., 2017, 2018), we have been able to evaluate by MD simulation a number of thermo physical and transport properties, and to point out some structural features of a series of hydrous magmatic melts. The main conclusions reached in this study are the following.

- (1) The solubility of water and its pressure dependence calculated by MD change very little when the melt composition evolves from rhyolitic to andesitic and basaltic. At variance, the solubility of water is found to be strongly enhanced in ultramafic melts (molten peridotite and molten kimberlite). The comparison with water solubility data of the literature is somewhat disappointing in part because the latter ones exhibit large data dispersion, and clearly more work is needed. However it is noteworthy that classical FF, as used here, are not able to capture certain aspects of the electronic structure in the melt (charge transfer, ionic polarizability...), and these shortcomings may have some consequences on the evaluated properties.
- (2) The analysis of the phase coexistence between the hydrous melt and the aqueous fluid shows that the oxide content of the coexisting

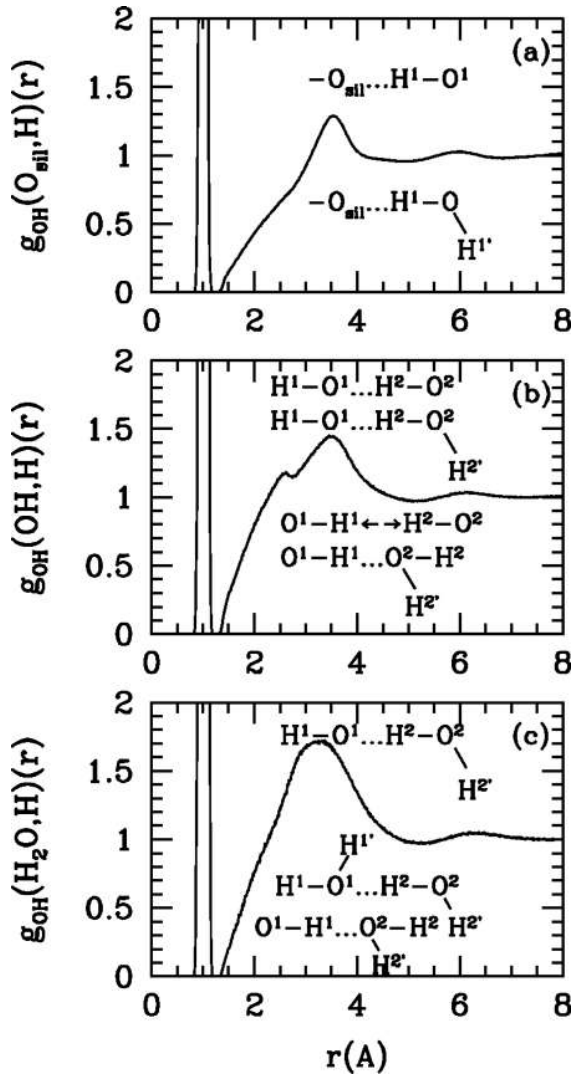


Fig. 17. Oxygen-hydrogen pair distribution functions in a MORB melt at 1673 K with 8 wt% H_2O . Panel (a) shows the PDF between oxygen of the silicate and H atoms of protonated species (H_2O and OH^-), panel (b) that between the oxygen of hydroxyl groups and the H atoms of protonated species, and panel (c) that between the oxygen of molecular water and the H atoms of protonated species. In each panel the main complexes responsible of the shape of the PDF in the range 0–4 Å are presented. Thus in panel (a), $\text{O}_{\text{sil}}\dots\text{H}^1$ hydrogen bond is responsible of the shoulder at about 2 Å, whereas the peak at 3.5 Å is associated with the $\text{O}_{\text{sil}}\dots\text{H}^1$ distance. In panel (b) the $\text{O}^1\dots\text{H}^2$ and $\text{H}^1\dots\text{O}^2$ hydrogen bonds produce the shoulder at 1.5–2 Å whereas the broad peak at 3.5 Å is induced by the $\text{O}^2\dots\text{H}^1$, $\text{O}^1\dots\text{H}^2$, and $\text{O}^1\dots\text{H}^2$ distances. Notice that the small peak at 2.6 Å comes from the configurations where two OH groups are facing to each other (O–H...H–O). In panel (c) the hydrogen bonds between water molecules and between OH groups and water molecules are responsible of the shoulder in the 2 Å range and the broad peak at about 3–3.5 Å is produced by the O–H distances not directly involved in the hydrogen bonds. Notice that in each panel the intense peak at 1.0 Å is due to the O–H bonds of the protonated species.

aqueous fluid increases rapidly with the pressure. This allows one to locate approximately the critical point of the melt under investigation (e. g. for a peridotitic melt at 1673 K, $P_{\text{crit}} = 1\text{--}1.1$ GPa and $X_{\text{crit}} \sim 45$ wt% H_2O). Our predictions for the critical parameters are in a qualitative agreement with the rare experimental studies (e. g. for the phase envelop of a hydrous basalt melt, see Mibe et al., 2011).

- (3) When the aqueous fluid and the hydrous melt are in coexistence with each other in the simulation cell, it is possible to evaluate the surface

tension and its evolution with the pressure. Water has a large influence on the surface tension as the latter one drops by a factor of 2–4 when the water pressure increases from 1 bar to a few kbars, a finding in agreement with experimental data (e.g. Gardner et al., 2013). Above this pressure range, the calculated surface tension of felsic to basaltic compositions continues to decrease with pressure but at a lower rate, whereas with ultramafic melts the surface tension goes to zero at about 1 GPa because of the proximity of the critical point.

- (4) Concerning the water speciation, an important point is that the MD simulation probes the liquid phase, when most of the experimental studies are dealing with glasses. Thus at magmatic temperatures and at low and moderate water content, the concentration in hydroxyl groups is found to be greater than the one in molecular water, both concentrations increasing with the total water content (with a convex upward trend for OH^- concentration, and a concave upward trend for H_2O concentration). However, the two concentrations are crossing for a water content of about 15 wt%, a value much higher than the one observed in glasses (~ 3.5 wt% in a MORB glass at ambient, Dixon et al. (1995)). Although the water speciation depends on the melt composition, the effect is weak for felsic to basaltic compositions and is more pronounced with ultramafic melts (the ratio $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ is higher in these compositions).
- (5) We have shown that the molar volume of the melt is a linear function of the water content, and so for all the chemical compositions investigated. Therefore the water partial molar volume ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) is virtually independent of total water content and of water speciation. A by-product of this result is that an ideal mixing rule between water and the silicate component leads to an accurate evaluation of the melt molar volume. Moreover, $V_{\text{H}_2\text{O}}$ is found to be weakly dependent on the melt composition and decreases drastically with the pressure, features which are supported by the experimental data (e.g. Sakamaki, 2017). Moreover, the effect of water is to decrease the melt density, the melt becoming more compressible with water content. A consequence is that the density deviation between dry and hydrous melt is more important at low pressures than at high pressures.
- (6) At fixed T and P, the melt viscosity decreases with water content, the more depolymerized the melt the smaller the influence of water on the viscosity. Furthermore, the lower the temperature the stronger the effects of water on the viscosity decrease. Thus at the high temperatures investigated in this study ($T \geq 1673$ K), the decrease in viscosity induced by water does not exceed one or two orders of magnitude (according to the melt composition and water content), as compared with many orders of magnitude near the glass transition temperature (e.g. Richet et al., 1996).
- (7) The evolution of the electrical conductivity with water content depends on the melt composition. Whereas the conductivity of the andesitic melt increases steadily with increasing water content, it tends to level off in the basaltic melt (above ~ 4 wt% H_2O), and remains almost invariant in the peridotitic melt. This complex behavior cannot be rationalized in a simple way because it is driven both by the evolution with temperature and H_2O content of the ionic diffusivities, by the increasing number of hydroxyl groups which enhance the conductivity at high water content, and by the presence of molecular water which acts as a polar solvent. A consequence is that electrical conductivity and viscosity of hydrous silicate melts are not simply related with each other.
- (8) Concerning the diffusivity of ionic species, $\log D$ increases almost linearly with water content. So the hierarchy between the D 's observed in the dry melt is maintained with increasing water content. With regard to the protonated species, the following hierarchy is found: $D_{\text{OH}^-} < D_{\text{H}_2\text{O}} \leq D_{\text{H}_3\text{O}^+}$, the ratio $D_{\text{OH}^-} / D_{\text{H}_2\text{O}}$ being positively correlated with the NBO/T ratio. Moreover, the diffusion of hydroxyl groups being greater than the one of the oxygens of the silicate, at high water content, H_2O and OH^- are the main oxygen carriers in the hydrous melt.

(9) From a structural point of view, it is found that hydroxyl groups are linked to structure makers and to structure modifiers, as well. However, with respect to the oxygens of the silicate, they are more preferentially linked to metal cations than to structure makers, this trend increasing with the NBO/T ratio of the melt. In contrast, H₂O molecules (and H₃O⁺ as well) are almost exclusively linked to metal cations. Therefore, knowing that only hydroxyl groups may have an influence on the degree of polymerization of the silicate network, the evaluation of the proportion of (Si, Al)-O and (Si, Al)-OH bonds involved into T-O-T bonds (with T = Si, Al) have shown that the polymerization decreases gradually with the water content in anesitic and basaltic melts, and remains almost invariant in peridotitic melt. The latter result seems to be in conflict with the fact that the viscosity of a hydrous peridotitic melt decreases when its water content is increased. Actually, the viscosity, a dynamical quantity, is sensitive to the evolution of the diffusion of ionic species with water content (all the ionic diffusivities increase with water content), whereas the degree of polymerization (as estimated, for instance, by the NBO/T ratio) is a

static parameter, originally defined for glasses, and for which the notion of lifetime is absent.

An important point addressed in this study is the presence of O-H...O bonds (hydrogen bonding) in the hydrous melts. These hydrogen bonds taking place between the hydroxyl groups, the water molecules, and the oxygens of the silicate are characterized by O...O distances in the range 2.5 ~ 3.2 Å, and by O...H-O distances in the range 1.5 ~ 2.2. But, because of the high temperature of investigation, these H-bonds are generally weak (weaker than in liquid water at ambient, for instance) which leads to a high protonic disorder with large amplitude of angular reorientation. Correlatively, even if these H-bonds tend to strengthen the silicate network, they are much too weak to play a role in the degree of polymerization or to affect the melt viscosity.

Acknowledgement

The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) under Grant agreement (ERC, N° 279790).

Appendix A

Methods

Simulation parameters. The MD simulations were performed with the DL-Poly 2.0 code (Smith and Forrester, 1996). The silicate component of the simulated system is composed of ~ 2000 atoms, at which is added a number of water molecules in order to reach the aimed water content (e.g. 25 H₂O molecules to simulate a hydrous melt with ~ 1 wt% H₂O) and some checks have been performed with different system sizes showing that no significant size dependence is found on the results, except the shrinking of the statistical fluctuations with the system size (~ 1/√N). The simulation box is cubic with periodic boundary conditions and the equations of motion are solved with the Verlet's algorithm with a time step of 0.5 fs (1 fs = 10⁻¹⁵s). The long-range Coulomb interactions are accounted for by an Ewald sum. The calculations are carried out in the isothermal-isobaric ensemble (NPT) when evaluating thermodynamic properties, whereas the transport properties (viscosity, electrical conductivity, and self-diffusion coefficients) are evaluated in the microcanonical ensemble (NVE). MD trajectories are long enough (10 – 30 ns) to ensure a good convergence of the average values and especially of the transport coefficients that are more demanding. The statistical uncertainty is of the order of 1 % for the density (at given T and P), a few percent for the self-diffusion coefficients (except for elements in low concentration, < 2 wt%, for which the uncertainty may reach 10 % or much more) and of the order of 10–20 % for the surface tension, the viscosity and the electrical conductivity that are slowly converging collective properties.

H₂O solubility. The simulation protocol is the one used by two of us for evaluating the solubility of CO₂ in a silicate melt (Guillot and Sator, 2011). An aqueous phase composed of 300 ~ 900 H₂O molecules (according to the expected solubility), is put in contact with a silicate phase composed of 1000 atoms at given (T, P) conditions. The water molecules being free to move through the interface (the same is true with the silicate elements), a stationary state (equilibrium) is reached after a few ns where a number of water molecules and hydroxyl groups are present in the silicate melt. An averaging of these numbers over a long simulation time (10 – 30 ns) leads to a precise evaluation (~ 10 %) of the water solubility. This method is accurate as long as the solubility is not too low. In the present case, an estimation of the lowest solubility that can be measured corresponds approximately to one water molecule dissolved in the silicate melt, i.e. a solubility value equal to ~ 0.1 wt% H₂O for a silicate sample composed of ~ 1000 atoms.

Surface tension. In the case where the interface between the aqueous phase and the coexisting hydrous melt is planar, the surface tension is given by (Kirkwood and Buff, 1949),

$$\gamma = \frac{L_z}{2} (P_{zz} - \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy}))$$

where L_z is the length of the simulation box perpendicular to the interface and P_{xx} , P_{yy} and P_{zz} are the diagonal components of the stress tensor given by,

$$P_{\alpha\alpha} = \frac{1}{V} (\langle \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\alpha} \rangle + \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N F_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\alpha} \rangle)$$

where $\alpha = x, y, z$, k_B the Boltzmann constant, T the temperature, V the volume of the simulation cell, m_i the mass of atom i , $v_{i\alpha}$ the α component of the velocity of atom i , F_{ij}^{α} the α component of the force acting between atoms i and j separated by the distance r_{ij} , and where the brackets express an average over a long simulation run. The use of this method in MD simulation is well documented.

Viscosity. The viscosity of the hydrous melts under investigation has been evaluated from the Green-Kubo relation (Zwanzig, 1965; Allen and Tildesley, 1987) relating the viscosity to the time correlation function of the stress tensor (many MD studies have used this relation, see for instance Hess (2002), Bauchy et al. (2013)). In this framework, the viscosity evaluation is accurate as long as $t_{\text{run}} > \tau_{\text{relax}}$, where t_{run} is the simulation time and τ_{relax} is the viscous relaxation time. An estimate of τ_{relax} is given by the Maxwell relation, $\tau_{\text{relax}} = \eta/G_{\infty}$, where the shear modulus at infinite frequency G_{∞} is equal to ~ 3 – 30 GPa for silicate melts (Dingwell and Webb, 1989). Consequently, to evaluate by MD a viscosity of the order of ~ 100 Pa.s, one needs to run a MD calculation over a simulation time longer than ~ 30 ns. So, with our limited computational resources, we have restricted our evaluation of the viscosity to temperatures higher than ~ 1673 K, a temperature range corresponding to viscosity values smaller than ~ 100 Pa.s with the melt compositions investigated here.

The viscosity calculation consists in integrating over the time the correlation function of the stress tensor. This integral exhibits a S-shaped curve as function of running time (not shown, see e.g. in [Dufils et al., 2017](#)), a curve which can be accurately fitted by a stretched exponential,

$$\eta = \eta_{\infty} (1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{\text{relax}}}\right)^{\alpha}})$$

where η_{∞} is the MD-estimated value of the viscosity corresponding to the plateau value at long time, τ_{relax} is the viscous relaxation time and α , a coefficient ≤ 1 . For the melts under investigation α varies between 0.30 and 1.0 according to temperature and composition (lower the viscosity smaller the value of α). Interestingly, the use of the above equation in conjunction with the Maxwell relation leads to the evaluation of the shear modulus at infinite frequency, $G_{\infty} = \eta_{\infty} / \tau_{\text{relax}}$. A quick look at Table S2 (in Supplementary Data), shows that G_{∞} is in the range 3–16 GPa, a finding in agreement with the experimental observation for dry silicate melts ([Dingwell and Webb, 1989](#)).

Electrical conductivity. The electrical conductivity was calculated from the Green-Kubo relation ([Hansen and McDonald, 1986](#)),

$$\sigma = \frac{1}{k_B T V} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N z_i (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)) \right|^2 \right\rangle$$

where k_B is the Boltzmann constant, T the temperature, V the volume of the sample, z_i the electric charge of ion i , $\vec{r}_i(t)$ its position at time t , and where the angular brackets express an average taken over many time origins. Here the ionic transport is considered as the only responsible mechanism of the conductivity, the electronic conduction being assumed to be negligible at high temperatures in silicate melts ([Yoshino et al., 2009](#)). Values assigned to the charges z_i are equal to the effective charges implemented in our force field (i.e. $z_{\text{O}} = -0.945e$, $z_{\text{Si}} = +1.89e$...). However we have to keep in mind that the electric charges involved in the melt conductivity could be not strictly equal to those of the force field (which take into account polarization effects in an effective way, for a discussion see [Dufils et al., 2017](#)). Note that H_2O molecules do not contribute to the conductivity, on the contrary to hydroxide ions, which contribute significantly to it. In fact the Green-Kubo equation rigorously takes into account the contribution of the water speciation to the conductivity. However, the evaluation of the conductivity is reliable as long as the diffusive regime is reached, that is when the mean square displacement of the charges as function of time follows a straight line of slope equal to one in a log-log representation. In practice the MD runs have to be long enough (up to 40 ns) to reach accuracy better than 20 % on the conductivity value.

Diffusion coefficient. The self-diffusion coefficients of ions and protonated species have been evaluated from the time evolution of their mean square displacements (MSD),

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \frac{\langle (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \rangle}{6t}$$

where N_s is the number of atoms of species s , $\vec{r}_i(t)$ the position at time t of ion i , and where the angular brackets express an average taken over many time origins. With regard to the protonated species (H_2O , OH^- , and H_3O^+), we remove from the statistics those species that are reacting during the simulation run used to evaluate the diffusion coefficient. The diffusive regime is reached when the time evolution of the MSD described a straight line of slope equal to one in a log-log representation. The accuracy on D_s is generally better than 10 %, except for Ti, K, and H_3O^+ for which their low concentration leads to a poorer statistics ($\sim 30\text{--}50\%$).

Appendix B. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at [doi:https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119300](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119300).

References

- Abramson, E.H., 2007. Viscosity of water measured to pressures of 6 GPa and temperatures of 300 °C. *Phys. Rev. E* 76, 051203-1-6.
- Abramson, E.H., Brown, J.M., 2004. Equation of state of water based on speeds of sound measured in the diamond-anvil cell. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1827–1835.
- Abramson, E.H., 2015. Speculation on measurements of the viscosity of shocked fluid water. *Shock. Waves* 25, 103–106.
- Agee, C.B., 2008. Static compression of hydrous silicate melt and the effect of water on planetary differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 265, 641–654.
- Aubry, G.J., Sator, N., Guillot, B., 2013. Vesicularity, bubble formation and noble gas fractionation during MORB degassing. *Chem. Geol.* 343, 85–98.
- Badyal, Y.S., Saboungi, M.-L., Price, D.L., Shastri, S.D., Haefner, D.R., 2000. Electron distribution in water. *J. Chem. Phys.* 112, 9206–9208.
- Bagdassarov, N., Dorfman, A., Dingwell, D.B., 2000. Effect of alkalis, phosphorus, and water on the surface tension of haplogranite melt. *Am. Mineral.* 85, 33–40.
- Bajgain, S., Ghosh, D.B., Karki, B.B., 2015. Structure and density of basaltic melts at mantle conditions from first-principles simulations. *Nat. Commun.* 6, 8578-1-7.
- Bajgain, S., Peng, Y., Mookherjee, M., Jing, Z., Solomon, M., 2019. Properties of hydrous aluminosilicate melt at high pressures. *ACS Earth Space Chem.* 3, 390–402. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00157>.
- Bartholomew, R.F., Butler, B.L., Hoover, H.L., Wu, C.K., 1980. Infrared spectra of a water-containing glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 63, 481–485.
- Benne, D., Behrens, H., 2003. Water solubility in haplobasaltic melts. *Eur. J. Mineral.* 15, 803–814.
- Behrens, H., Nowak, M., 2003. Quantification of H_2O speciation in silicate glasses and melts by IR spectroscopy – *in situ versus* quench techniques. *Phase Transit.* 76, 45–61.
- Behrens, H., Zhang, Y., Leschik, M., Wiedenbeck, M., Heide, G., Frischat, G.H., 2007. Molecular H_2O as carrier for oxygen diffusion in hydrous silicate melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 254, 69–76.
- Behrens, H., Yamashita, S., 2008. Water speciation in hydrous sodium tetrasilicate and hexasilicate melts: constraint from high temperature NIR spectroscopy. *Chem. Geol.* 256, 306–315.
- Botcharnikov, R.E., Behrens, Holtz, F., 2006. Solubility and speciation of C-O-H fluids in andesitic melt at $T = 1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ and $P = 200$ and 500 MPa. *Chem. Geol.* 229, 125–143.
- Bouhifd, M.A., Whittington, A.G., Richet, P., 2015. Densities and volumes of hydrous silicate melts: new measurements and predictions. *Chem. Geol.* 418, 40–50.
- Bouyer, F., Geneste, G., Ispas, S., Kob, W., Ganster, P., 2010. Water solubility in calcium aluminosilicate glasses investigated by first principles techniques. *J. Sol. State Chem.* 183, 2786–2796.
- Bureau, H., Keppler, H., 1999. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 165, 187–196.
- Carroll, M.R., Blank, J.G., 1997. The solubility of H_2O in phonolitic melt. *Am. Mineral.* 82, 549–556.
- Chen, H.C., De Paolo, D.J., Nakada, S., Shieh, Y.M., 1993. Relationship between eruption volume and neodymic isotopic composition at Unzen volcano. *Nature* 362, 831–834.
- Chen, M., Ko, H.-Y., Remsing, R.C., Calegari Andrade, M.F., Santra, B., Sun, Z., Selloni, A., Car, R., Klein, M.L., Perdew, J.P., Wu, X., 2017. Ab initio theory and modeling of water. *PNAS* 114, 10846–10851.
- Chertkova, N., Yamashita, S., 2015. In situ spectroscopic study of water speciation in the depolymerized $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ melt. *Chem. Geol.* 409, 149–156.
- Cisneros, G.A., Wikfeldt, K.T., Ojamäe, L., Lu, J., Xu, Y., Torabifard, H., Bartok, A.P., Csanyi, G., Molinero, V., Paesani, F., 2016. Modeling molecular interactions in water: from pairwise to many-body potential energy functions. *Chem. Rev.* 116, 7501–7528.
- Cody, G.D., Mysen, B.O., Lee, S.K., 2005. Structure versus composition: a solid state ^1H and ^{29}Si NMR study of quenched glasses along the $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ join. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2373–2384.
- Corrales, L.R., 1999. Dissociative model of water clusters. *J. Chem. Phys.* 110, 9071–9080.
- Mahadevan, T.S., Garofalini, S.H., 2007. Dissociative water potential for molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B* 111, 8919–8927.
- Dai, L., Jiang, J., Li, H., Hu, H., Hui, K., 2015. Electrical conductivity of hydrous natural basalts at high temperatures and pressures. *J. Appl. Geophys.* 112, 290–297.

- David, C.W., 1996. A variable charge central force model for water and its ionic dissociation products. *J. Chem. Phys.* 104, 7255–7260.
- Di Genova, Romano C., Alletti, M., Misiti, V., Scarlato, P., 2014. The effect of CO₂ and H₂O on Etna and Fondo Riccio (Phlegrean Fields) liquid viscosity, glass transition temperature and heat capacity. *Chem. Geol.* 377, 72–86.
- Dingwell, D.B., Holtz, F., Behrens, H., 1997. The solubility of H₂O in peralkaline and peraluminous granitic melts. *Am. Mineral.* 82, 434–437.
- Di Matteo, V., Carroll, M.R., Behrens, H., Vetere, F., Brooker, R.A., 2004. Water solubility in trachytic melts. *Chem. Geol.* 213, 187–196.
- Dixon, J.E., Stolper, E.M., Holloway, J.R., 1995. An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: calibration and solubility models. *J. Petrol.* 36, 1607–1631.
- Duan, X., 2014. A general model for predicting the solubility behavior of H₂O-CO₂ fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 582–609.
- Dufils, Th., Folliet, N., Mantsi, B., Sator, N., Guillot, B., 2017. Properties of magmatic liquids by molecular dynamics simulation: the example of a MORB melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 461, 34–46.
- Dufils, Th., Sator, N., Guillot, B., 2018. Properties of planetary silicate melts by molecular dynamics simulation. *Chem. Geol.* 493, 298–315.
- French, M., Mattsson, T.R., Nettelmann, N., Redmer, R., 2009. Equation of state and phase diagram of water at ultrahigh pressures as in planetary interiors. *Phys. Rev. B* 79, 054107-1-11.
- French, M., Mattsson, T.R., Redmer, R., 2010. Diffusion and electrical conductivity in water at ultrahigh pressures. *Phys. Rev. B* 82, 174108-1-9.
- French, M., Hamel, S., Redmer, R., 2011. Dynamical screening and ionic conductivity in water from Ab Initio simulations. *Phys. Rev. Lett.* 107, 185901-1-4.
- Gaillard, F., 2004. Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melts under pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.* 218, 215–228.
- Gardner, J.E., Ketcham, R.A., 2011. Bubble nucleation in rhyolite and dacite melts: temperature dependence of surface tension. *Contrib. Mineral. Petrol.* 162, 929–943.
- Gardner, J.E., 2012. Surface tension and bubble nucleation in phonolite magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 76, 93–102.
- Gardner, J.E., Ketcham, R.A., Moore, G., 2013. Surface tension of hydrous silicate melts: constraints on the impact of melt composition. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 267, 68–74.
- Giordano, D., Dingwell, D.B., 2003. Viscosity of hydrous Etna basalt: implications for Plinian-style basaltic eruptions. *Bull. Volcanol.* 65, 8–14.
- Goncharov, A.F., Sanloup, C., Goldman, N., Crowhurst, J.C., Bastea, S., Howard, W.M., Fried, L.E., Guignot, N., Mezouar, M., Meng, Y., 2009. Dissociative melting of ice VII at high pressure. *J. Chem. Phys.* 130, 124514-1-9.
- Goranson, R.W., 1938. Silicate-water systems: phase equilibria in the NaAlSi₃O₈ and KAlSi₃O₈ systems at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 5A, 71–91.
- Green, D.H., 1973. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 37–53.
- Guillot, B., 2002. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *J. Mol. Liq.* 101, 219–260.
- Guillot, B., Sator, N., 2011. Carbon dioxide in silicate melts: a molecular dynamics simulation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1829–1857.
- Guillot, B., Sator, N., 2012. Noble gases in high-pressure silicate liquids: a computer simulation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 80, 51–69.
- Guo, X., Zhang, L., Behrens, H., Ni, H., 2016a. Probing the status of felsic magma reservoirs: constraints from the P-T-H₂O dependences of electrical conductivity of rhyolitic melt. *Earth Planet. Sci. Lett.* 433, 54–62.
- Guo, X., Chen, Q., Ni, H., 2016b. Electrical conductivity of hydrous silicate melts and aqueous fluids: measurement and applications. *Sci. China Earth Sci.* 59, 889–900.
- Guo, X., Bin, L., Ni, H., Mao, Z., 2017. Electrical conductivity of hydrous andesitic melts pertinent to subduction zones. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 122, 1777–1788.
- Hallis, L.J., Huss, G.R., Nagashima, K., Taylor, G.J., Halldorsson, S.A., Hilton, D.R., Mott, M.J., Meech, K.J., 2015. Evidence for primordial water in Earth's deep mantle. *Science* 350, 795–797.
- Hamilton, D.L., Burnham, C.W., Osborn, E.F., 1964. The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas. *J. Petrol.* 5, 21–39.
- Hamann, S.D., Linton, M., 1966. Electrical conductivity of water in shock compression. *Trans. Faraday Soc.* 62, 2234–2241.
- Hermann, J., Spandler, C., Hack, A., Korsakov, A.V., 2006. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: implications for element transfer in subduction zones. *Lithos* 92, 399–417.
- Holtz, F., Roux, J., Behrens, H., Pichavant, M., 2000. Water solubility in silica and quartzofeldspathic melts. *Am. Mineral* 85, 682–686.
- Hui, H., Zhang, Y., Xu, Z., Behrens, H., 2008. Pressure dependence of the speciation of dissolved water in rhyolitic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3229–3240.
- Iacono-Marziano, G., Schmidt, B.C., Dolfi, D., 2007. Equilibrium and disequilibrium degassing of a phonolitic melt (Vesuvius AD 79 "white pumice") simulated by decompression experiments. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 161, 151–164.
- Iacono-Marziano, G., Morizet, Y., Trong, E.L., Gaillard, F., 2012. New experimental data and semi-empirical parametrization of H₂O-CO₂ solubility in mafic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 97, 1–23.
- Ihinger, Ph.D., Zhang, Y., Stolper, E.M., 1999. The speciation of dissolved water in rhyolitic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3567–3578.
- Ikeda, T., Katayama, Y., Saitoh, H., Aoki, K., 2010. High-temperature water under pressure. *J. Chem. Phys.* 132, 121102-1-4.
- Karki, B.B., Stixrude, L., 2010. First-principles study of enhancement of transport properties of silica melt by water. *Phys. Rev. Lett.* 104, 215901-1-4.
- Karki, B.B., Bhattacharai, D., Mookherjee, M., Stixrude, L., 2010. Visualization-based analysis of structural and dynamical properties of simulated hydrous silicate melt. *Phys. Chem. Minerals* 37, 103–117.
- Kawamoto, T., Holloway, J.R., 1997. Melting temperature and partial melt chemistry of H₂O-saturated mantle peridotite to 11 gigapascals. *Science* 276, 240–243.
- Kawamoto, T., 2006. Hydrous phases and water transport in the subducting slab. *Rev. Mineral. Geochem.* 62, 273–289.
- Kawamoto, T., Kanzaki, M., Mibe, K., Matsukage, Ono, S., 2012. Separation of supercritical slab-fluids to form aqueous fluid and melt components in subduction zone magmatism. *PNAS* 109, 18695–18700.
- Kennedy, G.C., Wasserberg, G.J., Heard, H.C., Newton, R.C., 1962. The upper three-phase region in the system SiO₂-H₂O. *Am. J. Sci.* 260, 501–521.
- Khitarov, N.I., Lebedev, E.B., Rengarten, E.V., Arsenieva, R.V., 1959. Comparative characteristics of the solubility of water in basaltic and granitic melts. *Geokhimiya* 5, 479–492.
- Khitarov, N.I., Lebedev, Y.B., Dorfman, A.M., Slutsky, A.B., 1978. Viscosity of dry and water-bearing basalt melts under pressure. *Geokhimiya* 900–905.
- Khitarov, N.I., Lebedev, Y.B., Dorfman, A.M., Bagdasarov, N.S., 1979. Effects of temperature, pressure, and volatiles on the surface tension of molten basalt. *Appl. Geochem.* 16, 78–86.
- Kohn, S.C., Dupree, R., Smith, M.E., 1989. Proton environments and hydrogen-bonding in hydrous silicate glasses from proton NMR. *Nature* 337, 539–541.
- Kohn, S.C., 2000. The dissolution mechanisms of water in silicate melts; a synthesis of recent data. *Mineral Mag.* 64, 389–408.
- Korenaga, J., 2010. On the likelihood of plate tectonics on Super-Earths: does size matter? *Astrophys. J. Lett.* 725, L43–L46.
- Kozioł, L., Fried, L.E., Goldman, N., 2016. Using force matching to determine reactive force fields for water under extreme thermodynamic conditions. *J. Chem. Theory Comp.* 13, 135–146.
- Kumagai, N., Kawamura, K., Yokokawa, T., 1994. An interatomic potential model for H₂O: applications to water and ice polymorphs. *Mol. Sim.* 12, 177–186.
- Laumonier, M., Gaillard, F., Sifré, D., 2015. The effect of pressure and water concentration on the electrical conductivity of dacitic melts: implication for magnetotelluric imaging in subduction areas. *Chem. Geol.* 418, 66–76.
- Laumonier, M., Gaillard, F., Muir, D., Blundy, J., Unsworth, M., 2017. Giant magmatic water reservoirs at mid-crustal depth inferred from electrical conductivity and the growth of the continental crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 457, 173–180.
- Le Losq, C., Moretti, R., Neuville, D.R., 2013. Speciation and amphoteric behavior of water in aluminosilicate melts and glasses: high-temperature Raman spectroscopy and reaction equilibria. *Eur. J. Mineral* 25, 777–790.
- Le Losq, C., Cody, G.D., Mysen, B.O., 2015a. Alkali influence on the water speciation and the environment of protons in silicate glasses revealed by ¹H MAS NMR spectroscopy. *Am. Mineral* 100, 466–473.
- Le Losq, C., Mysen, B.O., Cody, G.D., 2015b. Water and Magmas: insights about the water solution mechanisms in alkali silicate melts from infrared, Raman, and ²⁹Si solid-state NMR spectroscopies. *Prog. Earth Planet. Sci.* 2, 22-1-16.
- Le Losq, C., Dalou, C., Mysen, B.O., 2017. In situ study at high pressure and temperature of the environment of water in hydrous Na and Ca aluminosilicate melts and coexisting fluids. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 122, 4888–4899.
- Lemberg, H.L., Stillinger, F.H., 1975. Central-force model for liquid water. *J. Chem. Phys.* 62, 1677–1690.
- Lesne, P., Scaillet, B., Pichavant, M., Iacono-Marziano, G., Beny, J.-M., 2011. The H₂O solubility of alkali basaltic melt: an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 162, 133–151.
- Liebsher, A., 2010. Aqueous fluids at elevated pressure and temperature. *Geofluids* 10, 3–19.
- Liu, H., Wang, Y., Bowman, J.M., 2015. Transferable ab initio dipole moment for water: three applications to bulk water. *J. Phys. Chem. B* 120, 1735–1742.
- Liu, Y., Zhang, Y., Behrens, H., 2004. H₂O diffusion in dacitic melts. *Chem. Geol.* 209, 327–340.
- McMillan, P.F., Rimmelé, R.L., 1986. Hydroxyl sites in SiO₂ glass: a note on infrared and Raman spectra. *Am. Mineral* 71, 772–778.
- McMillan, P.F., Holloway, J.R., 1987. Water solubility in aluminosilicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 97, 320–332.
- Malfait, W.J., Xue, X., 2010. The nature of hydroxyl groups in aluminosilicate glasses: quantifying Si-OH and Al-OH abundances along the SiO₂-NaAlSi₃O₈ join by ¹H, ²⁷Al-¹H and ²⁹Si-¹H NMR spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 719–737.
- Malfait, W.J., 2014. The nearly complete dissociation of water in glasses with strong aluminum avoidance. *Am. Mineral* 99, 1648–1652.
- Malfait, W.J., Xue, X., 2014. Hydroxyl speciation in felsic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 140, 606–620.
- Malfait, W.J., Seifert, R., Pettigirard, S., Perrillat, J.-Ph., Mezouar, M., Ota, T., Nakamura, E., Lerch, Ph., Sanchez-Valle, C., 2014a. Supervolcano eruptions driven by melt buoyancy in large silicic magma chambers. *Nat. Geosci.* 7, 122–125.
- Malfait, W.J., Seifert, R., Pettigirard, S., Mezouar, M., Sanchez-Valle, C., 2014b. The density of andesitic melts and the compressibility of dissolved water in silicate melts at crustal and upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 393, 31–38.
- Mangan, M., Sisson, Th., 2005. Evolution of melt-vapor surface tension in silicic volcanic systems: experiments with hydrous melts. *J. Geophys. Res.* 110, B01202-1-9.
- Manning, C.E., 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 1–16.
- Matsukage, K.N., Jing, Z., Karato, S.-I., 2005. Density of hydrous silicate melt at the conditions of Earth's deep upper mantle. *Nature* 438, 488–491.
- Médard, E., Grove, T.L., 2008. The effect of H₂O on the olivine liquidus of basaltic melts: experiments and thermodynamic models. *Contrib. Mineral. Petrol.* 155, 417–432.
- Mibe, K., Kanzaki, M., Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Fei, Y., Ono, S., 2007. Second

- critical endpoint in the peridotite-H₂O system. *J. Geophys. Res.* 112, B03201-1-8.
- Mibe, K., Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Fei, Y., Ono, S., 2011. Slab melting versus slab dehydration in subduction-zone magmatism. *PNAS* 108, 8177–8182.
- Misiti, V., Vetere, F., Freda, C., Scarlato, P., Behrens, H., Mangiacapra, A., Dingwell, D.B., 2011. A general viscosity model of Campi Flegrei (Italy) melts. *Chem. Geol.* 290, 50–59.
- Mitchell, A.L., Gaetani, G.A., O'Leary, J.A., Hauri, E.H., 2017. H₂O solubility in basalt at upper mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 172, 85–116.
- Mookherjee, M., Stixrude, L., Karki, B., 2008. Hydrous silicate melt at high pressure. *Nature* 452, 983–986.
- Moore, G., Vennemann, T., Carmichael, I., 1998. An empirical model for the solubility of H₂O in magmas to 3 kilobars. *Am. Mineral.* 83, 36–42.
- Moussallam, Y., Morizet, Y., Massuyeau, M., Laumonier, M., Gaillard, F., 2015. CO₂ solubility in kimberlite melts. *Chem. Geol.* 418, 198–205.
- Moussallam, Y., Morizet, Y., Gaillard, F., 2016. H₂O-CO₂ solubility in low SiO₂-melts and the unique mode of kimberlite degassing and emplacement. *Earth Planet. Sci. Lett.* 447, 151–160.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Harrison, W.J., Scarfe, C.M., 1980. Solubility mechanisms of H₂O in silicate melts at high pressures and temperatures: a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* 65, 690–710.
- Mysen, B.O., Virgo, D., 1986. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature 1. In teraction between OH groups and Si⁴⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Na⁺ and H⁺. *Chem. Geol.* 57, 303–331.
- Mysen, B.O., Acton, M., 1999. Water in H₂O-saturated magma-fluid systems: solubility behavior in K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O to 2.0 GPa and 1300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3799–3815.
- Mysen, B.O., Wheeler, K., 2000. Solubility behavior of water in haploandesitic melts at high pressure and high temperature. *Am. Mineral.* 85, 1128–1142.
- Mysen, B., 2002. Water in peralkaline aluminosilicate melts to 2 GPa and 1400°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2915–2928.
- Mysen, B.O., Cody, G.D., 2004. Solubility and solution mechanism of H₂O in alkali silicate melts and glasses at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 5113–5126.
- Mysen, B.O., Cody, G., 2005. Solution mechanisms of H₂O in depolymerized peralkaline melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5557–5566.
- Mysen, B., 2010. Structure of H₂O-saturated peralkaline aluminosilicate melt and coexisting aluminosilicate-saturated aqueous fluid determined in-situ to 800 °C and ~ 800 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4123–4139.
- Newton, R.C., Manning, C.E., 2008. Thermodynamics of SiO₂-H₂O fluid near the upper critical end point from quartz solubility measurements at 10 kbar. *Earth Planet. Sci. Lett.* 274, 241–249.
- Ni, H., Keppler, H., Behrens, H., 2011. Electrical conductivity of hydrous basaltic melts: implications for partial melting in the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 162, 637–650.
- Ni, H., Xu, Z., Zhang, Y., 2013. Hydroxyl and molecular H₂O diffusivity in a haploandesitic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 103, 36–48.
- Ni, H., Zhang, L., Xiong, X., Mao, Z., Wang, J., 2017. Supercritical fluids at subduction zones: evidence, formation condition, and physicochemical properties. *Earth-Sci. Rev.* 167, 62–71.
- Ni, H., Zhang, L., 2018. A general model of water diffusivity in calc-alkaline silicate melts and glasses. *Chem. Geol.* 478, 60–68.
- Nixon, P.H., Boyd, F.R., 1973. Petrogenesis of the granular and sheared ultramafic nodule suite. In: Nixon, P.H. (Ed.), *Kimberlites*. Lesotho National Development, Maseru, pp. 48–56.
- Novella, D., Dolejs, D., Myhill, R., Pamato, M.G., Manthilake, G., Frost, D.J., 2017. Melting phase relations in the systems Mg₂SiO₄-H₂O and MgSiO₃-H₂O and the formation of hydrous melts in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 204, 68–82.
- Nowak, M., Behrens, H., 1995. The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3445–3550.
- Nowak, M., Behrens, H., 1997. An experimental investigation on diffusion of water in haplogranitic melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 126, 365–376.
- Nowak, M., Behrens, H., 2001. Water in rhyolitic magmas: getting a grip on a slippery problem. *Earth Planet. Sci. Lett.* 184, 515–522.
- O'Brien, D.P., Izidoro, A., Jacobson, S.A., Raymond, S.N., Rubie, D.C., 2018. The delivery of water during terrestrial planet formation. *Space Sci. Rev.* 214, 47-1-24.
- Ochs, A., Lange, R.A., 1999. The density of hydrous magmatic liquids. *Science* 283, 1314–1317.
- Olhorst, S., Behrens, H., Holtz, F., 2001. Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH⁻ and H₂O bands in rhyolitic to basaltic glasses. *Chem. Geol.* 174, 5–20.
- Paillet, O., Elphik, S.C., Brown, W.L., 1992. The solubility of water in NaAlSi₃O₈ melts: a re-examination of Ab-H₂O phase relationships and critical behavior at high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* 112, 490–500.
- Pan, D., Spanu, L., Harrison, B., Sverjensky, D.A., Galli, G., 2013. Dielectric properties of water under extreme conditions and transport of carbonates in the deep Earth. *PNAS* 110, 6646–6650.
- Parman, S.W., Grove, T.L., 2004. Hartzburgite melting with and without H₂O: experimental data and predictive modeling. *J. Geophys. Res.* 109, B02201-1-20.
- Persikov, E.S., Zharikov, V.A., Bukhtiyarov, P.G., 1990. The effect of volatiles on the properties of magmatic melts. *Eur. J. Mineral.* 2, 621–642.
- Persikov, E.S., Newman, S., Bukhtiyarov, Nekrasov A.N., Stolper, E.M., 2010. Experimental study of water diffusion in haplobasaltic and haploandesitic melts. *Chem. Geol.* 276, 241–256.
- Persikov, E.S., Bukhtiyarov, P.G., Sokol, A.G., 2017. Viscosity of hydrous kimberlite and basaltic melts at high pressures. *Russian Geol. Geophys.* 58, 1093–1100.
- Peslier, A.H., Schönbächler, M., Busemann, H., Karato, S.-I., 2017. Water in the Earth's interior: distribution and origin. *Space Sci. Rev.* 212, 743–810.
- Pinilla, C., Irani, A.H., Seriani, N., Scandolo, S., 2012. Ab initio parametrization of an all-atom polarizable and dissociable force field for water. *J. Chem. Phys.* 136, 114511.
- Pitzer, K.S., 1982. Self-ionization of water at high temperature and the thermodynamic properties of ions. *J. Phys. Chem.* 86, 4704–4708.
- Pöhlmann, M., Benoit, M., Kob, W., 2004. First-principles molecular-dynamics simulations of a hydrous silica melt: structural properties and hydrogen diffusion mechanism. *Phys. Rev. B* 70, 184209-1-14.
- Poli, S., Schmidt, M.W., 2002. Petrology of subducted plates. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 30, 207–235.
- Pommier, A., Gaillard, F., Pichavant, M., Scaillet, B., 2008. Laboratory measurements of electrical conductivities of hydrous and dry Mount Vesuvius melts under pressure. *J. Geophys. Res.* 113, B05205-1-16.
- Reynolds, J.R., Langmuir, C.H., 1997. Petrological systematics of the Mid-Atlantic Ridge south of Kane: implications for ocean crust formation. *J. Geophys. Res.* 102, 14915–14946.
- Richet, P., Lejeune, A.-M., Holtz, F., Roux, J., 1996. Water and the viscosity of andesite melts. *Chem. Geol.* 128, 185–197.
- Richet, P., Whittington, A., Holtz, F., Behrens, H., Ohlhorst, S., Wilke, M., 2000. Water and the density of silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 138, 337–347.
- Robert, G., Whittington, A.G., Stechern, A., Behrens, H., 2013. The effect of water on the viscosity of a synthetic calc-alkaline basaltic andesite. *Chem. Geol.* 346, 135–148.
- Robinson, G.W., Zhu, S.-B., Singh, S., Evans, M.W., 1996. Water in biology, chemistry and physics: experimental overviews and computational methodologies. *World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*, vol. 9 World Scientific Pub., Singapore.
- Romano, C., Dingwell, D.B., Behrens, H., 1995. The temperature dependence of the speciation of water in NaAlSi₃O₈ melts: an application of fictive temperatures derived from synthetic fluid-inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 122, 1–10.
- Romano, C., Giordano, D., Papale, P., Mincione, V., Dingwell, D.B., Rosi, M., 2003. The dry and hydrous viscosities of alkaline melts from Vesuvius and Phlegrean Fields. *Chem. Geol.* 202, 23–38.
- Sakamaki, T., Suzuki, A., Ohtani, E., 2006. Stability of hydrous melt at the base of the Earth's upper mantle. *Nature* 439, 192–194.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Suzuki, A., Katayama, Y., 2009. Measurement of hydrous peridotite magma density at high pressure using the X-ray absorption method. *Earth Planet. Sci. Lett.* 287, 293–297.
- Sakamaki, T., 2017. Density of hydrous magma. *Chem. Geol.* 475, 135–139.
- Sanchez-Valle, C., Mantegazzi, D., Bass, J.D., Reusser, E., 2013. Equation of state, refractive index and polarizability of compressed water to 7 GPa and 673K. *J. Chem. Phys.* 138, 054505-1-9.
- Schmidt, B.C., Behrens, H., 2008. Water solubility in phonolite melt: influence of melt composition and temperature. *Chem. Geol.* 256, 259–268.
- Schulze, F., Behrens, H., Holtz, F., Roux, J., Johannes, W., 1996. The influence of H₂O on the viscosity of a haplogranitic melt. *Am. Mineral.* 81, 1155–1165.
- Seifert, R., Malfait, W.J., Petitgirard, S., Sanchez-Valle, C., 2013. Density of phonolitic magmas and time scales of crystal fractionation in magma chambers. *Earth Planet. Sci. Lett.* 381, 12–20.
- Shaw, H.R., 1963. Obsidian-H₂O viscosities at 1000 and 2000 bars in the temperature range 700° to 900°C. *J. Geophys. Res.* 68, 6337–6343.
- Shen, A., Keppler, H., 1995. Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000°C and 10 kbar: direct observation of H₂O speciation in a diamond-anvil cell. *Am. Mineral.* 80, 1335–1338.
- Shen, A.H., Keppler, H., 1997. Direct observation of complete miscibility in the albite-H₂O system. *Nature* 385, 710–712.
- Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Portnyagin, 2010. Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. *Chem. Geol.* 277, 115–125.
- Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Jazwa, A.M., Jakubiak, A.A., 2014. Compositional and pressure effects on the solubility of H₂O and CO₂ in mafic melts. *Chem. Geol.* 388, 112–129.
- Silver, L.A., Ihinger, P.D., Stolper, E., 1990. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 104, 142–162.
- Silvestri, P.L., Parrinello, M., 1999. Water molecule dipole in the gas and in the liquid phase. *Phys. Rev. Lett.* 82, 3308–3311.
- Simakin, A.G., Salova, T.P., Eremyashev, V.E., 2010. Mechanism of water solubility in silicate melts of the albite-nepheline system. *Miner. Petrol.* 99, 279–285.
- Skinner, L.B., Huang, C., Schlesinger, D., Pettersson, L.G.M., Nilsson, A., Benmore, C., 2013. Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of ambient water from x-ray diffraction measurements with a wide Q-range. *J. Chem. Phys.* 138, 074506-1-12.
- Soper, A., Benmore, C.J., 2008. Quantum differences between heavy and light water. *Phys. Rev. Lett.* 101, 065502-1-4.
- Sowerby, J.R., Keppler, H., 1999. Water speciation in rhyolitic melt determined by in-situ infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* 84, 1843–1849.
- Sparks, R.S.J., 1978. The dynamics of bubble formation and growth in magmas: a review and analysis. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 3, 1–37.
- Stillinger, F.H., David, C.W., 1978. Polarization model for water and its ionic dissociation products. *J. Chem. Phys.* 69, 1473–1484.
- Stillinger, F.H., Rahman, A., 1978. Revised central force potentials for water. *J. Chem. Phys.* 68, 666–670.
- Stolper, E., 1982. Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 1–17.
- Stolper, E., 1989. Temperature dependence of the speciation of water in rhyolitic melts and glasses. *Am. Mineral.* 74, 1247–1257.
- Strässle, Th., Saitta, A.M., Le Godec, Y., Hamel, G., Klotz, S., Loveday, J.S., Nelmes, R.J.,

2006. Structure of dense liquid water by neutron scattering to 6.5 GPa and 670 K. *Phys. Rev. Lett.* 96, 067801-1-4.
- Stubbs, J.M., 2016. Molecular simulations of supercritical fluid systems. *J. Supercritical Fluids* 108, 104–122.
- Tamic, N., Behrens, H., Holtz, F., 2001. The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO₂-H₂O fluid phase. *Chem. Geol.* 174, 333–347.
- Tenner, T.J., Hirschmann, M.M., Humayun, M., 2012. The effect of H₂O on partial melting of garnet peridotite at 3.5 GPa. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 13, 1–28.
- Tikoo, S.M., Elkins-Tanton, L.T., 2017. The fate of water within Earth and super-Earths and implications for plate tectonics. *Phil. Trans. R. Soc. A* 375, 20150394-1-17.
- Vega, C., Abascal, J.L., 2011. Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 19663–19688.
- Vetere, F., Behrens, H., Misiti, V., Ventura, G., Holtz, F., De Rosa, R., Deubener, J., 2007. The viscosity of shoshonitic melts (Vulcanello Peninsula, Aeolian Islands, Italy): insight on the magma ascent in dikes. *Chem. Geol.* 245, 89–102.
- Vetere, F., Behrens, H., Schuessler, J.A., Holtz, F., Misiti, V., Borchers, L., 2008. Viscosity of andesite melts and its implication for magma mixing prior to Unzen 1991-1995 eruption. *J. Volc. Geoth. Res.* 175, 208–217.
- Vetere, F., Holtz, F., Behrens, H., Botcharnikov, R.E., Fanara, S., 2014. The effect of alkalis and polymerization on the solubility of H₂O and CO₂ in alkali-rich silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 167, 1014-1-17.
- Vuilleumier, R., 2014. Atomic partial charges in condensed phase from an exact sum rule for infrared spectroscopy. *Mol. Phys.* 112, 1457–1462.
- Walker, D., Mullins, O.Jr., 1981. Surface tension of natural silicate melts from 1,200°–1,500° C and implications for melt structure. *Contrib. Mineral. Petrol.* 76, 455–462.
- Whittington, A.G., Ali, Bouhifd M., Richet, P., 2009. The viscosity of hydrous NaAlSi₃O₈ and granitic melts: configurational entropy models. *Am. Mineral.* 94, 1–16.
- Willow, S.Y., Salim, M.A., Kim, K.S., Hirata, S., 2015. *Ab initio* molecular dynamics of liquid water using embedded-fragment second-order many-body perturbation theory towards its accurate property prediction. *Sci. Rep.* 5, 14358-1-14.
- Withers, A.C., Kohn, S.C., Brooker, R.A., Wood, B.J., 2000. A new method for determining the P-V-T properties of high-density H₂O using NMR: results at 1.4-4.0 GPa and 700-11°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1051–1057.
- Wu, Y., Tepper, H.L., Voth, G.A., 2006. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *J. Chem. Phys.* 124, 024503-1-12.
- Xia, Q.-K., Bi, Y., Li, P., Tian, W., Chen, H.-L., 2016. High water content in primitive continental flood basalts. *Sci. Rep.* 6, 25416-1-6.
- Xue, X., Kanzaki, M., 2004. Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts: constraints from ¹H and ²⁹Si NMR spectroscopy and ab initio calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 5027–5057.
- Xue, X., Kanzaki, M., 2006. Depolymerization effect of water in aluminosilicate glasses: direct evidence from ¹H-²⁷Al heteronuclear correlation NMR. *Am. Mineral* 91, 1922–1926.
- Xue, X., Kanzaki, M., 2007. Al coordination and water speciation in hydrous aluminosilicate glasses: direct evidence from high-resolution heteronuclear ¹H-²⁷Al correlation NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 31, 10–27.
- Xue, X., Kanzaki, M., 2008. Structure of hydrous of aluminous silicate glasses along the diopside-anorthite join: a comprehensive one- and two-dimensional ¹H and ²⁷Al NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2331–2348.
- Yamashita, S., 1999. Experimental study of the effect of temperature on water solubility in natural rhyolite melt to 100 MPa. *J. Petrol.* 40, 1497–1507.
- Yang, F., Hess, K.-U., Unruh, T., Mamontov, E., Dingwell, D.B., Meyer, A., 2017. Intrinsic proton dynamics in hydrous silicate melts as seen by quasielastic neutron scattering at elevated temperature and pressure. *Chem. Geol.* 461, 152–159.
- Yoshino, T., Matsuzaki, T., Shatskiy, A., Katsura, T., 2009. The effect of water on the electrical conductivity of olivine aggregates and its implications for the electrical structure of the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 288, 291–300.
- Zeng, Q., Nekvasil, H., Grey, C.P., 1999. In support of a depolymerization model for water in sodium aluminosilicate glasses: information from NMR spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 883–896.
- Zhang, Z., Duan, Z., 2005. Prediction of the PVT properties of water over wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation. *Phys. Earth Planet. Int.* 149, 335–354.
- Zhang, Y., Jenkins, J., Xu, Z., 1997. Kinetics of the reaction H₂O + O ↔ 2OH in rhyolitic glasses upon cooling: Geospeedometry and comparison with glass transition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2167–2173.
- Zhang, C., Spanu, L., Galli, G., 2011. Entropy of liquid water from ab initio molecular dynamics. *J. Phys. Chem. B* 115, 14190–14195.
- Zhang, Y., Ni, H., 2010. Diffusion of H, C, and O components in silicate melts. *Rev. Mineral. Geochem.* 72, 171–225.
- Zhang, W., van Duin, A.C.T., 2017. Second-generation ReaxFF water force field: improvements in the description of water density and OH-anion diffusion. *J. Phys. Chem. B* 121, 6021–6032.
- Zhang, L., Guo, X., Wang, Q., Ding, J., Ni, H., 2017. Diffusion of hydrous species in model basaltic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 215, 377–386.
- Zotov, N., Keppler, H., 1998. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. *Am. Mineral* 83, 823–834.

3.2 L'eau dans les carbonates : mesure de la densité de carbonates hydratés

Lors de la fusion partielle d'une roche carbonatée et hydratée, l'eau tend à migrer dans le carbonate fondu [Sokol 2013] et à modifier les propriétés physico-chimiques du liquide, en particulier sa mobilité au sein du manteau terrestre, qui dépend essentiellement de sa densité et de sa viscosité. Mais cet effet n'a pas été étudié précédemment.

Cependant, les propriétés des carbonates hydratés ne peuvent pas être étudiées à l'aide de notre champ de force, qui ne prend pas en compte les interactions entre l'eau et le carbone (CO_2 ou CO_3^{2-}). C'est une restriction sur laquelle nous reviendrons dans la conclusion. Dans le cadre de la thèse de Xenia Ritter, encadrée par Carmen Sanchez-Valle de l'Université de Münster, nous avons toutefois associé des mesures de la densité de carbonates hydratés et des calculs par simulation MD de la densité de ces compositions anhydres, pour estimer les effets de l'eau sur les carbonates fondus. Cette étude illustre très bien, à nouveau, la complémentarité des mesures expérimentales et des simulations numériques.

En utilisant la méthode d'absorption de rayon X sous presse Paris-Edimbourg, nos collaboratrices ont ainsi mesuré *in situ* la densité de deux compositions hydratées (10 wt% H_2O), de 1 à 3 GPa et de 1111 à 1763 K : la magnésite (MgCO_3) et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Remarquons que contrairement à la dolomite, la magnésite (hydratée) était vitreuse après une trempe. La comparaison des densités mesurées des carbonates hydratés et des densités calculées par MD de ces compositions sèches a montré les résultats suivants [Ritter 2020] :

- La densité diminue (de 0,1–0,2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) avec l'apport d'eau. Les équations d'état des carbonates hydratés ont été ajustées par l'équation (A.1) de Birch-Murnaghan.
- Le volume molaire partiel de l'eau, $V_{\text{H}_2\text{O}}$, dépend peu de la composition du carbonate. Il est fortement compressible à basse pression et évolue peu au-delà de 2 GPa. Ce comportement est comparable à celui mis en évidence dans les silicates.
- La teneur en eau de 10 wt% augmente la mobilité¹⁰ de la magnésite de presque un facteur deux en profondeur, suggérant une migration rapide des carbonates hydratés dans le manteau, bien supérieure à celle des silicates.

10. La mobilité est évaluée par le rapport $\Delta\rho/\eta$ (voir la note 7 du chapitre A).

Conclusion et perspectives

Les résultats de nos travaux de recherche sur les liquides silicatés ou carbonatés, exposés dans les trois derniers chapitres de ce mémoire, montrent que notre approche basée sur la dynamique moléculaire classique a pleinement porté ses fruits.

L'accord entre les grandeurs physiques calculées par dynamique moléculaire et les données expérimentales (lorsqu'elles existent) est souvent remarquable, et ce pour des propriétés aussi variées que la structure microscopique, les équations d'état ou les coefficients de transport. D'autant que relativement peu coûteuses en temps de calcul, de longues simulations de dynamique moléculaire classique peuvent être utilisées pour évaluer les propriétés qui convergent lentement, comme la conductivité électrique, la viscosité, ou la solubilité des volatils. La qualité globale de cet accord avec l'expérience et la cohérence de nos résultats justifient l'utilisation de nos champs de force pour prolonger à des températures et pressions plus élevées les mesures en laboratoire existantes, ou pour calculer des grandeurs physiques qui n'ont pas encore été mesurées dans des compositions naturelles étudiées par ailleurs. Grâce à leur haute transférabilité, ces champs de force peuvent également être utilisés pour prédire les comportements de magmas d'une composition donnée, quelle soit terrestre ou plus exotique, comme celles d'océans magmatiques d'exoplanètes.

Il faut toutefois garder à l'esprit les limites et restrictions propres à toute modélisation en physique et en particulier à notre approche. Les champs de force en dynamique moléculaire classique sont empiriques et décrivent les interactions entre les atomes de manière effective. Des effets, parfois subtils, parfois primordiaux, peuvent échapper à leur description. Les tailles de système et les durées de simulations limitées sont une restriction évidente. Par exemple, les fluides simulés ne doivent pas être trop visqueux (voir la page 14).

Plus spécifiquement, les champs de force que nous avons développés ont au moins deux limites. D'abord, les changements de degré d'oxydation du fer ne sont pas pris en compte (Fe^{2+} et Fe^{3+} sont considérés comme deux espèces chimiques différentes et immuables). Ensuite et surtout, les charges électriques portées par les ions sont fixes et ne s'adaptent pas à des changements d'environnement atomique. Ainsi, dans nos champs de force, la charge effective de l'oxygène (et des autres atomes) n'est pas la même dans les silicates ($q_{\text{O}} = -0,945e$), le CO_2 moléculaire ($q_{\text{O}_c} = -0,2944e$) et dans les ions CO_3^{2-} des carbonates ($q_{\text{O}_c} = -0,89429e$). Pour étudier des mélanges silicates- CO_2 nous avons tout de même pu traiter la réaction chimique $\text{CO}_2 + \text{O}_{\text{sil}}^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$ de manière effective. Et dans le cas des mélanges silicates- H_2O , nous avons imposé à l'oxygène de l'eau la charge (et les interactions) de l'oxygène du silicate. Une conséquence importante est que nos champs de force, pour les silicates et pour les carbonates, ne sont pas compatibles entre eux, et si les propriétés des liquides silicatés porteurs de CO_2 sont bien décrites par un de nos champs de force, il en est autrement de l'autre pôle : les liquides carbonatés contenant de faibles teneurs en SiO_2 , c'est-à-dire les carbonatites. Ce point est l'objet d'un premier projet de recherche décrit ci-dessous.

Plus généralement un objectif lointain serait de traiter les mélanges silicates- CO_2 - H_2O pour étudier les effets conjoints de l'eau et du dioxyde de carbone sur les propriétés des silicates, qui sont encore mal connus [Botcharnikov 2006]. Par exemple, l'augmentation de la teneur en CO_2 diminue la solubilité de H_2O dans les silicates, alors que la solubilité du CO_2 resterait constante, voire augmenterait dans un silicate hydraté [Behrens 2006]. Des modèles phénoménologiques basés sur les données expérimentales existantes ont été proposés pour prédire les solubilités croisées de ces volatils en fonction de la composition du silicate (voir par exemple [Papale 2006]), mais une approche plus fondamentale serait plus instructive et robuste. Il faudrait pour cela décrire de manière empirique la grande variété de spéciation des espèces chimiques attendues dans un silicate contenant de l'eau et du dioxyde de carbone : H_2O , OH^- , H_3O^+ , CO_2 , CO_3^{2-} , CO , H_2 , CH_4 ... une tâche qui semble hors de portée d'une approche de dynamique moléculaire classique.

Plus modestement, deux axes de recherche pourraient prolonger nos travaux dans les prochaines années.

1 Propriétés physico-chimiques des mélanges silicates-carbonates : développement d'un champ de force avec transfert de charge

Les carbonates et les silicates fondus sont des liquides de nature très différente. Les premiers sont essentiellement ioniques, peu structurés à l'échelle atomique et relativement fluides. Les seconds présentent un réseau de tétraédres SiO_4 interconnectés par des liaisons iono-covalentes et renouvelés par l'agitation atomique, ce qui leur confère une viscosité élevée.

De très faibles quantités de carbone dans les roches facilitent leur fusion et les premiers liquides formés en profondeur sont ainsi très carbonatés et s'enrichissent en SiO_2 lors de leur ascension. Selon la profondeur et la teneur des roches en carbone, la fraction massique en SiO_2 du liquide produit par la fusion peut ainsi varier continûment de quelques pour cent dans les carbonatites à 50 wt% dans les basaltes. Les propriétés physico-chimiques (densité, viscosité...) de ces mélanges carbonatés et silicatés sont encore mal connues, en particulier leur immiscibilité selon la composition et les conditions thermodynamiques (voir la figure F.1) [Moussallam 2016].

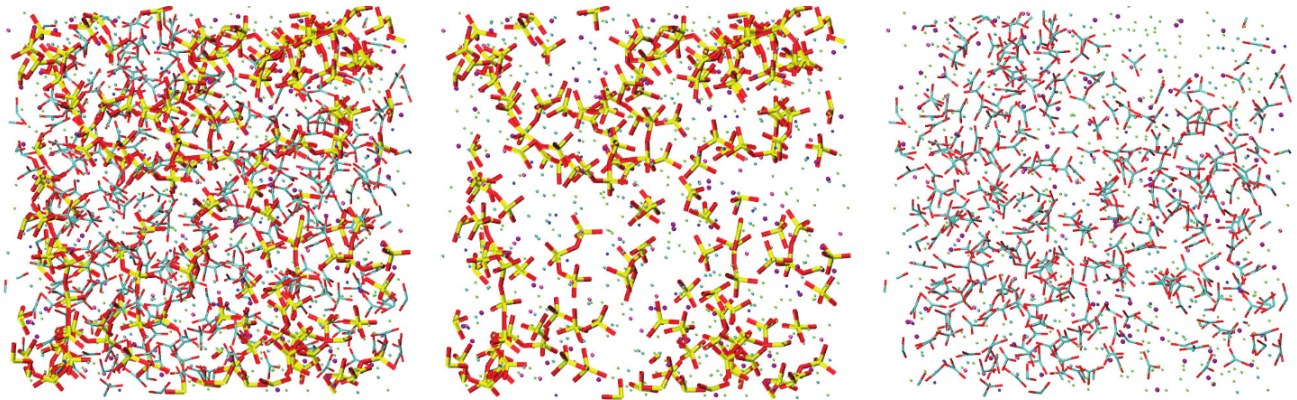


FIGURE F.1 – Configuration atomique d'un mélange carbonate-silicate (17 wt.% SiO_2 et 28 wt.% CO_2) à 8 GPa et 1727 K, générée par simulation de dynamique moléculaire. À gauche avec tous les atomes représentés (SiO_4 en jaune et rouge, CO_2 en cyan et rouge, les autres atomes étant représentés par des points), au milieu sans les ions carbonates et à droite sans les entités SiO_4 , pour mettre en évidence les inhomogénéités de ce mélange (d'après [Gaillard 2019]).

Afin de comprendre les propriétés des liquides carbonatés contenant du silicium, il est indispensable de développer un champ de force qui permette à la charge de l'oxygène de passer continûment de sa charge effective dans le silicate ($-0,945e$) à celle qu'elle adopte dans l'ion carbonate CO_3^{2-} ($-0,894e$), lorsqu'un atome d'oxygène du silicate réagit avec une molécule de CO_2 .

Développer un tel champ de force à transfert de charge présente des difficultés de mise en œuvre (conservation de l'énergie du système lors de la réaction chimique). Avec Nicolas Folliet (postdoc), nous avons initié cette amélioration de nos champs de force. Des premiers résultats prometteurs ont été obtenus, ils demandent à être consolidés et développés. Une fois le nouveau champ de force validé en comparant les valeurs des grandeurs physiques calculées aux données expérimentales existantes, une étude approfondie des mélanges silicates/carbonates pourra être menée en fonction de la composition chimique (teneur en silice, en ions alcalins ou alcalino-terreux...) et des conditions de température et de pression. L'étude de l'immiscibilité des carbonates et des silicates pourra en particulier fournir de précieuses informations sur l'origine des carbonatites et des kimberlites.

2 Distribution en taille des exoplanètes : solubilité de H_2 dans les silicates

Les exoplanètes observées jusqu'à aujourd'hui ont une distribution en taille qui chute brusquement au-delà d'un rayon égal à environ 3 rayons terrestres, noté R_{\oplus} (voir la figure F.2). Ainsi, les planètes dont la taille est comprise entre celle de Neptune ($R \simeq 3,8R_{\oplus}$) et celle de Jupiter ($R \simeq 11R_{\oplus}$) sont relativement rares.

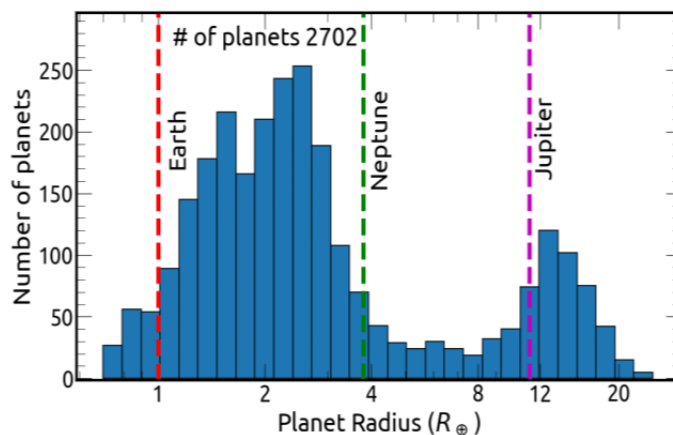


FIGURE F.2 – *Distribution en taille (rayon) des exoplanètes connues. Le rayon est exprimé en unité R_{\oplus} du rayon terrestre (d'après M. Puravankara, R.K. Banyal, M. Narang, (2019). From the margins to the mainstream: Nobel celebrates exoplanets !).*

La taille de ces exoplanètes est estimée en prenant en compte leur manteau silicaté qui peut être partiellement ou totalement fondu, formant ainsi un océan magmatique, et leur enveloppe gazeuse principalement composée de dihydrogène¹ à très haute pression, compte tenu de la gravité élevée et de la quantité énorme de gaz accrété lors de la formation de la planète.

Un modèle a récemment été proposé pour expliquer ce creux dans la distribution en taille des exoplanètes [Kite 2019], il repose essentiellement sur la solubilité du dihydrogène dans l'océan magmatique recouvrant la planète : si la solubilité de H_2 dans le magma augmente fortement avec la pression, une grande partie de l'atmosphère peut se dissoudre dans l'océan magmatique, le volume de l'atmosphère accrétée et donc le rayon de la planète s'en trouvent réduits d'autant. Le volume de l'atmosphère et le rayon ne pourront croître que lorsque la limite de solubilité sera atteinte (c'est le cas des planètes géantes du type Jupiter).

L'estimation de ces auteurs repose toutefois sur l'unique mesure de la solubilité de H_2 dans un silicate fondu, réalisée qui plus est à relativement basse température (1673 K) et à des pressions inférieures à 3 GPa, correspondant à une faible profondeur dans le magma d'environ 100 km [Hirschmann 2012]. Pour évaluer la solubilité en profondeur ils doivent donc extrapoler linéairement cette mesure à plus haute pression (au moins 10 GPa), tout en soulignant que des mesures expérimentales ou des simulations numériques sont indispensables pour garantir des prédictions réalistes de leur modèle dans les conditions extrêmes d'un océan magmatique ($T \simeq 3000$ K et $P \leq 40$ GPa). Nous savons en effet que la simple extrapolation linéaire des valeurs à basse pression de la solubilité (loi de Henry) est en général peu fiable : comme nous l'avons montré, la solubilité du CO_2 augmente beaucoup plus fortement avec la pression et celle des gaz rares, au contraire, présente un maximum lorsque la pression augmente.

1. Par exemple, l'atmosphère de Neptune est composée en volume d'environ 80 % de H_2 et de 19 % de He, celle de Jupiter de 86 % de H_2 et 13% de He.

En adaptant notre champ de force décrivant les interactions de l'eau avec les atomes d'un silicate, nous pourrions étudier la solubilité de H_2 dans des silicates fondus par dynamique moléculaire et améliorer ainsi les prédictions de ce modèle sur la taille des exoplanètes. Ainsi, un maximum de la solubilité de H_2 avec la pression pourrait expliquer le minimum observé dans la distribution en taille des exoplanètes.

De plus, la présence d'eau dans les planètes et son origine exogène ou endogène est un sujet qui soulève beaucoup d'intérêt actuellement, en particulier pour estimer l'habitabilité éventuelle d'une planète. Notre étude pourra apporter un nouvel éclairage à cette question fondamentale. En effet, l'hydrogène dissous réagit avec l'oxygène des silicates pour former de l'eau. Connaître la solubilité de H_2 dans les silicates fondus et la spéciation conduisant à H_2O permettra d'estimer la quantité d'eau présente dans le manteau à partir de la taille observée de la planète. Le degré d'hydratation des planètes étant déterminé en fonction de leur taille il sera alors possible de prédire celles pouvant un jour accueillir un océan.

Bibliographie

- [Agee 1998] C.B. Agee. *Crystal-liquid density inversions in terrestrial and lunar magmas*. Phys. Earth Planet Inter., vol. 107, pages 63–74, 1998. (Cité en pages 38 et 39.)
- [Ai 2008] Y. Ai et R.A. Lange. *New acoustic velocity measurements on CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ liquids : reevaluation of the volume and compressibility of CaMgSi₂O₆–CaAl₂Si₂O₈ liquids to 25 GPa*. J. Geophys. Res., vol. 113, pages B04203–1–17, 2008. (Cité en page 71.)
- [Albar de 2008] F. Albar de. *Rogue mantle helium and neon*. Nature, vol. 319, pages 943–945, 2008. (Cité en page 104.)
- [All gre 1995] C. J. All gre, J.-P. Poirier, E. Humler et A. W. Hofmann. *The chemical composition of the Earth*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 134, no. 3-4, pages 515–526, 1995. (Cité en page 3.)
- [Allen 1987] M.P. Allen et D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1987. (Cité en pages 12, 15, 18 et 36.)
- [Allwardt 2005] J.R. Allwardt, B.T. Poe et J.F. Stebbins. *The effect of fictive temperature on Al coordination in high-pressure (10 GPa) sodium aluminosilicate glasses*. Am. Mineral., vol. 90, page 1453–1457, 2005. (Cité en page 17.)
- [Amalberti 2021] J. Amalberti, P. Sarda, C. Le Losq, N. Sator, T. Hammouda, E. Chamorro-Pérez, B. Guillot, S. Le Floch et D.R. Neuville. *Raman spectroscopy to determine CO₂ solubility in mafic silicate melts at high pressure : Haplobasaltic, haploandesitic and approach of basaltic compositions*. Chemical Geology, vol. 582, pages 120413–, 2021. (Cité en pages 28, 99, 101 et 102.)
- [An 2016] X. An, J. Cheng, P. Zhang, Z. Tang et J. Wang. *Determination and evaluation of the thermophysical properties of an alkali carbonate eutectic molten salt*. Faraday Discuss., vol. 190, page 327–338, 2016. (Cité en pages 77 et 78.)
- [Andrault 2014] D. Andrault, G. Pesce, M.A. Bouhifd, N. Bolfan-Casanova, J.-M. H not et M. Mezouar. *Melting of subducted basalt at the core–mantle boundary*. Science, vol. 344, page 892–895, 2014. (Cité en page 39.)
- [Angell 1983] C.A. Angell, P. Cheeseman et S. Tamaddon. *Water-like transport property anomalies in liquid silicates investigated at high T and P by computer simulation techniques*. Bull. Mineral., vol. 106, pages 87–97, 1983. (Cité en page 28.)
- [Antao 2010] S.M. Antao et I. Hassan. *Temperature Dependence of the Structural Parameters in the Transformation of Aragonite to Calcite, as Determined from In Situ Synchrotron Powder X-ray-Diffraction Data*. The Canadian Mineralogist, vol. 48, pages 1225–1236, 2010. (Cité en pages 32 et 71.)
- [Aubaud 2004] C. Aubaud, F. Pineau, A. Jambon et M. Javoy. *Kinetic disequilibrium of C, He, Ar and carbon isotopes during degassing of mid-ocean ridge basalts*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 222, no. 2, pages 391–406, 2004. (Cité en page 106.)
- [Aubry 2013] G. Aubry, N. Sator et B. Guillot. *Vesicularity, noble gas fractionation and bubble formation during magmatic degassing*. Chemical Geology, vol. 343, pages 85–98, 2013. (Cité en pages 27, 35, 97, 103, 104 et 106.)
- [Bajgain 2015] S. Bajgain, D.B. Ghosh et B.B. Karki. *Structure and density of basaltic melts at mantle conditions from first-principles simulations*. Nat. Commun., vol. 6, pages 8578–1–7, 2015. (Cité en pages 38, 39 et 42.)
- [Bauchy 2013] M. Bauchy, B. Guillot, M. Micoulaut et N. Sator. *Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas : a numerical investigation*. Chem. Geol., vol. 346, pages 47–56, 2013. (Cité en pages 26, 30 et 48.)

- [Beck 2012] P. Beck, P. Brommer, J. Roth et H.-R. Trebin. *Influence of polarizability on metal oxide properties studied by molecular dynamics simulations*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 24, pages 485401–1–8, 2012. (Cité en page 29.)
- [Behrens 2003] H. Behrens et M. Nowak. *Quantification of H₂O speciation in silicate glasses and melts by IR spectroscopy - in situ vs. quench techniques*. Phase Transitions : A Multinational Journal, vol. 76, pages 45–61, 2003. (Cité en page 20.)
- [Behrens 2006] H. Behrens et F. Gaillard. *Geochemical aspects of melts : Volatiles and redox behavior*. Elements, vol. 2, pages 275–280, 2006. (Cité en pages 3 et 131.)
- [Belashchenko 1996] D.K. Belashchenko. *Computer simulation of non-crystalline oxides MeO and Me₂O₃*. J. Non-Crys. Solids, vol. 205–207, pages 212–215, 1996. (Cité en page 28.)
- [Ben Martin 2012] G. Ben Martin, M. Ghiorso et F.J. Spera. *Transport properties and equation of state of 1-bar eutectic melt in the system CaAl₂Si₂O₈-CaMgSi₂O₆*. Am. Mineral., vol. 97, pages 1155–1164, 2012. (Cité en pages 29 et 30.)
- [Birch 1947] F. Birch. *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*. Phys. Rev., vol. 71, pages 809–824, 1947. (Cité en page 15.)
- [Botcharnikov 2006] R.E. Botcharnikov, H. Behrens et F. Holtz. *Solubility and speciation of C-O-H fluids in andesitic melt at T = 1100-1300 °C and P = 200 and 500 MPa*. Chemical Geology, vol. 229, pages 125–143, 2006. (Cité en page 131.)
- [Bouhifd 2006] M.A. Bouhifd et A.P. Jephcoat. *Aluminium control of argon solubility in silicate melts under pressure*. Nature, vol. 439, no. 7079, pages 961–964, 2006. (Cité en page 105.)
- [Bouhifd 2008] M.A. Bouhifd, A.P. Jephcoat et S.P. Kelley. *Argon solubility drop in silicate melts at high pressures : a review of recent experiments*. Chemical Geology, vol. 256, no. 3-4, pages 252–258, 2008. (Cité en page 105.)
- [Bouhifd 2015] M.A. Bouhifd, A.G. Whittington et P. Richet. *Densities and volumes of hydrous silicate melts : new measurements and predictions*. Chemical Geology, vol. 418, pages 40–50, 2015. (Cité en page 108.)
- [Braden 2014] S.E. Braden, J.D. Stopar, M.S. Robinson, S.J. Lawrence, C.H. van der Bogert et H. Hiesinger. *Evidence of basaltic volcanism on the Moon within the past 100 million years*. Nat. Geosci., vol. 7, page 787–791, 2014. (Cité en page 8.)
- [Brown Jr. 1995] G.E. Brown Jr., F. Farges et G. Calas. *X-ray spectroscopy studies of silicate melts*. Rev. Mineral., vol. 32, pages 317–340, 1995. (Cité en pages 30 et 31.)
- [Burnard 2010] P. Burnard, M.J. Toplis et S. Medynskia. *Low solubility of He and Ar in carbonatitic liquids : Implications for decoupling noble gas and lithophile isotope systems*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 74, pages 1672–1683, 2010. (Cité en pages 12 et 106.)
- [Carré 2008] A. Carré, J. Horbach adn S. Ispas et W. Kob. *New fitting scheme to obtain effective potential from Car-Parrinello molecular-dynamics simulations : application to silica*. Eur. Phys. Lett., vol. 82, pages 17001–1–6, 2008. (Cité en pages 29 et 105.)
- [Cassir 2013] M. Cassir, A. Ringuedé et V. Lair. *Molten Carbonates from Fuel Cells to New Energy Devices*. In Molten Salts Chemistry, editeur, F. Lantelme and H. Groult, page 355–371. Elsevier, Oxford, 2013. (Cité en page 9.)
- [Chamorro-Perez 1996] E. Chamorro-Perez, P. Gillet et A. Jambon. *Argon solubility in silicate melts at very high pressures. Experimental set-up and preliminary results for silica and anorthite melts*. Earth and planetary science letters, vol. 145, no. 1-4, pages 97–107, 1996. (Cité en page 105.)
- [Chamorro-Perez 1998] E. Chamorro-Perez, P. Gillet, A. Jambon, J. Badro et P. McMillan. *Low argon solubility in silicate melts at high pressure*. Nature, vol. 393, no. 6683, pages 352–355, 1998. (Cité en page 105.)

- [Chavrit 2014] D. Chavrit, E. Humler O. et Grasset. *Mapping modern CO₂ fluxes and mantle carbon content all along the mid-ocean ridge system*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 387, pages 229–239, 2014. (Cité en page 104.)
- [Circone 1996] S. Circone et C.B. Agee. *Compressibility of molten high-Ti mare glass : Evidence for crystal-liquid density inversions in the lunar mantle*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 60, no. 14, pages 2709–2720, 1996. (Cité en page 41.)
- [Connolly 2009] J.A.D. Connolly, M.W. Schmidt, G. Solferino et N. Bagdassarov. *Permeability of asthenospheric mantle and melt extraction rates at mid-ocean ridges*. Nature, vol. 462, page 209–212, 2009. (Cité en page 6.)
- [Corradini 2016] D. Corradini, F.-X. Coudert et R. Vuilleumier. *Insight into the Li₂CO₃-K₂CO₃ eutectic mixture from classical molecular dynamics : Thermodynamics, structure, and dynamics*. J. Chem. Phys., vol. 144, no. 10, page 104507, 2016. (Cité en pages 19, 31, 32 et 33.)
- [Costa 2008] M.F. Costa. *Molecular dynamics of molten Li₂CO₃-K₂CO₃*. J. Mol. Liq., vol. 138, pages 61–68, 2008. (Cité en page 31.)
- [Courtial 1999] P. Courtial et D.B. Dingwell. *Densities of melts in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system*. Am. Mineral., vol. 84, pages 465–476, 1999. (Cité en page 30.)
- [Dasgupta 2006] R. Dasgupta, M.M. Hirschmann et K. Stalker. *Immiscible transition from carbonate-rich to silicate-rich melts in the 3 GPa melting interval of eclogite+ CO₂ and genesis of silica-undersaturated ocean island lavas*. Journal of Petrology, vol. 47(4), pages 647–671, 2006. (Cité en page 101.)
- [Dasgupta 2010] R. Dasgupta et M.M. Hirschmann. *The deep carbon cycle and melting in Earth's interior*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 298, pages 1–13, 2010. (Cité en pages 3 et 6.)
- [Dasgupta 2013] R. Dasgupta. *Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 75, pages 183–229, 2013. (Cité en page 7.)
- [Dasgupta 2018] R. Dasgupta. *Volatile bearing partial melts beneath oceans and continents - where, how much, and of what compositions ?* Am. J. Sci., vol. 318, pages 141–165, 2018. (Cité en pages 4 et 7.)
- [de Vries 2010] J. de Vries, A. van den Berg et W. van Westrenen. *Formation and evolution of a lunar core from ilmenite-rich magma ocean cumulates*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 292, no. 1-2, pages 139–147, 2010. (Cité en page 40.)
- [Delaye 1997] J.-M. Delaye, V. Louis-Achille et D. Ghaleb. *Modeling oxides glasses with Born-Mayer-Huggins potentials : effect of composition on structural changes*. J. Non-Cryst. Solids, vol. 210, pages 232–2242, 1997. (Cité en page 28.)
- [Desmaele 2019a] E. Desmaele, N. Sator, R. Vuilleumier et B. Guillot. *Atomistic simulations of molten carbonates : Thermodynamics and transport properties of the Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ system*. J. Chem. Phys., vol. 150, pages 094504–, 2019. (Cité en pages 24, 27, 32, 33, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78 et 79.)
- [Desmaele 2019b] E. Desmaele, N. Sator, R. Vuilleumier et B. Guillot. *The MgCO₃-CaCO₃-Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ melts : Thermodynamics and transport properties by atomistic simulations*. J. Chem. Phys., vol. 150, pages 214503–, 2019. (Cité en pages 19, 24, 27, 32, 33, 69, 70, 71, 74, 75, 76, 77 et 79.)
- [Desmaele 2020] E. Desmaele, N. Sator et B. Guillot. *Noble gas in carbonate melts : constraints on the solubility and the surface tension by molecular dynamics simulations*. Earth and Space Chemistry, vol. 4, pages 993–, 2020. (Cité en pages 27, 35, 73, 106 et 107.)
- [Dewaele 2005] A. Dewaele et C. Sanloup. *L'intérieur de la terre et des planètes*. Belin, 2005. (Cité en page 1.)
- [Di Genova 2016] D. Di Genova, C. Cimarelli, K.-U. Hess et D. B. Dingwell. *An advanced rotational rheometer system for extremely fluid liquids up to 1273 K and applications to alkali carbonate melts*. American Mineralogist, vol. 101, pages 953–959, 2016. (Cité en pages 18, 77 et 78.)

- [Dingwell 1989] D.B. Dingwell et S.L. Webb. *Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes*. Phys. Chem. Miner., vol. 16, pages 508–516, 1989. (Cité en page 14.)
- [Dingwell 1998] D.B. Dingwell. *The glass transition in hydrous granitic melts*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, vol. 107, pages 1–8, 1998. (Cité en page 18.)
- [Dingwell 2006] D.B. Dingwell. *Transport properties of magmas : diffusion and rheology*. Elements, vol. 2, no. 5, pages 281–286, 2006. (Cité en page 18.)
- [Dixon 1995] J.E. Dixon, E.M. Stolper et J.R. Holloway. *An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I : calibration and solubility models*. Journal of Petrology, vol. 36, no. 6, pages 1607–1631, 1995. (Cité en page 99.)
- [Dobson 1996] D.P. Dobson, A.P. Jones, R. Rabe, T. Sekine, K. Kurita, T. Taniguchi, T. Kondo, T. Kato, O. Shimomura et S. Urakawa. *In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 143, pages 207–215, 1996. (Cité en pages 70, 75 et 77.)
- [Dove 1992] M.T. Dove, B. Winkler, M. Leslie, M.J. Harris et E.K.H. Salje. *A new interatomic potential model for calcite : applications to lattice dynamics studies, phase transition, and isotope fractionation*. American Mineralogist, vol. 77, pages 244–250, 1992. (Cité en pages 31 et 33.)
- [Drewitt 2013] J.W.E. Drewitt, C. Sanloup, A. Bytchkov, S. Brassamin et L. Hennet. *Structure of $(Fe_xCa_{1-x})_y(SiO_2)_{1-y}$ liquids and glasses from high-energy x-ray diffraction : Implications for the structure of natural basaltic magmas*. Phys. Rev. B, vol. 87, pages 224201–1–10, 2013. (Cité en pages 17 et 42.)
- [Du 2004] J. Du et A.N. Cormack. *The medium range structure of sodium silicate glasses : a molecular dynamics simulation*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 349, pages 66–79, 2004. (Cité en page 29.)
- [Du 2018] X. Du, M. Wu, J.S. Tse et Y. Pan. *Structures and transport properties of $CaCO_3$ melts under Earth’s mantle conditions*. ACS Earth and Space Chemistry, vol. 2, pages 1–8, 2018. (Cité en page 32.)
- [Dufils 2017] T. Dufils, N. Folliet, B. Mantsi, N. Sator et B. Guillot. *Properties of magmatic liquids by molecular dynamics simulation : The example of a MORB melt*. Chem. Geol., vol. 461, pages 34–46, 2017. (Cité en pages 15, 19, 26, 30, 31, 36, 38, 39, 42, 43, 44, 45, 46 et 47.)
- [Dufils 2018] T. Dufils, N. Sator et B. Guillot. *Properties of planetary silicate melts by molecular dynamics simulation*. Chem. Geol., vol. 493, pages 298–, 2018. (Cité en pages 10, 15, 26, 31, 37, 38, 40, 43, 44, 45, 46, 47, 48 et 49.)
- [Dufils 2020] T. Dufils, N. Sator et B. Guillot. *A comprehensive molecular dynamics simulation study of hydrous magmatic liquids*. Chemical Geology, vol. 533, pages 119300 –, 2020. (Cité en pages 27, 35, 36, 97 et 107.)
- [Dziewonski 1981] A.M. Dziewonski et D. L. Anderson. *Preliminary reference Earth model*. Phys. Earth Planet. Inter., vol. 25, page 297–356, 1981. (Cité en page 1.)
- [Eguchi 2018] J. Eguchi et R. Dasgupta. *A CO_2 solubility model for silicate melts from fluid saturation to graphite or diamond saturation*. Chemical Geology, vol. 487, pages 23–38, 2018. (Cité en page 99.)
- [Elkins-Tanton 2005] L.T. Elkins-Tanton et B.H. Hager. *Giant meteoroid impacts can cause volcanism*. Earth Planet. Sci. Lett., vol. 239, pages 219–232, 2005. (Cité en page 8.)
- [Elkins-Tanton 2012] L.T. Elkins-Tanton. *Magma oceans in the inner solar system*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, vol. 40, pages 113–139, 2012. (Cité en page 7.)
- [Feuston 1988] B.P. Feuston et S.H. Garofalini. *Empirical three-body potential for vitreous silica*. J. Chem. Phys., vol. 89, pages 5818–5824, 1988. (Cité en page 28.)
- [Fischer 2009] T. P. Fischer, P. Burnard, B. Marty et al. *Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites*. Nature, vol. 459(7243), pages 77–80, 2009. (Cité en page 101.)

- [Frenkel 1996] D. Frenkel et B. Smith. *Understanding molecular simulation : From algorithms to applications*. Elsevier, Amsterdam, 1996. (Cité en pages 12, 15 et 36.)
- [Gaillard 2004] F. Gaillard. *Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melts under pressure*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 218, page 215–228, 2004. (Cité en page 46.)
- [Gaillard 2005] F. Gaillard et G. Iacono-Marziano. *Electrical conductivity of magma in the course of crystallization controlled by their residual liquid composition*. *J. Geophys. Res.*, vol. 110, no. B06204-, pages 1–12, 2005. (Cité en page 45.)
- [Gaillard 2008] F. Gaillard, M. Malki, G. Iacono-Marziano, M. Pichavant et B. Scaillet. *Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere*. *Science*, vol. 322, no. 5906, pages 1363–1365, 2008. (Cité en pages 5, 6, 18, 74 et 75.)
- [Gaillard 2019] F. Gaillard, N. Sator, E. Gard s, B. Guillot, M. Massuyeau, D. Sifr , T. Hammouda et G. Richard. *The link between the physical and chemical properties of carbon-bearing melts and their application for geophysical imaging of Earth’s mantle*. In *Deep carbon : past present*, editeur, B. N. Orcutt and I. Daniel and R. Dasgupta, chapitre 7, pages 163–187. Cambridge University Press, 2019. (Cité en pages 4, 27 et 132.)
- [Ganster 2004] P. Ganster, M. Benoit, W. Kob et J.-M. Delaye. *Structural properties of a calcium aluminosilicate glass from molecular dynamics simulations : a finite size effects study*. *J. Chem. Phys.*, vol. 120, pages 10172–10181, 2004. (Cité en pages 28 et 29.)
- [Garcia 2011] R.F. Garcia, J. Gagnepain-Beyneix, S. Chevrot et P. Lognonn . *Very preliminary reference Moon model*. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 188, no. 1-2, pages 96–113, 2011. (Cité en page 41.)
- [Genge 1995] M.J. Genge, G.D. Price et A.P. Jones. *Molecular dynamics simulations of CaCO₃ melts to mantle pressures and temperatures : implications for carbonatite magmas*. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 131, pages 225–238, 1995. (Cité en pages 31, 32 et 33.)
- [Ghiorso 2004a] M. Ghiorso. *An equation of state for silicate melts. IV. Calibration of a multicomponent mixing model to 40 GPa*. *Am. J. Sci.*, vol. 304, pages 811–838, 2004. (Cité en page 12.)
- [Ghiorso 2004b] M. Ghiorso et V.C. Kress. *An equation of state for silicate melts. II. Calibration of volumetric properties at 10⁵ Pa*. *Am. J. Sci.*, vol. 304, page 679–751, 2004. (Cité en page 12.)
- [Ghosh 2007] S. Ghosh, E. Ohtani, K. Litasov, A. Suzuki et T. Sakamaki. *Stability of carbonated magmas at the base of the Earth’s upper mantle*. *Geophysical research letters*, vol. 34, pages 223121–223125, 2007. (Cité en page 102.)
- [Giordano 2003] D. Giordano et D.B. Dingwell. *Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity : a model*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 208, pages 337–349, 2003. (Cité en page 12.)
- [Gonnermann 2009] H.M. Gonnermann et S. Mukhopadhyay. *Preserving noble gases in a convecting mantle*. *Nature*, vol. 459, no. 7246, pages 560–563, 2009. (Cité en pages 7 et 104.)
- [González-Melchor 2005] M. González-Melchor et F. Bresme. *Molecular dynamics simulations of the surface tension of ionic liquids*. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, page 104710, 2005. (Cité en page 72.)
- [Guillot 2007a] B. Guillot et N. Sator. *A computer simulation study of natural silicate melts. Part I : low pressure properties*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 71, pages 1249–1265, 2007. (Cité en pages 10, 15, 26, 30, 38, 41, 43, 44 et 46.)
- [Guillot 2007b] B. Guillot et N. Sator. *A computer simulation study of natural silicate melts. Part II : high pressure properties*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 71, pages 4538–4556, 2007. (Cité en pages 12, 15, 26, 30, 38 et 42.)
- [Guillot 2011] B. Guillot et N. Sator. *Carbon dioxide in silicate melts : A molecular dynamics simulation study*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, pages 1829–, 2011. (Cité en pages 10, 27, 33, 34, 97, 98, 99, 100 et 102.)

- [Guillot 2012] B. Guillot et N. Sator. *Noble gases in high-pressure silicate liquids : A computer simulation study*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 80, pages 51–69, 2012. (Cité en pages 21, 27, 34, 104, 105 et 106.)
- [Habasaki 1990] J. Habasaki. *Molecular dynamics simulation of molten Li_2CO_3 and Na_2CO_3* . *Molecular Physics*, vol. 69, pages 115–128, 1990. (Cité en page 31.)
- [Hamano 2013] K. Hamano, Y. Abe et H. Genda. *Emergence of two types of terrestrial planet on solidification of magma ocean*. *Nature*, vol. 497(7451), pages 607–610, 2013. (Cité en page 8.)
- [Hammouda 2015] T. Hammouda et S. Keshav. *Melting in the mantle in the presence of carbon : Review of experiments and discussion on the origin of carbonatites*. *Chemical Geology*, vol. 418, pages 171–188, 2015. (Cité en page 5.)
- [Hauber 2011] E. Hauber, P. Broz, F. Jagert, P. Jodlowski et T. Plaz. *Very recent and wide-spread basaltic volcanism on Mars*. *Geophys. Res. Lett.*, vol. 38, pages L10201–1–5, 2011. (Cité en page 8.)
- [Henderson 2006] G.S. Henderson, G. Calas et J.F. Stebbins. *The structure of silicate glasses and melts*. *Elements*, vol. 2, no. 5, pages 269–273, 2006. (Cité en page 16.)
- [Hirschmann 2006] M. Hirschmann. *Water, melting and the deep Earth H_2O cycle*. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, vol. 34, page 629–653, 2006. (Cité en page 3.)
- [Hirschmann 2010] M. Hirschmann. *Partial melt in the oceanic low velocity zone*. *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 179, page 60–71, 2010. (Cité en page 4.)
- [Hirschmann 2012] M.M. Hirschmann, A.C. Withers, P. Ardia et N.T. Foley. *Solubility of molecular hydrogen in silicate melts and consequences for volatile evolution of terrestrial planets*. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 345, pages 38–48, 2012. (Cité en page 133.)
- [Huang 1990] C. Huang et A. Cormack. *The structure of sodium silicate glass*. *Journal of Chemical Physics*, vol. 93, page 8180–8186, 1990. (Cité en page 28.)
- [Hudspeth 2018] J. Hudspeth, C. Sanloup et Y. Kono. *Properties of molten CaCO_3 at high pressure*. *Geochemical Perspectives Letters*, vol. 7, 2018. (Cité en page 71.)
- [Hurt 2018] S.M. Hurt et A.S. Wolf. *Thermodynamic properties of CaCO_3 – SrCO_3 – BaCO_3 liquids : a molecular dynamics study using new empirical atomic potentials for alkaline earth carbonates*. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 46, pages 165–180, 2018. (Cité en page 32.)
- [Hurt 2019] S.M. Hurt et R.A. Lange. *The density of Li_2CO_3 – Na_2CO_3 – K_2CO_3 – Rb_2CO_3 – Cs_2CO_3 – CaCO_3 – SrCO_3 – BaCO_3 liquids : New measurements, ideal mixing, and systematic trends with composition*. *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 248, pages 123–137, 2019. (Cité en page 24.)
- [Janssen 1990] G.J.M. Janssen et J.T.W.M. Tissen. *Pair potentials from ab initio calculations for use in MD simulations of molten alkali carbonates*. *Molecular Simulation*, vol. 5, no. 1-2, pages 83–98, 1990. (Cité en page 31.)
- [Janz 1988] G.J. Janz. *Thermodynamic and transport properties for molten salts : correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data*. *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 17, page 1, 1988. (Cité en pages 72, 73, 74, 77 et 78.)
- [Jones 2013] A.P. Jones, M. Genge et L. Carmody. *Carbonate Melts and Carbonatites*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 75, pages 289–322, 2013. (Cité en pages 7, 12 et 71.)
- [Kamenetsky 2015] V. S. Kamenetsky et G. M. Yaxley. *Carbonate–silicate liquid immiscibility in the mantle propels kimberlite magma ascent*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 158, pages 48–56, 2015. (Cité en page 101.)
- [Kashyap 2011] H. K. Kashyap, H. V. Annapureddy, F. O. Raineri et C. J. Margulis. *How is charge transport different in ionic liquids and electrolyte solutions ?* *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, pages 13212–13221, 2011. (Cité en page 77.)

- [Kieffer 1989] J. Kieffer et C.A. Angell. *Structural incompatibilities and liquid-liquid phase separation in molten binary silicates : a computer simulation*. J. Chem. Phys., vol. 90, pages 4982–4991, 1989. (Cité en page 28.)
- [Kim 2015] S. W. Kim, K. Uematsu, K. Toda et M. Sato. *Viscosity analysis of alkali metal carbonate molten salts at high temperature*. Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 123, pages 355–358, 2015. (Cité en pages 18 et 77.)
- [Kim 2018] E. J. Kim, Y. Fei et S. K. Lee. *Effect of pressure on the short-range structure and speciation of carbon in alkali silicate and aluminosilicate glasses and melts at high pressure up to 8 GPa : ^{13}C , ^{27}Al , ^{17}O and ^{29}Si solid-state NMR study*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 224, pages 327–343, 2018. (Cité en pages 99 et 101.)
- [Kirkwood 1949] J.G. Kirkwood et F.P. Buff. *The statistical mechanical theory of surface tension*. The Journal of Chemical Physics, vol. 17, no. 3, pages 338–343, 1949. (Cité en page 20.)
- [Kite 2019] E.S. Kite, B. Fegley Jr, L. Schaefer et E. Ford. *Superabundance of exoplanet sub-Neptunes explained by fugacity crisis*. The Astrophysical Journal Letters, vol. 887, no. 2, page L33, 2019. (Cité en page 133.)
- [Klein 1987] E.M. Klein et C.H. Langmuir. *Global correlations of ocean ridge basalt chemistry with axial depth and crustal thickness*. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, vol. 92, no. B8, pages 8089–8115, 1987. (Cité en page 10.)
- [Kohara 1998] S. Kohara, Y.S. Badyal, N. Koura, Y. Idemoto, S. Takahashi, L.A. Curtiss et M.-L. Saboungi. *The structure of molten alkali carbonates studied by neutron diffraction and ab initio calculations*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 10, no. 15, page 3301, 1998. (Cité en page 71.)
- [Koishi 2000] T. Koishi, S. Kawase, S. Tamaki et T. Ebisuzaki. *Computer simulation of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ mixtures*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 69, pages 3291–3296, 2000. (Cité en page 31.)
- [Kojima 2009] T. Kojima. *Physical and chemical properties of molten carbonates*. PhD thesis, Kobe University, 2009. (Cité en pages 72, 73, 74 et 75.)
- [Kono 2014] Y. Kono, C. Kenney-Benson, D. Hummer, H. Ohfuji, C. Park, G. Shen, Y. Wang, A. Kavner et C.E. Manning. *Ultralow viscosity of carbonate melts at high pressures*. Nature Communication, vol. 5, page 5091, 2014. (Cité en pages 18, 71 et 77.)
- [Konschak 2014] A. Konschak et H. Keppler. *The speciation of carbon dioxide in silicate melts*. Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 167, pages 1–13, 2014. (Cité en page 100.)
- [Koutselos 1986] A.D. Koutselos et E.A. Mason. *Correlation and prediction of dispersion coefficients for isoelectronic systems*. The Journal of chemical physics, vol. 85, no. 4, pages 2154–2160, 1986. (Cité en page 30.)
- [Kubicki 1988] J.D. Kubicki et A.C. Lasagna. *Molecular dynamics simulations of SiO_2 melt and glass : ionic and covalent models*. Am. Mineral., vol. 73, pages 941–955, 1988. (Cité en page 28.)
- [Kubicki 1991] J.D. Kubicki et A.C. Lasagna. *Molecular dynamics simulations of pressure and temperature effects on MgSiO_3 and Mg_2SiO_4 melts and glasses*. Phys. Chem. Minerals, vol. 17, pages 661–673, 1991. (Cité en page 28.)
- [Kubo 1966] R. Kubo. *The fluctuation-dissipation theorem*. Reports on Progress in Physics, vol. 29, pages 255–284, 1966. (Cité en page 18.)
- [Kushiro 1976] I. Kushiro, H.S. Yoder Jr et B.O. Mysen. *Viscosities of basalt and andesite melts at high pressures*. Journal of geophysical research, vol. 81, no. 35, pages 6351–6356, 1976. (Cité en page 47.)
- [Labrosse 2007] S. Labrosse, J.W. Hernlund et N. Coltice. *A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle*. Nature, vol. 450, pages 866–869, 2007. (Cité en pages 8 et 101.)
- [Lacks 2007] D.J. Lacks, D.B. Rear et V. Orman. *Molecular dynamics investigation of viscosity, chemical diffusivities and partial molar volume of liquids along the MgO-SiO_2 join as function of pressure*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 71, pages 1312–1323, 2007. (Cité en page 30.)

- [Lair 2012] V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé et M. Cassir. *Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ modified by additives*. international journal of hydrogen energy, vol. 37, no. 24, pages 19357–19364, 2012. (Cité en pages 9, 74 et 75.)
- [Lange 1987] R.A. Lange et I.S.E. Carmichael. *Densities of $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ liquids : new measurements and derived partial molar properties*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 51, pages 2931–2946, 1987. (Cité en pages 12, 30 et 39.)
- [LaTourrette 1996] T. LaTourrette, G.J. Wasserburg et A.J. Fahey. *Self-diffusion of Mg, Ca, Ba, Nd, Yb, Ti, Zr, and U in haplobasaltic melt*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 60, page 1329–1340, 1996. (Cité en page 44.)
- [Laumonier 2015] M. Laumonier, F. Gaillard et D. Sifré. *The effect of pressure and water concentration on the electrical conductivity of dacitic melts : implication for magnetotelluric imaging in subduction areas*. Chemical Geology, vol. 418, page 66–76, 2015. (Cité en page 18.)
- [Le Losq 2017] C. Le Losq et D.R. Neuville. *Molecular structure, configurational entropy and viscosity of silicate melts : Link through the Adam and Gibbs theory of viscous flow*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 463, pages 175–188, 2017. (Cité en pages 17 et 48.)
- [Lee 2003] S. K. Lee, Y. Fei, G. D. Cody et B. O. Mysen. *Order and disorder in sodium silicate glasses and melts at 10 GPa*. Geophys. Res. Lett., vol. 30, page 1845, 2003. (Cité en page 42.)
- [Lee 2010] C. T. A. Lee, P. Luffi, T. Höink, J. Li, R. Dasgupta et J. Hernlund. *Upside-down differentiation and generation of a ‘primordial’ lower mantle*. Nature, vol. 463, pages 930–933, 2010. (Cité en page 102.)
- [Leshner 1996] C.E. Leshner, R.L. Hervig et D. Tinker. *Self-diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 60, page 405–413, 1996. (Cité en pages 43 et 44.)
- [Leshner 2010] C.E. Leshner. *Self-diffusion in silicate melts : theory, observations and applications to magmatic systems*. Rev. Mineral. Geochem., vol. 72, page 269–309, 2010. (Cité en page 44.)
- [Liu 2003] Q. Liu et R.A. Lange. *New density measurements on carbonate liquids and the partial molar volume of the CaCO_3 component*. Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 146, pages 370–381, 2003. (Cité en pages 12, 15, 70, 71 et 72.)
- [Lowry 1982] R.K. Lowry, P. Henderson et J. Nolan. *Tracer diffusion of some alkali, alkaline-Earth and transition element ions in a basaltic and an andesitic melt, and the implications concerning melt structure*. Contrib. Mineral. Petrol., vol. 80, page 254–261, 1982. (Cité en page 44.)
- [Malfait 2014] W.J. Malfait et X. Xue. *Hydroxyl speciation in felsic magmas*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 140, pages 606–620, 2014. (Cité en page 108.)
- [Mantisi 2017] B. Mantisi, N. Sator et B. Guillot. *Structure and transport at grain boundaries in polycrystalline olivine : An atomic-scale perspective*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 219, pages 160–176, 2017. (Cité en pages 26, 36 et 39.)
- [Matsui 1994] M. Matsui. *A transferable interatomic potential model for crystals and melts in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . Mineral. Mag, vol. 58A, pages 571–572, 1994. (Cité en page 29.)
- [Matsui 1996] M. Matsui. *Molecular dynamics simulation of structures, bulk moduli, and volume thermal expansivities of silicate liquids in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . Geophys. Res. Lett., vol. 23, pages 395–398, 1996. (Cité en page 29.)
- [Matsui 1998] M. Matsui. *Computational modelling of crystals and liquids in the system $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Properties of Earth and planetary materials at high pressure and temperature*. Geophysical Monograph (AGU), vol. 101 (AGU), pages 145–151, 1998. (Cité en pages 23 et 29.)
- [Mattey 1991] D.P. Mattey. *Carbon dioxide solubility and carbon isotope fractionation in basaltic melt*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 55, no. 11, pages 3467–3473, 1991. (Cité en page 99.)

- [Mills 1966] R. Mills et P.L. Spedding. *An Interpretation of the Concentration Dependence of Mobilities in Fused Alkali Carbonate Mixtures*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 70, page 4077–4079, 1966. (Cité en page 74.)
- [Mitchell 2005] R.H. Mitchell. *Carbonatites and carbonatites and carbonatites*. The Canadian Mineralogist, vol. 43, no. 6, pages 2049–2068, 2005. (Cité en page 7.)
- [Monteux 2016] J. Monteux, D. Andraut et H. Samuel. *On the cooling of a deep terrestrial magma ocean*. Earth Planet. Sci. Lett., vol. 448, pages 140–149, 2016. (Cité en page 8.)
- [Morgan 2001] N.A. Morgan et F.J. Spera. *Glass transition, structural relaxation, and theories of viscosity : A molecular dynamics study of amorphous $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$* . Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 65, no. 21, pages 4019–4041, 2001. (Cité en page 28.)
- [Morizet 2001] Y. Morizet, S.C. Kohn et R.A. Brooker. *Annealing experiments on CO_2 -bearing jadeite glass : An insight into the true temperature dependence of CO_2 speciation in silicate melts*. Mineralogical Magazine, vol. 65, pages 701–707, 2001. (Cité en pages 12, 20 et 100.)
- [Mountjoy 2011] G. Mountjoy, B.M. Al-Hasni et C. Storey. *Structural organisation in oxide glasses from molecular dynamics modelling*. Journal of non-crystalline solids, vol. 357, no. 14, pages 2522–2529, 2011. (Cité en page 29.)
- [Moussallam 2016] Y. Moussallam, P. Florian, D. Corradini, Y. Morizet, N. Sator, R. Vuilleumier, B. Guillot, G. Iacono-Marziano, B. C. Schmidt et F. Gaillard. *The molecular structure of melts along the carbonatite-kimberlite-basalt compositional joint : CO_2 and polymerisation*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 434, pages 129–140, 2016. (Cité en pages 27 et 132.)
- [Mundl-Petermeier 2021] Andrea Mundl-Petermeier. *Core Mantle Interactions*. In David Alderton et Scott A. Elias, éditeurs, Encyclopedia of Geology (Second Edition), pages 270–277. Academic Press, Oxford, second edition édition, 2021. (Cité en page 2.)
- [Murase 1973] T. Murase et A.R. McBirney. *Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures*. Geological Society of America Bulletin, vol. 84, no. 11, pages 3563–3592, 1973. (Cité en page 47.)
- [Mysen 1982] B. O. Mysen, D. Virgo et F. A. Seifert. *The structure of silicate melts : implications for chemical and physical properties of natural magma*. Reviews of Geophysics, vol. 20, no. 3, pages 353–383, 1982. (Cité en page 17.)
- [Mysen 2018] B.O. Mysen et P. Richet. Silicate glasses and melts. Elsevier, 2018. (Cité en pages 17, 38 et 40.)
- [Ni 2011] H. Ni, H. Keppler et H. Behrens. *Electrical conductivity of hydrous basaltic melts : implications for partial melting in the upper mantle*. Contrib. Mineral. Petrol., vol. 162, page 637–650, 2011. (Cité en page 45.)
- [Ni 2015] H. Ni, H. Hui et G. Steinle-Neumann. *Transport properties of silicate melts*. Rev. Geophys., vol. 53, page 715–744, 2015. (Cité en page 46.)
- [Nowak 1995] M. Nowak et H. Behrens. *The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 59, pages 3445–3450, 1995. (Cité en pages 12 et 20.)
- [Nowak 2003] M. Nowak, D. Porbatzki, K. Spickenbom et O. Diedrich. *Carbon dioxide speciation in silicate melts : A restart*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 207, pages 131–139, 2003. (Cité en pages 12 et 100.)
- [Oganov 2000] A.R. Oganov, J.P. Brodholt et G.D. Price. *Comparative study of quasiharmonic lattice dynamics, molecular dynamics and Debye model applied to MgSiO_3 perovskite*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, vol. 122, no. 3-4, pages 277–288, 2000. (Cité en page 29.)

- [Ohtani 2001] E. Ohtani et M. Maeda. *Density of basaltic melt at high pressure and stability of the melt at the base of the lower mantle*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 193, pages 69–75, 2001. (Cité en pages 12, 38 et 39.)
- [Ottochian 2016] A. Ottochian, C. Ricca, F. Labat et C. Adamo. *Molecular dynamics simulations of a lithium/sodium carbonate mixture*. Journal of molecular modeling, vol. 22, pages 1–8, 2016. (Cité en page 31.)
- [Pan 1991] V. Pan, J.R. Holloway et R.L. Hervig. *The pressure and temperature dependence of carbon dioxide solubility in tholeiitic basalt melts*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 55, no. 6, pages 1587–1595, 1991. (Cité en page 99.)
- [Papale 2006] P. Papale, R. Moretti et D. Barbato. *The compositional dependence of the saturation surface of H₂O + CO₂ fluids in silicate melts*. Chemical Geology, vol. 229, pages 78–95, 2006. (Cité en page 131.)
- [Pedone 2006] A. Pedone, G. Malavasi, M.C. Menziani, A.N. Cormack et U. Segre. *A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses*. J. Phys Chem. B, vol. 229, pages 11780–11795, 2006. (Cité en pages 28 et 29.)
- [Pena 2021] R.B. Pena, V. Laurent, T. Deschamps, E. Romeo, A. Picinin et et al. *High-Pressure Plastic Deformation of Lead Metasilicate Glass Accessed by Raman Spectroscopy : Insights into the Qⁿ distribution*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 567, page 120930, 2021. (Cité en page 16.)
- [Perfit 2000] M.R. Perfit et J.P. Davidson. *Encyclopedia of volcanoes*. Academic Press, New York, 2000. (Cité en page 7.)
- [Peslier 2017] A.H. Peslier, M. Schnzbchler, H. Busemann et S.-I. Karato. *Water in the Earth’s interior : distribution and origin*. Space Sci. Rev., vol. 212, pages 743–810, 2017. (Cité en page 3.)
- [Pineau 2004] F. Pineau, S. Shilobreeva, R. Hekinian, D. Bideau et M. Javoy. *Deep-sea explosive activity on the Mid-Atlantic Ridge near 34 50’ N : a stable isotope (C, H, O) study*. Chemical Geology, vol. 211, no. 1-2, pages 159–175, 2004. (Cité en page 104.)
- [Plimpton 1995] S. Plimpton. *Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics*. Journal of computational physics, vol. 117, no. 1, pages 1–19, 1995. (Cité en page 36.)
- [Pommier 2010] A. Pommier, F. Gaillard et M. Pichavant. *Time-dependent changes of the electrical conductivity of basaltic melts with redox state*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 74, page 1653–1671, 2010. (Cité en page 45.)
- [Pradhan 2015] G.K. Pradhan, G. Fiquet, J. Siebert, A.-L. Auzende, G. Morard, D. Antonangeli et G. Garbarino. *Melting of MORB at core–mantle boundary*. Earth Planet. Sci. Lett., vol. 431, page 247–255, 2015. (Cité en page 39.)
- [Richet 1984] P. Richet. *Viscosity and configurational entropy of silicate melts*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 48, pages 471–483, 1984. (Cité en page 18.)
- [Ritter 2020] X. Ritter, C. Sanchez-Valle, N. Sator, E. Desmaele, N. Guignot, A. King, I. Kuppenko, J. Berndt et B. Guillot. *Density of hydrous carbonate melts under pressure, compressibility of volatiles and implications for carbonate melt mobility in the upper mantle*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 533, pages 116043–, 2020. (Cité en pages 27 et 129.)
- [Ritter 2021] X. Ritter, B. Guillot, N. Sator, M. Massuyeau E. Desmaele et C. Sanchez-Valle. *Non-Arrhenian Temperature-Dependent Viscosity of Alkaline Carbonate Melts at Mantle Pressures*. Frontiers in Earth Science, vol. 9, pages 922–, 2021. (Cité en pages 27 et 78.)
- [Ross 1986] M. Ross, H. K. Mao, P. M. Bell et J. A. Xu. *The equation of state of dense argon : A comparison of shock and static studies*. J. Chem. Phys., vol. 85, no. 2, page 1028–1033, 1986. (Cité en page 105.)
- [Rossano 2000] S. Rossano, A.Y. Ramos et J.-M. Delaye. *Environment of ferrous iron in CaFeSi₂O₆ glass : contributions of EXAFS and molecular dynamics*. J. Non-Cryst. Solids, vol. 273, pages 48–52, 2000. (Cité en page 28.)

- [Rustad 1990] J.R. Rustad, D.A. Yuen et F.J. Spera. *Molecular dynamics of liquid SiO₂ under high pressure*. Phys. Rev. A, vol. 42, pages 2081–2089, 1990. (Cité en page 29.)
- [Sakamaki 2010] T. Sakamaki, E. Ohtani, S. Urakawa, A. Suzuki, Y. Katayama et D. Zhao. *Density of high-Ti basalt magma at high pressure and origin of heterogeneities in the lunar mantle*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 299, no. 3-4, pages 285–289, 2010. (Cité en page 41.)
- [Sakamaki 2011] T. Sakamaki, E. Ohtani, S. Urakawa, H. Terasaki et Y. Katayama. *Density of carbonated peridotite magma at high pressure using an X-ray absorption method*. American Mineralogist, vol. 96, no. 4, pages 553–557, 2011. (Cité en page 108.)
- [Sakamaki 2013] T. Sakamaki, T. Suzuki, E. Ohtani, H. Terasaki S. Urakawa, Y. Katayama, K.-I. Funakoshi, Y. Wang, J.W. Hernlund et M.D. Ballmer. *Ponded melt at the boundary between the lithosphere and the asthenosphere*. Nat. Geosci., vol. 6, pages 1041–1044, 2013. (Cité en pages 38, 39, 47 et 48.)
- [Sakamaki 2017] T. Sakamaki. *Density of hydrous magma*. Chemical Geology, vol. 475, pages 135–139, 2017. (Cité en page 108.)
- [Salanne 2007] M. Salanne, C. Simon, P. Turq et P.A. Madden. *Simulation of the liquid-vapor interface of molten LiBeF₃*. Comptes Rendus Chimie, vol. 10, page 1131–1136, 2007. (Cité en page 72.)
- [Salanne 2012] M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon et P.A. Madden. *Including many-body effects in models for ionic liquids*. Theoretical Chemistry Accounts, vol. 131, pages 1432–2234, 2012. (Cité en page 24.)
- [Samuel 2014] B. Samuel, J. Leconte, D. Rouan, F. Forget A. Léger et J. Schneider. *Constraining physics of very hot super-Earths with the James Webb Telescope. The case of CoRoT 7-b*. Astron. Astrophys., vol. 563, no. A103, page 1–12, 2014. (Cité en page 8.)
- [Sanderson 1988] R.T. Sanderson. *Principles of electronegativity. Part I. General nature*. J. Chem. Educ., vol. 65, pages 112–118, 1988. (Cité en page 30.)
- [Sanloup 2013] C. Sanloup, J.W.E. Drewitt, A. Konôpkova, P. Dalladay-Simpson, D.M. Morton, N. Rai, W. van Westrenen et W. Morgenroth. *Structural change in molten basalt at deep mantle conditions*. Nature, vol. 503, page 104–107., 2013. (Cité en pages 17, 38, 39 et 42.)
- [Sanloup 2016] C. Sanloup. *Density of magmas at depth*. Chemical Geology, vol. 429, page 51–59, 2016. (Cité en page 15.)
- [Sarda 1990] P. Sarda et D. Graham. *Mid-ocean ridge popping rocks : implications for degassing at ridge crests*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 97, no. 3-4, pages 268–289, 1990. (Cité en page 103.)
- [Sato 1999a] Y. Sato. *Viscosities of Molten Alkali Carbonates*. Netsu Bussei, vol. 13, pages 156–161, 1999. (Cité en pages 77 et 78.)
- [Sato 1999b] Y. Sato, T. Yamazaki, H. Kato, H. Zhu, M. Hoshi et T. Yamamura. *Viscosities of Li₂CO₃-Na₂CO₃ and Li₂CO₃-K₂CO₃ Binary Melts*. Netsu Bussei, vol. 13, pages 162–167, 1999. (Cité en page 77.)
- [Sato 2009] H. Sato, H. Nakamura et H. Ishibashi. *One atmosphere viscosity measurements of MORBs from ODP Leg 206, Hole 1256D*. In AGU Fall Meeting Abstracts, volume 2009, pages V51C–1682, 2009. (Cité en page 47.)
- [Scamehorn 1991] C.A. Scamehorn et C.A. Angell. *Viscosity-temperature relations and structure in fully polymerized aluminosilicate melts from ion dynamics simulations*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 55, pages 721–730, 1991. (Cité en page 28.)
- [Scherrer 2017] A. Scherrer, F. Agostini, D. Sebastiani, E.K.U. Gross et R. Vuilleumier. *On the mass of atoms in molecules : Beyond the Born-Oppenheimer approximation*. Physical Review X, vol. 7, no. 3, page 031035, 2017. (Cité en page 13.)
- [Schmidt 2002] B. C. Schmidt et H. Keppler. *Experimental evidence for high noble gas solubilities in silicate melts under mantle pressures*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 195, pages 277–290, 2002. (Cité en page 107.)

- [Shaw 1969] H.R. Shaw. *Rheology of Basalt in the Melting Range*. Journal of Petrology, vol. 10, no. 3, pages 510–535, 1969. (Cité en page 47.)
- [Sifr  2014] D. Sifr , E. Gard s, M. Massuyeau, L. Hashim, S. Hier-Majumder et F. Gaillard. *Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone*. Nature, pages 81–85, 2014. (Cité en pages 5 et 18.)
- [Sifr  2015] D. Sifr , L. Hashim et F. Gaillard. *Effects of temperature, pressure and chemical compositions on the electrical conductivity of carbonated melts and its relationship with viscosity*. Chem. Geol., vol. 418, pages 189–197, 2015. (Cité en pages 74 et 75.)
- [Smith 1995] W. Smith, G.N. Greaves et M.J. Gillan. *Computer simulation of sodium disilicate glass*. J. Chem. Phys., vol. 103, pages 3091–3097, 1995. (Cité en page 28.)
- [Smith 1996] W. Smith et T.R. Forester. *DL_POLY_2. 0 : A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package*. Journal of molecular graphics, vol. 14, no. 3, pages 136–141, 1996. (Cité en page 36.)
- [Smith 1997] J.R. Smith et C.B. Agee. *Compressibility of molten "green glass" and crystal-liquid density crossovers in low-Ti lunar magma*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 61, no. 10, pages 2139–2145, 1997. (Cité en page 41.)
- [Sokol 2013] A.G. Sokol, I.N. Kupriyanov et Y.N. Palyanov. *Partitioning of H₂O between olivine and carbonate–silicate melts at 6.3 GPa and 1400 C : Implications for kimberlite formation*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 383, pages 58–67, 2013. (Cité en page 129.)
- [Soules 1979] T.F. Soules. *A molecular dynamics calculation of the structure of sodium silicate glasses*. J. Chem. Phys., vol. 71, pages 4570–4577, 1979. (Cité en page 28.)
- [Spedding 1965] P.L. Spedding et R. Mills. *Trace-Ion Diffusion in Molten Alkali Carbonates*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 112, pages 594–599, 1965. (Cité en page 74.)
- [Spedding 1966] P.L. Spedding et R. Mills. *Tracer Diffusion Measurements in Mixtures of Molten Alkali Carbonates*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 113, pages 599–603, 1966. (Cité en page 74.)
- [Spera 2011] F.J. Spera, M.S. Ghiorso et D. Nevins. *Structure, thermodynamics and transport properties of liquid MgSiO₃ : comparaison of molecular models and laboratory results*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 75, pages 1272–1296, 2011. (Cité en pages 29 et 30.)
- [Stagno 2018] V. Stagno, V. Stopponi, Y. Kono, C. E. Manning et T. Irifune. *Experimental determination of the viscosity of Na₂CO₃ melt between 1.7 and 4.6 GPa at 1200–1700 C : Implications for the rheology of carbonatite magmas in the Earth's upper mantle*. Chemical Geology, vol. 501, pages 19–25, 2018. (Cité en page 77.)
- [Stanley 2011] B.D. Stanley, M.M. Hirschmann et A.C. Withers. *CO₂ solubility in Martian basalts and Martian atmospheric evolution*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 75, no. 20, pages 5987–6003, 2011. (Cité en page 99.)
- [Stebbins 1995] J.F. Stebbins, P.F. McMillan et D.B. Dingwell (eds). *Structure, dynamics and properties of silicate melts*. Reviews in Mineralogy 32, Mineralogical Society of America, Washington DC, 1995. (Cité en page 17.)
- [Stein 1995] D.J. Stein et F.J. Spera. *Molecular dynamics simulations of liquids and glasses in the system NaAlSiO₄-SiO₂ : methodology and melt structures*. Am. Mineral., vol. 80, pages 417–431, 1995. (Cité en page 28.)
- [Stein 1996] D.J. Stein et F.J. Spera. *Molecular dynamics simulations of liquids and glasses in the system NaAlSiO₄-SiO₂ : physical properties and transport mechanisms*. Am. Mineral., vol. 81, pages 284–302, 1996. (Cité en page 28.)
- [Stolper 1987] E. M. Stolper et T.J. Ahrens. *On the nature of pressure- induced coordination changes in silicate melts and glasses*. Geophys. Res. Lett., vol. 12, page 1231–1233, 1987. (Cité en page 42.)

- [Tang 2003] K. T. Tang et J. P. Toennies. *The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn*. The Journal of chemical physics, vol. 118, no. 11, pages 4976–4983, 2003. (Cité en page 34.)
- [Tangney 2002] P. Tangney et S. Scandolo. *An ab initio parametrized interatomic force field for silica*. J. Chem. Phys., vol. 117, pages 8898–8904, 2002. (Cité en page 29.)
- [Tinker 2001] D. Tinker et C.A. Leshner. *Self-diffusion of Si and O in dacitic liquid at high pressures*. Am. Mineral., vol. 86, page 1–13, 2001. (Cité en pages 43 et 44.)
- [Tinker 2003] D. Tinker, C.E. Leshner et I.D. Hutcheon. *Self-diffusion of Si and O in diopside-anorthite melt at high pressures*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 67, page 133–142, 2003. (Cité en pages 43 et 44.)
- [Tissen 1990] J.T.W.M. Tissen et G.J.M. Janssen. *Molecular-dynamics simulation of molten alkali carbonates*. Molecular Physics, vol. 71, pages 413–426, 1990. (Cité en page 31.)
- [Tissen 1994] J.T.W.M. Tissen, G.J.M. Janssen et P.V.D. Eerden. *Molecular dynamics simulation of binary mixtures of molten alkali carbonates*. Mol. Phys., vol. 82, pages 101–111, 1994. (Cité en page 31.)
- [Treiman 2007] A.H. Treiman. *Geochemistry of Venus' surface : current limitations as future opportunities*. Geophys. Monogr. Ser., vol. 176, page 7–22, 2007. (Cité en page 8.)
- [Tsuneyuki 1988] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki et Y. Matsui. *First principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics*. Phys. Rev. Lett., vol. 61, pages 869–872, 1988. (Cité en page 29.)
- [Tyburczy 1983] J.A. Tyburczy et H.S. Waff. *Electrical conductivity of molten basalt and andesite to 25 kilobars pressure : geophysical significance and implications for charge transport and melt structure*. J. Geophys. Res., vol. 88, page 2413–2430, 1983. (Cité en page 45.)
- [van Beest 1990] B.W.H. van Beest, G.J. Kramer et R.A. van Santen. *Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations*. Phys. Rev. Lett., vol. 64, pages 1955–1958, 1990. (Cité en page 29.)
- [van Kan Parker 2011] M. van Kan Parker, C.B. Agee, M.S. Duncan et W. Van Westrenen. *Compressibility of molten Apollo 17 orange glass and implications for density crossovers in the lunar mantle*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 75, no. 4, pages 1161–1172, 2011. (Cité en page 41.)
- [van Kan Parker 2012] M. van Kan Parker, C. Sanloup, N. Sator, B. Guillot, E.J. Tronche et J.P. Perrillat. *Neutral buoyancy of titanium-rich melts in the deep lunar interior*. Nature Geoscience, vol. 5, pages 186–189, 2012. (Cité en pages 26, 37, 40 et 41.)
- [Vander Kaaden 2017] K.E. Vander Kaaden, F.M. McCubbin, L.R. Nittler, P.N. Peplowski, S.Z. Weider, E.A. Frank et T.J. McCoy. *Geochemistry, mineralogy, and petrology of boninitic and komatiitic rocks on the mercurian surface : insights into the mercurian mantle*. Icarus, vol. 285, page 155–168, 2017. (Cité en page 8.)
- [Vashishta 1990] P. Vashishta, R.K. Kalia, J.P. Rino et I. Ebbsjö. *Interaction potential for SiO₂ : a molecular-dynamics study of structural correlations*. Phys. Rev. B, vol. 41, pages 12197–12209, 1990. (Cité en page 28.)
- [Vessal 1989] B. Vessal, M. Amini, D. Fincham et C.R.A. Catlow. *Water-like melting behaviour of SiO₂ investigated by the molecular dynamics simulation technique*. Phyl. Mag. B, vol. 60, pages 753–775, 1989. (Cité en page 28.)
- [Villeneuve 2008] N. Villeneuve, D.R. Neuville, P. Boivin, P. Bachèrelly et P. Richet. *Magma crystallization and viscosity : a study of molten basalts from the Piton de la Fournaise volcano (La Réunion island)*. Chem. Geol., vol. 256, page 242–251, 2008. (Cité en page 47.)
- [Vuilleumier 2009] R. Vuilleumier, N. Sator et B. Guillot. *Computer modeling of natural silicate melts : what can we learn from ab initio simulations*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 73, pages 6313–6339, 2009. (Cité en pages 24 et 26.)

- [Vuilleumier 2011] R. Vuilleumier, N. Sator et B. Guillot. *Electronic redistribution around oxygen atoms in silicate melts by ab initio molecular dynamics simulations*. Journal of non-crystalline solids, vol. 357, pages 2555–2561, 2011. (Cité en pages 24 et 26.)
- [Vuilleumier 2014a] R. Vuilleumier. *Atomic partial charges in condensed phase from an exact sum rule for infrared spectroscopy*. Mol. Phys., vol. 112, page 1457–1462, 2014. (Cité en page 35.)
- [Vuilleumier 2014b] R. Vuilleumier, A. Seitsonen, N. Sator et B. Guillot. *Structure, equation of state and transport properties of molten calcium carbonate (CaCO₃) by atomistic simulations*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 141, pages 547–566, 2014. (Cité en pages 24, 27, 31, 32, 33, 69 et 71.)
- [Vuilleumier 2015] R. Vuilleumier, A. Seitsonen, N. Sator et B. Guillot. *Carbon dioxide in silicate melts at upper mantle conditions : Insights from atomistic simulations*. Chemical Geology, vol. 418, pages 77–88, 2015. (Cité en pages 19, 24, 71, 97, 100 et 102.)
- [Walter 2000] H. Walter, K. Roselieb, H. Büttner et M. Rosenhauer. *Pressure dependence of the solubility of Ar and Kr in melts of the system SiO₂-NaAlSi₂O₆*. American Mineralogist, vol. 85, no. 9, pages 1117–1127, 2000. (Cité en page 105.)
- [Wan 2007] J.T.K. Wan, T.S. Duffy, S. Scandolo et R. Car. *First-principles study of density, viscosity, and diffusion coefficients of liquid MgSiO₃ at conditions of the Earth's deep mantle*. J. Geophys. Res., vol. 112, pages B03208–1–7, 2007. (Cité en page 13.)
- [Wang 2023] K. Wang, X. Lu, X. Liu et K. Yin. *Noble gas (He, Ne, and Ar) solubilities in high-pressure silicate melts calculated based on deep-potential modeling*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 350, pages 57–68, 2023. (Cité en page 105.)
- [Ward 1965] A. Ward et G. Janz. *Molten carbonate electrolytes : electrical conductance, density and surface tension of binary and ternary mixtures*. Electrochimica Acta, vol. 10, pages 849–857, 1965. (Cité en page 73.)
- [Watson 1994] E.B. Watson. *Diffusion in volatile-bearing magmas*. Rev. Mineral. Geochem., vol. 30, pages 371–411, 1994. (Cité en page 18.)
- [Weber 2011] R.C. Weber, P.-Y. Lin, E.J. Garnero, Q. Williams et P. Lognonné. *Seismic detection of the lunar core*. science, vol. 331, no. 6015, pages 309–312, 2011. (Cité en pages 40 et 41.)
- [Weider 2015] S.Z. Weider et al. *Evidence for geochemical terranes on Mercury : global mapping of major elements with MESSENGER's X-ray spectrometer*. Earth Planet. Sci. Lett., vol. 416, page 109–120, 2015. (Cité en page 8.)
- [Widom 1963] B. Widom. *Some topics in the theory of fluids*. The Journal of Chemical Physics, vol. 39, pages 2808–2812, 1963. (Cité en page 20.)
- [Wilding 2016] M.C. Wilding, M. Wilson, O.L.G. Alderman, C. Benmore, J.K.R. Weber, J. Parise, A. Tamaloni et L. Skinner. *Low-dimensional network formation in molten sodium carbonate*. Scientific Reports, vol. 6, page 24415, 2016. (Cité en page 31.)
- [Williams-Jones 1998] G. Williams-Jones, A. E. Williams-Jones et J. Stix. *The nature and origin of Venesian canali*. Journal of Geophysical Research : Planets, vol. 103, page 8545–8555, 1998. (Cité en page 8.)
- [Willow 2015] S.Y. Willow, M.A. Salim, K.S. Kim et S. Hirata. *Ab initio molecular dynamics of liquid water using embedded-fragment second-order many-body perturbation theory towards its accurate property prediction*. Sci. Rep., vol. 5, pages 14358–1–14, 2015. (Cité en page 35.)
- [Woodcock 1976] L.V. Woodcock, C.A. Angell et P. Cheeseman. *Molecular dynamics studies of the vitreous state : simple ionic systems and silica*. J. Chem. Phys., vol. 65, pages 1565–1577, 1976. (Cité en page 28.)
- [Woolley 2005] A.R. Woolley et A.A. Church. *Extrusive carbonatites : a brief review*. Lithos, vol. 85, pages 1–14, 2005. (Cité en page 7.)

- [Woolley 2008] A.R. Woolley et B.A. Kjarsgaard. *Carbonatite Occurrences of the World : Map and Database*. Geophysical Survey of Canada, Open File, page 5796, 2008. (Cité en page 7.)
- [Wu 2002] Q. Wu et W. Yang. *Empirical correlation to density functional theory for Van der Waals interactions*. J. Chem. Phys., vol. 116, page 515–524, 2002. (Cité en page 13.)
- [Zhang 2005] Z. Zhang et Z. Duan. *An optimized molecular potential for carbon dioxide*. J. Chem. Phys., vol. 122, page 2145071–2145075, 2005. (Cité en page 33.)
- [Zhang 2013] L. Zhang, X. Huang, C. Qin, K. Brinkman, Y. Gong, S. Wang et K. Huang. *First spectroscopic identification of pyrocarbonate for high CO₂ flux membranes containing highly interconnected three dimensional ionic channels*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 15, page 13147–13152, 2013. (Cité en page 71.)
- [Zhang 2015] Z. Zhang et Z. Liu. *High pressure equation of state for molten CaCO₃ from first principles simulations*. Chinese Journal of Geochemistry, vol. 34, pages 13–20, 2015. (Cité en pages 32 et 70.)

Propriétés physico-chimiques des silicates et des carbonates fondus par dynamique moléculaire

Résumé : Ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches rassemble en les résumant mes travaux sur les liquides silicatés ou carbonatés réalisés au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (Sorbonne Université) avec Bertrand Guillot et nos jeunes collaborateurs, étudiants, doctorants et postdocs. Pour mieux comprendre la géodynamique de notre planète et son évolution (volcanisme, cycles biogéochimiques de l'eau et du carbone...), il est nécessaire de connaître les propriétés physico-chimiques des liquides magmatiques aux conditions extrêmes de température et de pression régnant dans le manteau terrestre. C'est dans ce but que nous avons développé des champs de force permettant de simuler par dynamique moléculaire les propriétés des magmas de composition naturelle, pour les liquides silicatés du système $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ et pour les liquides carbonatés du système $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$. Les interactions de l'eau, du CO_2 et des gaz rares (He, Ne, Ar, Xe) avec les atomes des silicates sont également prises en compte pour étudier les effets de ces volatils sur les propriétés des silicates et déterminer leur solubilité et tension de surface. L'accord entre les grandeurs physiques calculées par dynamique moléculaire et les données expérimentales (lorsqu'elles existent) est souvent remarquable, et ce pour des propriétés aussi variées que la structure microscopique, les équations d'état, la solubilité ou les coefficients de transport (coefficients de diffusion, conductivité électrique, viscosité). La qualité globale de cet accord avec l'expérience et la cohérence de nos résultats justifient l'utilisation de nos champs de force pour prolonger à des températures et pressions plus élevées les mesures en laboratoire existantes, ou pour calculer des grandeurs physiques qui n'ont pas encore été mesurées dans des compositions naturelles étudiées par ailleurs. Grâce à leur haute transférabilité, ces champs de force peuvent également être utilisés pour prédire les comportements de magmas d'une composition donnée, quelle soit terrestre ou plus exotique, comme celles d'océans magmatiques d'exoplanètes.

Mots-clés : dynamique moléculaire classique, champs de force, magmas, silicates fondus, carbonates fondus, volatils, eau, dioxyde de carbone, gaz rares, équation d'état, structure atomique, solubilité, viscosité, conductivité électrique, coefficients de diffusion.

The physico-chemical properties of silicate and carbonate melts by molecular dynamics simulations

Abstract: This thesis is a summary of my work on silicate and carbonate melts achieved at the Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (Sorbonne Université) with Bertrand Guillot and our students and postdocs. To better understand the geodynamics of our planet and its evolution (volcanism, biogeochemical cycles of water and carbon...), we need to evaluate the physico-chemical properties of magmatic fluids under the extreme temperature and pressure conditions of the Earth's mantle. With this in mind, we have developed force fields for molecular dynamics simulations of the properties of natural magmas for silicate melts in the $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ system and for carbonate melts in the $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ system. The interactions of water, CO_2 and noble gases (He, Ne, Ar, Xe) are also considered to study the effects of these volatiles on silicate properties, and to determine their solubility and surface tension. The agreement between physical quantities calculated by molecular dynamics and experimental data (when available) is often remarkable, for properties as diverse as microscopic structure, equations of state, solubility or transport coefficients (diffusion coefficients, electrical conductivity, viscosity). The global agreement with experiments and the consistency of our results justify the use of our force fields for extending laboratory measurements to higher temperatures and pressures or to calculate physical quantities that have not yet been studied. Because of their high transferability, these force fields can also be used to predict the behavior of magmas of a given composition, whether terrestrial or more exotic, such as the magma oceans of exoplanets.

Keywords: classical molecular dynamics, force fields, magmas, silicate melts, carbonate melts, volatiles, water, carbon dioxide, noble gases, equation of state, atomic structure, solubility, viscosity, electrical conductivity, diffusion coefficients.

