



Imagerie géophysique (électrique et sismique) haute résolution et modélisation du système hydrothermal superficiel de la Solfatare de Pouzzoles, Italie du Sud. Application à l'étude des processus hydrothermaux.

Marceau Gresse

► **To cite this version:**

Marceau Gresse. Imagerie géophysique (électrique et sismique) haute résolution et modélisation du système hydrothermal superficiel de la Solfatare de Pouzzoles, Italie du Sud. Application à l'étude des processus hydrothermaux.. Volcanologie. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAU035 . tel-01764919

HAL Id: tel-01764919

<https://theses.hal.science/tel-01764919>

Submitted on 12 Apr 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Sciences de la Terre de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Marceau Gresse

Thèse dirigée par : **Jean Vandemeulebrouck**

et codirigée par : **Svetlana Byrdina et Philippe Roux**

préparée au sein de l'**ISTerre (Institut des Sciences de la Terre)**
dans l'**École Doctorale Terre, Univers, Environnement**

Imagerie géophysique (électrique et sismique) haute résolution et modélisation du système hydrothermal superficiel de la Solfatara de Pouzzoles, Italie

Thèse soutenue publiquement le **12 décembre 2017**,
devant le jury composé de :

M. Stéphane Garambois

Professeur, ISTerre, CNRS, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France
Président

Mme. Micol Todesco

Research, INGV Bologna, Italie
Rapporteur

M. Volker Rath

Senior Researcher, Dublin Institute of Advanced Studies, Dublin, Irlande
Rapporteur

M. Patrick Allard

Directeur de Recherche, IPGP, CNRS, Paris
Examineur

M. Frédéric Girault

Maître de Conférences, IPGP, Paris
Examineur

M. Jean Vandemeulebrouck

Maître de Conférences, ISTerre, Université Savoie Mont Blanc, Chambéry, France
Directeur de thèse

Mme. Svetlana Byrdina

Ingénieur d'études, ISTerre, IRD, Chambéry, France
Co-Directeur de thèse

M. Philippe Roux

Directeur de Recherche, ISTerre, CNRS, Grenoble, France
Co-Directeur de thèse



Remerciements

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse Jean Vandemeulebrouck pour avoir été à l'initiative de ce travail de recherche. Son analyse et ses conseils avisés ont été une contribution inestimable dans la conduite de ce travail en France et en Italie. J'ai particulièrement apprécié sa disponibilité, son enthousiasme et sa bienveillance au cours de ces trois années.

Je souhaite également remercier ma co-directrice de thèse Svetlana Byrdina. Son investissement et ses compétences ont été un atout majeur à ce travail. Son soutien et sa gentillesse ont été remarquables.

Je remercie Philippe Roux pour son soutien à l'encadrement de cette thèse. Un grand merci à lui pour son aide et sa disponibilité pour répondre à mes questions sur la partie sismique.

Je souhaite remercier les membres du jury pour leurs participations à l'accomplissement de cette thèse et notamment Micol Todesco et Volker Rath, pour avoir accepté d'être les rapporteurs.

J'ai eu le plaisir de pouvoir travailler avec Giovanni Chiodini. Nos échanges passionnants sur le fonctionnement géochimique et hydrogéologique de la Solfatare ont été un point crucial dans l'élaboration de ce travail de recherche, qui se sont toujours déroulés de manière conviviale.

Merci aux chercheurs de l'équipe géophysique des volcans avec lesquels j'ai pu échanger chaleureux moments (scientifiques ou non) André Revil, Marielle Collombet, Jean Luc Got, Philippe Lesage, Bernard Valette, Alain Burgisser et Virginie Pinel.

Un grand merci à l'ensemble des collaborateurs ayant foulé le sol Solfatarien : Claire Bouligand, Tullio Ricci, Jacques Grangeon, Pascal Bascou, Olivier Romeyer, Marine Deheuvels, Ildut Pondaven.

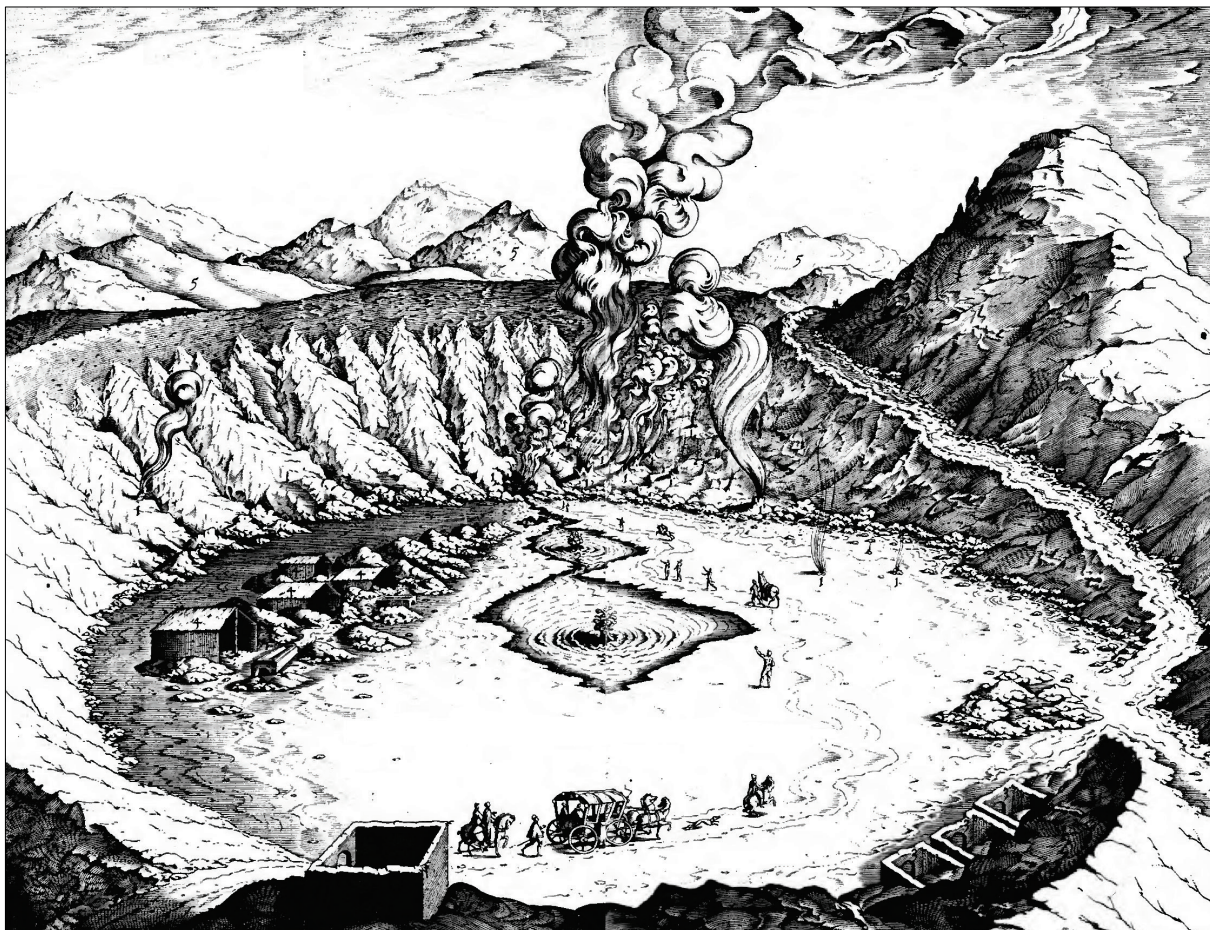
Des remerciements particuliers aux (post) doctorants et doctorantes avec lesquels j'ai partagé les moments du quotidien au sein du laboratoire et du pays Savoyard : Abdellahi Soueid Ahmed, Anaïs Boué, Antoine Coperey, Camille De La Taille, Carlos Reinoza, Delphine Smittarello, Hervé Guillon, Joaquin Cortes-Aranda, Laure Chevalier, Léa Pousse, Mary Grace Bato, Sirel Colon, Thomas Revverso, Yaping, Youzheng Qi et Zhenlu Shao.

A titre plus personnel, je souhaite remercier ma famille pour son soutien indéfectible durant ces longues années d'études, et particulièrement durant cette thèse.

Un très grand merci à Alexandre How Kit, chercheur en génétique à la Fondation Jean-Dausset, pour m'avoir ouvert la voie de la recherche alors que je n'étais qu'un « jeune » étudiant.

Merci à Thibaut Bouchet et Florent Martin amis de longue date pour leurs soutiens depuis le lycée.

Merci enfin à toutes les personnes m'ayant soutenu et/ou apporté leur aide au cours de cette thèse.



La Solfatara di Pozzuoli, illustrée en 1580 dans l'encyclopédie des minéraux
« Metallotheca » de Michele Mercati, directeur des jardins du Vatican.

Léonard de Vinci croyait en l'existence de deux cycles de l'eau sur terre : un cycle de surface (évaporation, précipitation, infiltration) et un cycle « interne ». Bien que Léonard de Vinci ne fût pas géologue, il avait probablement déjà suspecté, au XVI^{ème} siècle, que des processus internes de transferts d'eau, puissent jouer un rôle important sur les processus de sub-surface.

« L'eau est la force motrice de toute nature. »

Léonardo Da Vinci
(1452-1519)

Résumé

La caldeira des Champs Phlégréens, situés dans la métropole napolitaine (Italie du sud), est l'une des plus grandes structures volcaniques au monde. Depuis 1950, ce complexe volcanique manifeste un regain d'activité, qui s'est amplifié au cours de la dernière décennie. Cette accélération s'exprime au travers d'une intensification de la sismicité, de la déformation du sol ainsi qu'une extension de la zone de dégazage. L'ensemble des récentes études s'accorde à dire que le système s'achemine actuellement vers un point critique, sans toutefois pouvoir préciser quand et où pourrait avoir lieu une éventuelle éruption. Cette difficulté à prédire l'état réel du système est principalement associée à la présence d'un système hydrothermal relativement développé. Aux Champs Phlégréens, il est en effet difficile de différencier les signaux provenant du forçage magmatique de ceux résultant de la réponse hydrothermale. L'objectif de cette thèse est donc d'améliorer les connaissances actuelles du système hydrothermal superficiel du volcan de la Solfatara, lieu où se concentre actuellement la majeure partie de la reprise d'activité. Pour cela, une approche multidisciplinaire a été menée en deux phases : l'imagerie géophysique du volcan puis la modélisation de son système hydrothermal.

La tomographie haute-résolution de résistivité électrique 3-D du cratère a permis de reconnaître les principales formations géologiques et leurs connexions avec les structures et écoulements hydrothermaux. L'interprétation du modèle de résistivité électrique a été réalisée grâce à un ensemble de mesures superficielles complémentaires : flux de CO_2 , température, potentiel spontané, capacité d'échange cationique et pH du sol. Deux panaches à dominante liquide ont été identifiées : la mare de boue de la Fangaia et la fumerole de Pisciarelli. À la Fangaia, une étude conjointe des modèles de résistivité électrique et de vitesses du sous-sol (obtenues par l'INGV) établit la présence de forts gradients, à la frontière entre panache hydrothermal et zone de dégazage diffus. Au niveau du principal secteur fumerolien, le modèle de résistivité électrique et la localisation des sources acoustiques révèlent clairement l'anatomie d'une zone fumerolienne. Deux conduits séparés, saturés en gaz, alimentent les fumeroles de Bocca Grande et de Bocca Nuova, depuis un même réservoir de gaz situé à ~60 mètres de profondeur. L'intense dégazage diffus produit à proximité de ces fumeroles occasionne la condensation de vapeur. Le modèle de résistivité électrique met en évidence la circulation souterraine de cet important volume d'eau, canalisée à l'intérieur d'une zone fracturée.

En utilisant l'ensemble de ces informations structurales, un modèle thermodynamique des écoulements multiphasiques de la principale zone fumerolienne a été réalisé. Ce modèle reproduit fidèlement les observables des fumeroles : température, flux et rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Il valide l'imagerie géophysique et confirme l'interaction entre la circulation d'eau de condensation et l'un des conduits fumeroliens. Ainsi, cette simulation explique, pour la première fois par un effet d'interaction superficiel, les différentes signatures géochimiques des deux fumeroles : Bocca Nuova et Bocca Grande. L'approche multidisciplinaire employée dans cette thèse constitue une nouvelle étape vers une meilleure connaissance des interactions hydrothermales. Celles-ci doivent être prise en compte dans l'objectif de réaliser des modélisations dynamiques précises permettant d'appréhender *in fine* l'état réel du système volcanique.

Mots clés : Champs Phlégréens, système hydrothermal, fumeroles, tomographie de résistivité électrique, localisation de sources acoustiques, modélisation d'écoulements multiphasiques.

Abstract

The Campi Flegrei caldera is located in the metropolitan area of Naples (Italy), and it is one of the largest volcanic systems on Earth. Since 1950, this volcanic complex shows significant unrest, which accelerated over the last decade with a rise in the seismic activity, ground deformation, and the extent of the degassing area. Recent studies indicate that the volcanic system is potentially moving toward a critical state, although their authors remain unable to point out when and where a possible eruption could take place. The difficulty of predicting the real volcanic state is here mainly related to the hydrothermal system. Indeed, at the Campi Flegrei, it is difficult to separate the magmatic input signal from the hydrothermal response. Hence, the aim of this thesis is to improve our knowledge on the shallow hydrothermal system of the Solfatara volcano, where most of the renewal activity takes place. A multidisciplinary approach has been performed in two steps: first a geophysical imagery of the volcano and second the modeling of its hydrothermal system.

The 3-D electrical resistivity tomography of the crater allows to recognize the main geological units, and their connection with hydrothermal fluid flow features. The interpretation of the resistivity model has been realized thanks to numerous soil complementary measurements: CO₂ flux, temperature, self-potential, Cation Exchange Capacity and pH. We identify two liquid-dominated plumes: the Fangaia mud pool and the Pisciarelli fumarole. In the Fangaia area, the comparison between electrical resistivity and velocity models reveals strong gradients related to a sharp transition at the border between the hydrothermal plume and the high diffuse degassing region. Combining electrical resistivity model with hydrothermal tremor sources localization reveal the anatomy of the main fumarolic area. Two separated conduits, gas-saturated, feed the two fumaroles Bocca Grande and Bocca Nuova. These conduits originate from the same gas reservoir located 60 m below the surface. The intense degassing activity, produced in the vicinity of fumaroles, creates large amounts of vapor condensation. The resistivity model reveals this condensate circulation, within a fractured area.

All these results are incorporated into a multiphase flow model of the main fumarolic area. The simulation accurately reproduces the fumaroles observables: temperature, flux and CO₂/H₂O ratio. The model validates the geophysical imagery and confirms the interaction between Bocca Nuova fumarolic conduit and the condensate flow. Hence, this simulation explains for the first time the distinct geochemical signature of the two fumaroles due to a shallow water-interaction. The multidisciplinary approach performed in this thesis constitutes a new step toward a better understanding of hydrothermal interactions. Those phenomena have to be taken into account in order to perform dynamic modelling, and thus apprehend the real state of the volcanic system.

Keywords: Campi Flegrei, hydrothermal system, fumaroles, electrical resistivity tomography, acoustic noise localization, Multiphase Flow Modeling.

Table des matières

Liste des figures	17
Liste des tableaux	29
Glossaire	30
Liste des abréviations et acronymes	31
Table des symboles	33
Table des opérateurs	36
Introduction générale	37
Contexte	37
Problématique.....	38
Objectifs.....	39
Plan de thèse.....	40
1 Système hydrothermal : Etat des connaissances et enjeux	42
1.1 Définition	42
1.2 Contexte géologique et classification	42
1.2.1 Classification selon la nature de la source thermique.....	42
1.2.2 Classification selon la phase du fluide.....	44
1.3 Fonctionnement général d'un système hydrothermal.....	45
1.4 Manifestations de surface	46
1.5 Altérations et dépôts hydrothermaux.....	46
1.6 Risques	48
1.7 Surveillance et précurseur de l'état et du réveil d'un volcan	48
2 Méthodes d'investigations d'un système hydrothermal	51
2.1 Caractérisation du milieu poreux par les méthodes électriques	51
2.1.1 Le milieu poreux	51
2.1.2 Tomographie de Résistivité Électrique	58
2.1.3 Le Potentiel Spontané	66
2.2 Méthodes électromagnétiques	71
2.2.1 Historique	71
2.2.2 Équations de Maxwell.....	71
2.2.3 Méthodes Slingram.....	72
2.2.4 Caractéristiques de l'EM-31 et mise en place des mesures	73
2.3 Localisation de sources acoustiques par la méthode du Matched Field Processing	74
2.3.1 Historique	74
2.3.2 Principe général.....	74
2.3.3 Méthodologie du Matched Field Processing.....	75

2.4	Mesure du flux de CO ₂ par la méthode de la chambre d'accumulation.....	79
2.4.1	Principe	79
2.4.2	Acquisition des mesures.....	80
2.5	Thermométrie du sol	81
2.6	Mesure du pH d'un sol	82
2.7	Mesure du la CEC d'un sol	82
2.7.1	Protocole expérimental.....	83
2.8	Modélisation numérique des écoulements multiphasiques	84
2.8.1	Définition d'un modèle	84
2.8.2	Création d'un modèle numérique.....	84
2.8.3	Équations fondamentales des écoulements en milieu poreux.....	85
2.8.4	Transfert massique.....	87
2.8.5	Transfert de chaleur	88
2.8.6	Le simulateur géothermal TOUGH2	89
3	Les Champs Phlégréens	92
3.1	Contexte géologique	92
3.2	La Solfatara de Pozzuoli	94
3.2.1	Historique	94
3.2.2	Contexte géologique.....	94
3.3	Manifestations de l'activité hydrothermale	97
3.3.1	Dégazage diffus et champs fumeroliens.....	97
3.3.2	Crises de bradyséisme	98
3.4	Evolution récente de l'activité.....	99
4	Tomographie de résistivité électrique 3-D du cratère de la Solfatara : implication sur la structure d'écoulement multiphasique du système hydrothermal	103
4.1	Contexte et enjeu de l'étude	103
4.2	Abstract.....	104
4.1	Introduction	105
4.2	Geological settings.....	106
4.3	Material and Methods.....	109
4.3.1	Electrical Resistivity Tomography: acquisition processing and inversion	109
4.3.2	Temperature and CO ₂ flux mapping	113
4.3.3	Soil pH and CEC measurements.....	113
4.4	Results	114
4.4.1	Main degassing structure imaged by the ground temperature and soil CO ₂ flux mappings.	114
4.4.2	Petrophysical investigations	114
4.4.3	3-D Resistivity model of Solfatara.....	117
4.4.4	Hydrothermal structures	117
4.5	Discussion.....	122
4.5.1	Alteration and low-resistivity at the Solfatara crater.....	122

4.5.2	Resistive gas-dominated reservoir feeding Bocca Grande fumarole	122
4.5.3	Channel of condensate water inferred from electrical resistivity	123
4.5.4	Hummocks structures	125
4.5.5	The Fangaia plume	126
4.5.6	Pisciarelli area	126
4.6	Conclusion	127
4.7	Acknowledgements	127
4.8	Supporting Information	129
4.8.1	Text S1 interpretation of self-potential signals on volcanoes	129
4.8.2	Text S2. Data stability with time	130
4.8.3	Text S3. Calculation of true electrical conductivity from EM-31 soundings and 3-D AMT survey.	132
4.8.4	Text S4. Calculation of electrical conductivity value associated to tuff porous rocks.	133
4.8.5	Supplementary Figures	135
4.8.6	Supplementary Table and Movies	139
4.9	Comparaison du modèle de résistivité avec les modèles de vitesse V_p et V_s	140
4.9.1	Introduction	140
4.9.2	3D ultra-high resolution seismic imaging of shallow Solfatara crater in Campi Flegrei (Italy): New insights on deep hydrothermal fluid circulation processes (extrait de <i>De Landro et al.</i> [2017])	141
4.9.3	A strongly heterogeneous hydrothermal area imaged by surface waves: the case of Solfatara, Campi Flegrei, Italy (extrait de <i>Serra et al.</i> , [2016])	146
4.9.4	Conclusion et perspectives	149
4.10	Alteration superficielle liée à l'activité hydrothermale	151
4.10.1	Introduction	151
4.10.2	Crusted hummocks domain (extrait de <i>Montanaro et al.</i> , [2017]) ..	151
4.10.3	Geophysical investigation	153
4.10.4	Outlook and implication	155
4.11	Conclusion et perspectives	156
5	Anatomie d'une fumerole mise en évidence par une approche multi-physique	158
5.1	Contexte et enjeu de l'étude	158
5.2	Abstract	160
5.3	Introduction	160
5.4	Results: The different characteristics of the two fumarolic conduits	163
5.5	Discussion and numerical modeling	166
5.6	Conclusion	171
5.7	Methods	172
5.7.1	3-D high resolution Electrical Resistivity Tomography	172
5.7.2	Acoustic noise localization	172

5.7.3 Physical model of the fumaroles.....	173
5.8 Supplementary Informations	176
5.9 Data availability	181
5.10 Author contributions	181
5.11 Acknowledgements	181
5.12 Analyse de sensibilité paramétrique du modèle fumerolien	182
5.12.1 Extraction et représentation des données	182
5.12.2 Résultats de l'analyse paramétrique.....	183
5.12.1 Résultats des différentes conditions limites.....	184
5.12.2 Discussion	186
5.13 Calcul de la résistivité électrique associée aux modèles TOUGH2.....	188
5.14 Conclusion	190
5.15 Perspectives.....	191
6 Variations dynamiques du dégazage diffus de CO₂ induits par le passage d'ondes sismiques	193
6.1 Contexte et enjeu de l'étude	193
6.2 Abstract.....	194
6.3 Introduction	194
6.4 Geological settings.....	195
6.5 Methods	197
6.5.1 CO ₂ efflux measurements.....	197
6.5.2 CO ₂ measurements correction	198
6.5.3 Description of the experiment.....	199
6.6 Results	200
6.7 Discussion.....	202
6.8 Conclusion	204
6.9 Supplementary material	205
6.9.1 Signal observed without any seismic vibration	205
6.9.2 Measurements performed on other points during the seismic vibrations	206
6.9.3 Method of deconvolution	207
6.10 Acknowledgments	207
6.11 Perspectives.....	207
Conclusion générale	210
Perspectives générales	211
Bibliographie	213

Liste des figures

Figure 1-1 : Séismes, volcans et flux de chaleur. (a) Localisation des principaux séismes et volcans continentaux (carte modifiée d'après Pearson Prentice Hall, inc). (b) Carte du flux de chaleur (mW m^{-2} , les forts flux sont localisés en limite de plaque tectonique, au niveau des points chauds, et en zone tectonique active (carte modifiée d'après Jaupart et al. [2007])).	43
Figure 1-2 : Flux de chaleur (MW) en fonction de la température de réservoir à 1 km de profondeur. Les systèmes hydrothermaux se répartissent en fonction de leur température de réservoir : faible, moyenne et élevée (Figure modifiée d'après Hochstein and Browne [1999]).	43
Figure 1-3 : Représentation des réservoirs à (a) dominante vapeur et (b) dominante liquide ainsi que leurs gradients respectifs de pression et de température en fonction de la profondeur (figure modifiée d'après Goff and Janik [1999]).	44
Figure 1-4 : Modèle conceptuel d'un système hydrothermal volcanique (Figure modifiée d'après Hochstein and Sudarman [1993] et Fournier [2006]).	45
Figure 1-5 : Manifestations de surface des systèmes hydrothermaux. (a) Champs fumeroliens du volcan Solfatara, Italie (photographie personnelle), (b) Geyser Strokkur, Islande (beiceland.is ©), (c) Source chaude « Champagne pool », Wai-O-Tapu, Nouvelle-Zélande (photographie Clément Gresse ©).	46
Figure 1-6 : Schéma d'altération des roches au sein de systèmes épithermaux (i.e. système hydrothermal dont la profondeur est inférieure au kilomètre) (a) Phase minérale formée selon le pH et la température du milieu. (b) distribution simplifiée des minéraux hydrothermaux issus de différentes réactions de sulfuration, d'après Pirajno [2008].	47
Figure 1-7 : Schéma conceptuel d'une éruption phréato-magmatique formée en deux étapes : (a) une phase éruptive subplinienne à plinienne, riche en gaz dans laquelle le gaz interagit avec l'aquifère (b) une seconde phase phréato-magmatique au cours de laquelle le magma rentre en contact avec l'aquifère engendrant la fragmentation de la roche (schéma modifié d'après Heiken and Wohletz [1987]).	49
Figure 2-1 : Représentation d'un milieu poreux entre la zone saturée en eau et la zone non-saturée. Les deux formes de porosité, connectées et non connectées, sont représentées ainsi que les différents états de l'eau présents autour des grains.	53
Figure 2-2 : schéma de la distribution ionique de la double couche électrique pour un électrolyte composé d'ions Na^+ et Cl^- complètement dissociés (adapté d'après [Revil et al., 1999; Revil et al., 2002]).	55
Figure 2-3 : Conductivité électrique en fonction de : (a) la concentration en NaCl de l'électrolyte dans des sables et des argiles [Shevnev et al., 2006], (b) la saturation en fluide (eau douce) dans des tufs [Roberts et al., 1998], (c) la pression de confinement et (d) la température dans des metashales [Roberts et al., 2001].	57

Figure 2-4 : Gammes de résistivité/conductivité électrique pour différentes roches, fluides et sols d'après Lowrie [2007].	58
Figure 2-5 : Mesure de la résistivité électrique en laboratoire.	59
Figure 2-6 : Coupe 3-D de surfaces équipotentiellles (lignes rouges) et de lignes de courant (lignes noires) lors d'une injection de courant entre les deux électrodes A et B. La lecture du potentiel se fait sur les électrodes M et N.	60
Figure 2-7 : Schéma d'investigation ERT à l'aide de câbles multi-électrodes. (a) prospection 2-D avec 4 câbles alignés le long d'un profil horizontal et (b) prospection 3-D utilisant 4 câbles parallèles.	61
Figure 2-8 : Construction d'une pseudo-section de résistivité apparente. Les indices n représentent les pseudo-profondeurs associées à la configuration Wenner- α .	62
Figure 2-9 : Comparaison de six configurations d'acquisition ERT 2-D, ainsi que leurs caractéristiques théoriques, (++++), forte résolution, et (-) faible résolution, (modifiée d'après Dahlin and Zhou [2004] et Samouëlian et al. [2005]).	63
Figure 2-10 : (a) Modèle de la géo-batterie explicitant le potentiel d'oxydo-réduction (d'après Mainault [2004]). (b) Exemple d'un potentiel membranaire établi dans le cas d'argiles ; à l'instant initial, un différentiel de concentration existe de part et d'autre de la membrane argileuse (d'après Mainault [2004]). (c) Lors de la diffusion à travers la paroi argileuse, les anions (de même signe que la charge de surface des minéraux argileux) restent piégés, créant un déséquilibre de charge des deux côtés du minéral, ce qui engendre une anomalie de potentiel.	67
Figure 2-11 : Exemple d'un potentiel électrothermique enregistré à l'aplomb d'une source de chaleur (schéma adapté de Corwin and Hoover [1979]).	67
Figure 2-12 : Formation du courant de convection I_e et du courant de conduction I_c au niveau de la double couche électrique lors d'un écoulement de fluide (schéma adapté de Revil et al. [2002]).	68
Figure 2-13 : Potentiel ζ des argiles en fonction du pH pour différents électrolytes NaCl d'après Revil and Pezard [1998]. Le pH(pzc) correspond au pH des aluminosilicates amorphes égal à 5.1.	69
Figure 2-14 : (a) schéma d'une électrode non-polarisable Petiau Pb-PbCl ₂ [Petiau, 2000]. Dispositif de mesure avec (b) une boucle simple et (c) plusieurs boucles. (d) et (e) présentent les données brutes de 3 profils de PS avant un recalibrage sur la référence #1 (d'après Revil and Jardani [2013]).	70
Figure 2-15 : Principe d'induction en prospection électromagnétique.	73
Figure 2-16 : Principe de localisation d'une source acoustique avec la méthode du MFP. Une source test x est appliquée successivement sur chaque élément de la grille de recherche. La réponse du front d'onde simulé (vecteur replica) sur le réseau de géophone (cercles noirs) est alors corrélée avec les signaux réellement enregistrés (vecteur d), ce qui permet d'obtenir une surface d'ambiguïté avec les occurrences les plus probables de la source (match value, couleur rouge).	77

Figure 2-17 : Exemple de surfaces d'ambiguïtés calculées avec la méthode Bartlett (a) et MVDR (b) . La résolution de la source est nettement améliorée avec le beamformer MVDR (d'après Cros et al. [2011]).	77
Figure 2-18 : Exemple de localisations acoustiques obtenues par la méthode du Matched Field Processing optimisé (Bartlett) à la Solfatara avec (a) l'ensemble des sources non filtrées et (b) les sources filtrées selon la fréquence 6-10 Hz et une distance à l'évent de la fumerole (voir Chapitre 5 et Figure 5-8).	78
Figure 2-19 : (a) Schéma représentant le fonctionnement de la chambre d'accumulation utilisée afin de mesurer le flux de CO ₂ du sol. (b) Evolution de la concentration en CO ₂ au cours du temps (points noirs) et calcul du flux de CO ₂ associé (directement proportionnel au coefficient directeur de la droite rouge).	80
Figure 2-20 : Exemple d'images thermiques infrarouges acquises aux Champs Phlégréens par l'INGV (d'après Gresse et al. [2017b]).	81
Figure 2-21 : Cylindre incliné comportant un milieu poreux, saturé en eau. La charge hydraulique est représentée en bleu ; le gradient de charge dh/dx induit un flux Q d'eau.	85
Figure 2-22 : Représentation 2-D d'un milieu poreux biphasique dans (a) , le cas réel et (b) , le cas théorique. Le cas théorique est représenté par un cylindre (c) dans lequel les deux fluides circulent indépendamment selon un gradient propre.	86
Figure 2-23 : Exemple de perméabilité relative de l'eau ($k_{r\text{ water}}$) et d'un gaz ($k_{r\text{ gas}}$) selon leurs saturations respectives. Une représentation schématique 2-D de leurs proportions au sein du milieu poreux est associée en dessous de la courbe (schéma modifié d'après Pinder and Gray [2008]).	87
Figure 3-1 : Carte des Champs Phlégréens en Italie du Sud, dans la métropole Napolitaine (base de données SIG de Bechtold et al. [2005] utilisée pour sa réalisation). Les lignes en pointillés noires et rouges délimitent la caldeira de « l'Ignimbrite Campanienne » et du « Tuf Jaune Napolitain », il y a respectivement ~39 and ~14 k B.P. ans. A titre informatif, le Vésuve est également représenté sur la carte, à 10 km au Sud-Est de Naples.	92
Figure 3-2 : Localisation des principaux cratères à l'intérieur des deux caldeiras imbriquées (CI et NYT) formant les Champs Phlégréens (modifié d'après Isaia et al. [2004], base de données SIG de Bechtold et al. [2005] utilisée pour sa réalisation). Le cratère de la Solfatara, représenté en orange, se situe vers le centre de ces caldeiras.	93
Figure 3-3 : Cratère de la Solfatara de Pozzuoli (vue de l'Est, Image M. Gresse).	94
Figure 3-4 : Carte géologique de la Solfatara de Pozzuoli (modifiée d'après Isaia et al. [2015]) Les principaux dépôts de tephres y sont représentés: Astroni, Solfatara, Olibano, Agnano-Monte Spina, Paleoastroni, ainsi que les deux dômes de lave : Accademia and Olibano. Le cryptodome de la Solfatara est visible sur la partie nord du cratère, ainsi qu'un conduit volcanique. Les principales failles et fractures (Nord-Ouest/Sud-Est et Nord-Est/Sud-Ouest) sont également représentées.	96
Figure 3-5 : Système hydrothermal des Champs Phlégréens. (a) Modèle conceptuel du système hydrothermal sous la Solfatara (modifié d'après Chiodini et al. [2016]). Les gaz	

exsolvés de la chambre magmatique située à 8 km de profondeur s'accumulent dans un réservoir à 3-4 km. Dans ce réservoir intermédiaire, ces gaz se mélangent avec les apports météoriques, puis remontent vers la surface. Ils se composent essentiellement de vapeur et de CO ₂ . (b) Modélisation 3-D du panache de gaz sous la Solfatara d'après Petrillo et al. [2013].....	97
Figure 3-6 : Principales manifestations de l'activité volcanique et hydrothermale à la Solfatara. (a) Fumeroles et mare de boue, sur le flanc est du cratère à Pisciarelli, vue du Nord-Est. (b) Fumeroles BG et BN à l'intérieur du cratère, vue de l'Ouest. (c) Mare de boue de la Fangaia, vue du Nord (Images personnelles).....	98
Figure 3-7 : Surrection du Temple de Serapis à Pozzuoli entre (a) 2009 et (b) 2013, vue du Sud-Ouest (images C. Raso, et Settemuse.it).....	99
Figure 3-8 : Déplacement vertical du sol (m) mesuré à Pozzuoli depuis 2200 ans, [modifié d'après Morhange et al., 1999; Vanorio and Kanitpanyacharoen, 2015 et les références qu'ils contiennent]. Le niveau de déplacement témoin a été arbitrairement choisi à l'année 1970.	99
Figure 3-9 : Crises de bradyséisme à la Solfatara entre 1983 et 2017. (a) Rapport CO ₂ /H ₂ O mesuré (points noirs et rouges) et simulé (ligne grise) des principales fumeroles, (b) surrection du sol (m) à Pozzuoli entre 1983 et 2011 avec (c) , nombre et magnitude des séismes enregistrés et (d) surrection du sol (mm) à Pozzuoli entre 2011 et 2017 (modifié d'après Chiodini et al. [2012]; et données de l'INGV , 2017).....	100
Figure 4-1 : Map of the studied area and location of the ERT profiles. (a) The Solfatara crater inside the Campi Flegrei, in the Neapolitan urban area (GIS database from Bechtold et al. [2005]). Two major eruptions formed nested calderas, Campanian Ignimbrite and Neapolitan Yellow Tuff calderas (black and red dotted line). (b) Solfatara satellite map (2014) with ERT profiles (red lines) crossing main geological units: Mt Olibano, Solfatara crypto-dome and eruptive deposits, after Isaia et al. [2015]. Black dotted lines indicate the major fractures/faults, after [D'Antonio et al. [1999]; Petrosino et al. [2012]]. Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, Fangaia mud pool (F) and the Pisciarelli fumarolic area (P).....	107
Figure 4-2 : Conceptual model of the Solfatara hydrothermal system (modified after [Chiodini et al. [2001]; Ducci and Tranfaglia, 2005; Bruno et al., 2007; Zollo et al. [2008]; Petrosino et al. [2012]; Caliro et al. [2014]; Isaia et al. [2015]]). This E-W model crosses the main fumarolic areas of Bocca Grande (BG), Pisciarelli (P) and the Fangaia mud pool (F).	108
Figure 4-3 : Hydrothermal manifestation at the Solfatara volcano: (a) the Fangaia mud pool (b) the “Nuova Fangaia”, (c) the Pisciarelli fumaroles with mud pool, and (d) the Bocca Grande fumarole. These mud pools are identified with green stars on Figure 4-5, 4-6 and 4-15 fumaroles are shown with black circles.	109
Figure 4-4 : Inversion of ERT data. (a) Initial electrical resistivity model (Ω m) derived from the interpolation of resistivity values found from inversion of electromagnetic data on the 902,919 elements of the mesh. Surface resistivity down to 6 meters is obtained	

after electromagnetic EM-31 data (inside the dotted line area, see Figure 4-4, 4-13 and Supporting Information Text S3 and). The deeper resistivity layers are taken from the Audio-Magnetotelluric surveys (AMT). In regions without AMT or EM-31 data, the resistivity has been fixed to the average value of 20 Ω m. Main locations are: Fangaia pool (F), the Bocca Grande fumarole (BG), and the Pisciarelli area (P). **(b)** Decrease of the RMS at each iteration for the two inversions: homogeneous initial model (20 Ω m) and heterogeneous initial condition derived from AMT and EM-31 conductivity surveys with prior constraints (see Supporting Information Figure 4-14c for RMS relative comparison). The AMT-EM-31 inversion has converged after 16 iterations with a RMS of 1.92. The AMT-EM-31 initial model slightly enhances the data fitting compared with the homogeneous one, especially in the earlier iterations. Consequently, we decided to present this model in the paper. However, the homogeneous model displays a similar structure but is less resolved in areas without ERT data. 112

Figure 4-5 : Solfatara satellite image (2014) draped with **(a)** surface infrared thermal image ($^{\circ}\text{C}$), **(b)** soil CO_2 flux ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$), and **(c)**, and soil temperature ($^{\circ}\text{C}$) at 30 cm depth. These values were interpolated using a geo-statistical ordinary kriging method (isotropic Gaussian semi-variogram model). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars. 115

Figure 4-6 : Solfatara satellite image (2014) draped with a mapping of **(a)** soil pH, and **(b)** CEC values ($\text{meq } 100 \text{ g}^{-1}$) for the 27 soil samples (black dots). These values were interpolated using geo-statistical ordinary kriging method (isotropic Gaussian semi-variogram model). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars. 116

Figure 4-7 : Resistivity cross-section Pr1 overlapped with **(a)** surface temperature image ($^{\circ}\text{C}$), **(b)** soil CO_2 flux ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$), **(c)** self-potential (mV) mapping (black dots indicate the measurements location), **(d)** Location of the two resistivity cross-sections Pr1, and Pr2 (purple lines) on Satellite image overlapped with geological map presented in Figure 4-1b, and **(e)** sensitivity of the 3-D cross-section. Pr1 crossing the Fangaia pool (F), the Bocca Grande fumarole (BG), and the Pisciarelli area (P). Principal units are ‘g’= gas-dominated reservoir with a thin conduit towards Bocca Grande, ‘p’= liquid-dominated plume, ‘c’= area of formation, and circulation of condensate, ‘e’ =eruptive deposits (see results section for explanations), orange arrow = convective plume, black arrow = gas flow, and white arrow = liquid-dominated flow. 118

Figure 4-8 : Resistivity section Pr2 (see Figure 4-7e for location), crossing from N to S the Solfatara crypto-dome, and Mt Olibano draped with **(a)** surface temperature ($^{\circ}\text{C}$), and **(b)** self-potential (mV) maps (black dots indicate the measurements location). Principal units are: ‘a’=liquid-saturated, and or clay-rich area, ‘c’=area of formation, and circulation of condensate, ‘g’=gas-dominated reservoir; black arrow = gas flow, and white arrow = liquid-dominated flow. Black dotted lines indicate at the surface the main

faults/fractures (as in Figure 4-1), and their prolongation at depth. The sensitivity of the 3-D cross-section is represented in (c).....	119
Figure 4-9 : Surface temperature (°C) map of the Solfatara crater with several 3-D electrical resistivity isovalues. The 7 Ω m isovalue in light blue, indicates the condensate flow ('c' unit), originates from main hot degassing areas, and flows toward the Fangaia mud pool. The Fangaia liquid-dominated plume is represented with 3 blue isovalues from 1 to 5 Ω m, and highlights the conical plume shape feeding the mud pool.....	120
Figure 4-10 : Extent of the main resistivity isovalues at the Solfatara crater compared with, (a) the 3-D geological map, after Isaia et al. [2015], and (b) surface infrared thermal image (°C) with the resistivity isovalues projection. The main resistivity structures are: Solfatara crypto-dome Mt Olibano (50-150 Ω m, orange-red), eruptive deposits (20-50 Ω m yellow-orange), and hydrothermal structures: gas-dominated reservoir feeding the Bocca Grande fumarole (24 Ω m, yellow), condensate flow (7 Ω m light blue) and Fangaia mud pool plume (1-5 Ω m, blue). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars.....	121
Figure 4-11 : Change in gas-saturation along the condensate unit 'c' shown in Figure 4-7 and 4-10 calculated from the electrical conductivity of the model assuming the temperature follows the saturation temperature curve vs. depth (see discussion 4.5.3 for explanations and Supporting Information Text S4 for equations).....	125
Figure 4-12 : Central section of the Solfatara mesh with 813,353 tetrahedral elements used for the resistivity inversion. The volume of elements ranges between 5 and 500 m ³ in the central section, whereas it reaches 3.27 x 10 ⁶ m ³ in the external area. Indeed, the mesh extends 20,000 m both laterally and at depth, with 89,566 non-central elements to avoid boundary effects (not shown here). Main locations are: the Fangaia mud pool (P), Bocca Grande (BG), and the Pisciarelli area (P).....	135
Figure 4-13 : Solfatara satellite map (2014) draped with EM-31 apparent conductivity (Ω m) (vertical sounding). The apparent conductivity averaged over the 6 first meters of subsurface was measured in May 2014, using electromagnetic slingram method. Measurements were automatically recorded at 2 Hz, thanks to a Geonics EM 31-MK2 (vertical sounding, 9.8 kHz, McNeill [1980]) connected to a field computer and a GPS antenna (Allegro MX). The 19,465 data were interpolated using geo-statistical ordinary kriging method (isotropic Gaussian semivariogram model). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars.....	135
Figure 4-14 : (a) RMS change (%) between two subsequent iterations derived from the AMT-EM-31 initial model, only at iteration where β is reduced. The blue dotted line, indicates that the inversion has converged after 16 iterations. (b) Number of data culled for AMT-EM-31 initial model. (c) Relative RMS change (%) between AMT-EM31 initial model and homogeneous initial model (20 Ω m). Oscillations are due to the reduction of β which does not occur at the same iteration for both models.....	136

- Figure 4-15** : Solfatara satellite image (2014) draped with a mapping of **(a)** self-potential (mV) (328 measurements from Byrdina et al., [2014], black dots), and **(b)** CEC values (meq 100 g⁻¹) for the 27 soil samples (black dots). These values were interpolated using geo-statistical ordinary kriging method (isotropic Gaussian semi-variogram model). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars. Two main SP negatives values observed at F and BG are associated with very acidic soil pH and indicate an upwelling of fluids, since the zeta-potential sign is reversed (See Supporting Information Text 1)..... 137
- Figure 4-16** : Resistivity transects crossing the Fangaia pool (F), the Bocca Grande fumarole (BG), and the Pisciarelli area for: **(a)** MT soundings from Troiano et al. [2014], and **(b)** 3-D ERT from this study. Black line indicated in **(c)** represents the location of the ERT cross-section and is reported along red and green circles for CSAMT and combined CSAMT–MT sounding stations respectively. Both cross-sections have different depth-resolution: MT model show a 1 km-long and 3 km deep resistivity-section without accounting for topography (± 150 m) while the 3-D ERT model has a lower depth of investigation (150-250 m), but is more accurate and includes topography. Nevertheless, both models show the following coherent features: 1. The resistive structure B (50–100 Ω m) underneath the Bocca Grande area has been interpreted by Troiano et al. [2014] as a deep gas saturated zone. Our ERT model images the top of this 3-D structure as a resistive unit ‘g’. 2. Noteworthy, liquid rich areas of Fangaia region and Pisciarelli appear as conductive bodies in both cross-sections ($< 10 \Omega$.m). 138
- Figure 4-17**: Localisation des géophones (triangles orange), des profils ERT (lignes noires) et des points de mesure de CO₂ et de température du sol (points bleus) effectués dans le cadre de l’expérience RICEN sur la partie Est de la Fangaia, dans le cratère de la Solfatara. 140
- Figure 4-18**: P-wave velocity model. **(a)** Horizontal slice of P-wave velocity model at different depths. The grey regions in each slice represent areas not covered by rays. **(b)** P-wave velocity model projected onto the SW–NE cross-sections located in Figure 4-18a. The blurred regions in each slice represent areas not resolved. 141
- Figure 4-19**: Comparison between temperature (black line) and CO₂ flux (red line) in **(a)**, resistivity cross section in **(b)** and P-wave velocity model projected onto the cross-section D in Figure 4-18, in **(c)**. **(d)** Schematic representation of geological features and fluid flux direction, discussed in the interpretation. **(e)** The diagonal of **J_TJ** matrix shows the sensitivity of the bulk electrical conductivity values with respect to the data. This cross section shows a very good resolution up to 25–30 m depth (green and light blue in the figure) whereas at the bottom corner a lower resolution is observed. 143
- Figure 4-20**: Spatial versus depth representation of S-wave velocity map (right) and comparison with geoelectric resistivity measurements (left) on the same spatial grid. The altitude of the Solfatara area is 97 m and the depth is plotted downwards from this

reference. The temperature map with the position of mud pool and fumaroles is shown at the top.	147
Figure 4-21: Representation of the isovelocity surfaces for velocities of 100 m s ⁻¹ (blue), 150 m s ⁻¹ (orange), 200 m s ⁻¹ (yellow) and 300 m s ⁻¹ (green). Purple surface, isoresistivity at 8.5 Ωm. The same low-order spatial filter was applied to smooth the short-scale spatial heterogeneities (see Figure 4-20) and to reveal any global trend of the shear velocity and resistivity gradients. This figure has the same orientation of Figure 4-20.	147
Figure 4-22 : Présentation de l'inversion par guide d'image en cours de réalisation à la Solfatara. (a) Inversion Gauss-Newton "classique", d'un profil 2-D de tomographie de résistivité électrique avec (b) la section sismique migrée sur le même transect. (c) Exemple préliminaire d'une inversion de résistivité électrique guidée par la structure sismique.	150
Figure 4-23: Satellite image of Solfatara crater. (a) Distribution of main subsoil areas. (b) Surface infrared thermal map from Gresse et al. [2017b].....	152
Figure 4-24: Stratigraphic log, with permeability ranges of the different levels, and example of vertical escarpment of a crusted hummock. These structures are characterized by a surficial and low-permeable patina, differently enriched in fine material, covering and alternation of permeable sulfur-cemented sandy (from fine to coarse in size) and silty levels.	152
Figure 4-25 : Localization of: (a) the electrical resistivity surveys performed on a crusted hummock, red dots indicate the soil temperature measurement carried out every 40 cm at a depth of 30 cm, and are reported on (b) along W-E distance (m) together with elevation.	153
Figure 4-26 : Resistivity hummock structure. (a) High-resolution 3-D resistivity model of the hummock, draped with an infrared surface temperature map with a metric resolution. (b) Sensitivity map of the 3-D resistivity model (diagonal J _T J matrix). The model has a high accuracy for values above 10 ⁻² . The maximum sensitivity (10 ⁰ value) is located in the center of the hummock, structure, as expected because of the radial ERT surveys performed.	154
Figure 4-27 : (a) Conceptual model called "crack-healing hummock" for the formation the crusted hummocks in the Solfatara crater. (b) Conceptual cross section through the main subsoil domains of Solfatara (complete description of all features in Montanaro et al. [2017])......	155
Figure 5-1 : The two main fumaroles at Campi Flegrei. (a) Location of the Solfatara volcano. Black and red dotted lines, the two nested caldera formed by two eruptions that occurred 39 and 15 ky ago [De Vivo et al., 2001; Orsi et al., 2004]. (b) South view of Bocca Grande and Bocca Nuova (red and blue arrows, respectively) with the evolution of (c) temperature (°C) and (d) CO ₂ /H ₂ O mass ratio. Continuous line, an averaged value, performed with 2 months moving windows. Data are available in Chiodini et al. [2016].....	162
Figure 5-2 : Plumbing system of the fumarolic area inferred from ERT and acoustic noise localization. (a) SW-NE vertical resistivity cross-section overlaid with the surface	

- temperature image ($^{\circ}\text{C}$) crossing the Fangaia pool (F), the Bocca Grande fumarole (BG), and the Pisciarelli area (P). g, gas-dominated reservoir; p, liquid-dominated plume; c, area of formation and circulation of condensate; e, eruptive deposits; orange arrow, convective plume; black arrow, gas flow; white arrow, liquid-dominated flow [Gresse et al., 2017b]
- (b)** Three-dimensional enlargement of the electrical resistivity model underneath the fumarolic area. The gas reservoir feeds Bocca Grande through a $\sim 10\text{-m}$ thick resistive conduit. Seismic sources (green triangles) inferred below Bocca Nuova highlight an $\sim 3\text{-m}$ -thick channel, driving gases from the gas reservoir toward the surface. 164
- Figure 5-3 :** Electrical resistivity model compared with velocity models. Resistivity cross-section along a W-E line of nine geophones (orange triangles; see method and Supplementary Figure 5-9a). The electrical resistivity model reveals a sharp contrast at $\sim 8\text{ m}$ in depth between a resistive ($20\ \Omega\text{m}$) and a conductive ($< 5\ \Omega\text{m}$) layer. This contrast is observed at the same depth, with a velocity transition from $\sim 150\text{ m s}^{-1}$ to $\sim 250\text{ m s}^{-1}$. The seismic sources of the Bocca Nuova conduit are also represented with green triangles. 165
- Figure 5-4 :** Computational domain and boundary conditions of the fumarolic system. The 3D simulation domain ($140 \times 140 \times 60\text{ m}$) is here sliced at $y = 70\text{ m}$, to show the two fumarole conduits (in red) as $\sim 17\text{ m}^2$ for Bocca Grande, and $\sim 5\text{ m}^2$ for Bocca Nuova, where fluid sources are injected at the same enthalpy and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. The rock physical properties are: W, thermal conductivity; ρ_r , rock density; C, specific heat; Φ , porosity; k, permeability. 167
- Figure 5-5 :** Steady-state temperature distribution model for Bocca Grande and Bocca Nuova: **(a)** Three temperature isovalues: 80, 100 and $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, represented in blue, purple, and red, respectively. **(b)** W-E vertical cross-section at $y = 70\text{ m}$, showing the thermal structure of Bocca Grande and Bocca Nuova, with surface temperature ($^{\circ}\text{C}$) and CO_2 flux ($\text{g m}^{-2}\text{ d}^{-1}$). Green arrows, main gas-flow; white arrows, liquid flow..... 168
- Figure 5-6 :** Conceptual model of a fumarolic feeding structure. Gas is initially stored in a shallow reservoir because of a low permeability cap, then it is directly released through two permeable conduits, toward the fumarole vents. Due to atmospheric cooling and topography effects, part of the direct and diffuse degassing condenses, and flows laterally. In the vicinity of the fumarole conduit, steam pockets cavitate when they encounter the cooled water flow, which produces acoustic noise (yellow stars). 170
- Figure 5-7 :** **(a)** Map of the study area and location of the ERT profiles. **(b)** Zoom on the ERT profiles performed around Bocca Grande (BG) and Bocca Nuova (BN) fumaroles. Red lines, six radial and two circle profiles; blue lines, longer ERT profiles crossing the Solfatara crater (see Gresse et al. [2017b]); black circles, main vents : BG, BN fumaroles, and Fangaia mud pool (F). 176
- Figure 5-8 :** Geophone arrays and characteristics of the seismic sources inferred with MFP in the fumarolic area. **(a)** Vertical geophone locations (orange and blue triangles) around Bocca Grande and Bocca Nuova (black circles). **(b)** MFP match value and horizontal distances from BN vent as a function of 65 frequency intervals between 2 Hz

and 14 Hz. Red, standard deviation plotted for each XY distance and MFP match value. We selected the frequencies between 6 Hz and 8.5 Hz (blue dotted rectangle) because they are characterized by both high match values and compact location around the BN conduit. 176

Figure 5-9 : Active surface waves recorded with a line of geophones. **(a)** Three-component geophone locations (orange triangles) around Bocca Nuova (black circle). **(b)** Experimental (black) and inverted (colors) dispersion curves, inverted compressional (V_p) and shear (V_s) wave velocity profiles. Color scale shows data misfit. **(c)** Experimental spectral ratios (H/V , black) and ellipticity curves of the inverted profiles (colored). Spatial distribution of HVSr along the line. Magenta, highest amplitude. Distances are counted from the first geophone close to Bocca Nuova. 177

Figure 5-10 : Synthetic resistivity models of a fumarolic conduit. **(a)** synthetic survey created with 10,255 ERT measurements (W-S configuration) which included nine ERT profiles with 64 electrodes each. ERT profiles are centered on the fumarole conduit, to obtain similar resolution, and the survey was then carried out at the Solfatara volcano according to Gresse et al. [2017b]. The 3D forward model is based on a true resistivity model of the fumarolic area. It is composed of a 5 Ωm layer, simulating the condensed water flow inferred in Figure 5-2. The latter is crossed by a 50 Ωm channel, that corresponds to the up-rising of gas inside the fumarole conduit. We tested three geometries for the conduit: 2, 5 and 10-m thick **(b)**, **(c)** and **(d)** respectively. The synthetic surveys were then inverted with the E4D code (18,617 tetrahedral elements) in 15 Gauss–Newton iterations. The convergent solution is shown with $RMS < 1$. Resistivity inversion indicates that a resistive conduit crossing a conductive layer cannot be imaged for a conduit length < 10 m (panels b, c). These data imply that the ERT method is not suitable for imaging the thin resistive fumarole here, which is surrounded by condensed water. Hence, the Bocca Nuova conduit cannot be highlighted with ERT, as the thickness of this fumarole conduit is < 5 m. 178

Figure 5-11 : Pressure and gas saturation distribution of the Bocca Grande and Bocca Nuova model, at steady-state. W-E vertical cross-section at $y = 70$ m, showing the pressure **(a)** and the gas saturation structure **(b)** of Bocca Grande and Bocca Nuova, with the surface temperature ($^{\circ}C$) of the CO_2 flux ($g\ m^{-2}\ d^{-1}$). Green arrows, main gas-flow; white arrows, liquid flow. 179

Figure 5-12 : Geochemical composition of the two main fumaroles, Bocca Grande and Bocca Nuova at the Campi Flegrei Caldera. **(a)** H_2S (p.p.m.). **(b)** CH_4 (p.p.m.). **(c)** δD (vs. V-SMOW) since 2000. The continuous lines represent the mean values, performed with two-month moving windows. Data are available in Chiodini et al. [2016]. 180

Figure 5-13 : Variations de pression, température, saturation en gaz, CO_2/H_2O , flux de CO_2 et H_2O le long du conduit BN (Voir modèle conceptuel Figure 5-4) du modèle fumarolien de référence A, en régime permanent (Tableau 5-3) altitude 0 (m) correspond au début du conduit coté réservoir et l'altitude 60 m à la surface de l'évent. 182

- Figure 5-14** : Coupe verticale O-E du modèle fumerolien ($y = 70$ m, voir Figure 5-4) présentant la distribution de la saturation en gaz en régime permanent pour les deux fumeroles BN et BG selon le modèle TOUGH2 **(a)** avec dégazage diffus et **(b)** sans dégazage diffus comprenant une couche imperméable d'un mètre d'épaisseur en surface. La température ($^{\circ}\text{C}$) et le flux de CO_2 ($\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) sont représentés en surface avec respectivement la courbe rouge et bleue. Les flèches vertes indiquent la direction principale du dégazage tandis que les flèches blanches représentent le flux liquide circulant vers l'Ouest du modèle..... 187
- Figure 5-15** : Distribution de la résistivité électrique ($\Omega \text{ m}$) associée à la coupe verticale O-E ($y = 70$ m, voir Figure 5-4) selon le modèle TOUGH2 **(a)** avec dégazage diffus et **(b)** sans dégazage diffus comprenant une couche imperméable d'un mètre d'épaisseur en surface. La température ($^{\circ}\text{C}$) et le flux de CO_2 ($\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) sont représentés en surface avec respectivement la courbe rouge et bleue. Les flèches vertes indiquent la direction principale du dégazage tandis que les flèches blanches représentent le flux liquide circulant vers l'Ouest du modèle..... 189
- Figure 6-1**: Map of the study area and location of the CO_2 flux measurements. CO_2 efflux map in the Solfatara crater realized with 1137 flux points between 2011 and 2015 from [Byrdina et al., 2014] and this study. Red dots, locations of the main fumaroles; blue dots, locations of the CO_2 flux measurements during this study. Inset: Location of Campi Flegrei caldera..... 196
- Figure 6-2**: Comparisons between CO_2 flux measurements without and with seismic vibrations. Blue line, measured CO_2 concentrations; black solid line, CO_2 flux calculated using linear regression for a 6-s-long interval. **(a)** Steady-state CO_2 flux not disrupted by seismic vibrations (control point C in Figure 6-1). **(b)** Transient CO_2 flux observed during three 15-s long seismic vibrations (gray shaded areas) at point 8 in Figure 6-1..... 197
- Figure 6-3**: CO_2 flux laboratory calibration and transfer function. Red line, known input of CO_2 flux; dotted line, measured ACM signal which represents the convolution of the input signal with the instrument response; solid black line, corrected signal response after deconvolution..... 199
- Figure 6-4** : CO_2 flux measurements during the RICEN active seismic experiment at Solfatara crater. 199
- Figure 6-5**: Representative examples of the transient variations in CO_2 flux induced by the seismic vibrations for points 6 **(a)**, 8 **(b)**, and 9 **(c)** of Figure 6-1. Dashed line, raw CO_2 flux calculated as the derivative of the measured concentration; solid line, CO_2 flux after the instrumental response correction; light gray shading, periods of vibrations. The frequencies of the seismic sweep signals are plotted below each signal (black), with the mean of the compressive force (kN) exerted by the vibrator baseplate (red) upon the soil..... 201
- Figure 6-6**: Representative examples of the compressive force exerted by the vibrator baseplate upon the soil at three vibration points. The maximum ground force was ~ 25 kN.

The variation in the ground force depended on the source–ground coupling, where the difference was at the minimum from 5 Hz to 80 Hz, increasing at high frequencies.	202
Figure 6-7: Vibrofluidization of a granular packing submitted to vertical vibrations [Clément et al., 1998].	203
Figure 6-8: CO ₂ flux and concentration at the control point C (see Figure 6-1 for location) without any seismic vibration.	205
Figure 6-9: Other examples of transient variations of CO ₂ flux induced by the seismic vibrations for points 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 7 (f), and 10 (g) in Figure 6-1. Black line, raw CO ₂ flux calculated as the derivative of the measured concentration; light gray shading, periods of vibrations.	206

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Gammes de mesure de la CEC selon plusieurs normalités de solution de chlorure de cobaltihexamine (III) associées à différentes masses d'échantillons de sol.....	83
Tableau 5-1 : In-situ soil permeability measurements performed at Solfatara volcano. Twenty-one measurements were carried out in May 2015 at 20 cm and 100 cm depth, using a RADON JOK Permeameter [Neznal et al., 2004].....	180
Tableau 5-2 : Electrical resistivity profiles crossing the fumarolic area of the Solfatara volcano. Details of the electrodes and the array configuration collected for each electrical resistivity profile. W-S, Wenner-Schlumberger; W, Wenner; PP, pole-pole.	181
Tableau 5-3 : <i>Résultats de l'analyse de sensibilité paramétrique et des conditions limites du modèle fumerolien. Les observables clés sont : la température (°C), la pression (bar), la saturation en gaz - au niveau du conduit (S_g BG, BN) et au niveau d'un élément voisin à ~1 m (S_g adjacent) -, ainsi que le rapport massique CO_2/H_2O, à la surface de BN et BG (« checkpoint for gas composition », Figure 5-4) pour différentes propriétés du milieu et plusieurs conditions limites du modèle fumerolien. Les couleurs rouges et bleues indiquent respectivement une hausse et une baisse de ces valeurs par rapport au modèle de référence A.</i>	185

Glossaire

Certains termes spécifiques utilisés dans ce manuscrit font l'objet d'une courte définition dans cette section. Ils sont identifiés à leur première occurrence dans le manuscrit par un astérisque *.

Apennins : chaîne de montagnes parcourant 1 000 km du Nord au Sud de l'Italie à travers 15 de ses régions.

Caldeira : cratère de quelques km à quelques dizaines de km, à contour circulaire ou elliptique, ou encore festonné s'il s'est constitué en plusieurs étapes. De tels cratères sont produits par de gigantesques explosions suivies, le plus souvent, par un effondrement de la partie centrale des volcans, la chambre magmatique sous-jacente ayant été en partie vidée par des éruptions.

Diatrème : cheminée volcanique remplie de brèches volcaniques dues à des explosions, celles-ci pouvant être liées à la vaporisation brutale des eaux phréatiques au contact des laves ascendantes. Le débouché à la surface se fait, dans certains cas, par un cratère d'explosion de type maar.

Éjectas : fragments de matières projetées en couronne sur les bords du cratère lors d'une éruption.

Ignimbrite : roche formée par accumulation de débris de laves acides (rhyolites, dacites) soudés à chaud, à aspect de ponce ou de lave un peu fluidale (fragments vitreux, ou « flammes », aplatis et soudés). Ces formations d'aspect massif, avec parfois des passées plus chaotiques à lapillis et blocs, proviennent d'éruptions explosives catastrophiques (nuées ardentes), et peuvent couvrir très rapidement de grandes surfaces.

Téphras : terme générique pour désigner des fragments de roche solide expulsée dans l'air pendant une éruption volcanique. Ils comprennent les pierres ponces, cendres et tufs.

Trémor (mot anglais signifiant "tremblement") : vibrations continues présentes au niveau du volcan provoquées par la circulation des fluides dans l'édifice volcanique.

Zone critique : partie superficielle de l'enveloppe Terrestre, siège d'interactions entre l'atmosphère, l'hydrosphère, le couvert nival, les sols, les roches et les écosystèmes.

Liste des abréviations et acronymes

Afin de faciliter la lisibilité et la clarté du document, l'abréviation de terme usuel est utilisée. La signification de ces abréviations est rappelée à leur première apparition dans le manuscrit ainsi que ci-dessous. Certains termes anglais couramment utilisés seront parfois employés. Ils sont accompagnés d'une traduction si cette dernière existe.

A.D. (Anno Domini) : caractérise les années postérieures à la naissance de Jésus-Christ dans le calendrier julien puis le calendrier grégorien.

A.S.L (Above Sea Level) : au-dessus du niveau de la mer.

ACM (Accumulation Chamber Method) : méthode de mesure du flux de CO₂ avec une chambre d'accumulation.

AMT : Audio-MagnétoTellurique.

BG, BN : Bocca Grande, Bocca Nuova ; principales fumerolles de la Solfatara.

B.P. (Before Present) : terme utilisé en archéologie pour désigner les âges exprimés en nombre d'années comptées vers le passé à partir de l'année 1950 du calendrier grégorien.

CI (Campanian Ignimbrite) : Ignimbrite Campanienne.

CFc (Campi Flegrei caldera) : Caldeira des Champs Phlégréens.

CEC : Capacité d'Échange Cationique.

CSDM (Cross-Spectral Density Matrix) : matrice des densités spectrales croisées.

D-C (Direct Current) : Famille des méthodes électriques caractérisées par l'injection d'un courant dans le sous-sol.

DCM (Dynamic Concentration Method) : Méthode de concentration dynamique pour mesurer le flux de CO₂.

DDS (Diffuse Degassing Structure) : zone de dégazage diffus.

DRE (Dense-Rock Equivalent) : calcul volcanologique utilisé pour estimer le volume en km³ d'une éruption volcanique, de manière à pouvoir comparer des volumes de dépôts de différentes natures.

EM : Electromagnétique.

ERT (Electrical Resistivity Tomography) : Tomographie de Résistivité Electrique.

INSAR (Interferometric Synthetic Aperture Radar) : technique radar utilisée en géodésie et télédétection.

IRGA (InfrarRed Gas Analyser) : spectrophotomètre infrarouge permettant la détermination du flux de CO₂.

NYT (Neapolitan Yellow Tuff) : Tuf Jaune Napolitain.

MFP (Matched Field Processing) : méthode de localisation de sources sismiques.

MT : MagnétoTellurique.

MVDR : Minimum Variance Distorsionless Response.

PS (ou **SP** pour Self-Potential) : Potentiel Spontané.

RMS (Root Mean Square) : moyenne quadratique.

Table des symboles

Les principaux symboles présents dans les différents chapitres sont présentés ci-dessous, avec leurs unités respectives.

Symbole	Noms	Unité(s)
A_λ	Absorbance à la longueur d'onde λ	[Sans dimension]
g	Accélération de pesanteur	[m·s ⁻²]
CEC	Capacité d'Échange Cationique	[C·kg ⁻¹] ou [meq·100g ⁻¹] (1 meq·100g ⁻¹ = 963,20 C·kg ⁻¹).
C	Chaleur spécifique	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
E	Champ électrique	[V·m ⁻¹]
H	Champ magnétique	[A·m ⁻¹]
h	Charge hydraulique	[Pa]
ε_λ	Coefficient d'extinction molaire	[l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
C_{HS}	Coefficient de couplage électrocinétique	[V·Pa ⁻¹]
L	Coefficient de couplage électrocinétique	[m ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]
d_w	Coefficient de diffusion moléculaire	[m ² ·s ⁻¹]
f	Coefficient de partition	[Sans dimension]
C_m ou M	Concentration molaire	[mol·l ⁻¹] ou [mol·m ⁻³]
σ_a	Conductivité apparente	[S·m ⁻¹]
σ_s	Conductivité électrique de surface	[S·m ⁻¹]
σ_w	Conductivité électrique du fluide poral	[S·m ⁻¹]
σ'	Conductivité électrique réelle (DC, $\omega=0$)	[S·m ⁻¹]
K_c	Conductivité hydraulique	[m·s ⁻¹]
ε_r	Constante diélectrique relative du fluide	[Sans dimension]
W	Conductivité thermique	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
k_{comp}	Composant présent dans une phase	[Sans dimension]
D	Courant de déplacement électrique	[C·m ⁻²]
Q	Débit volumique	[m ³ ·s ⁻¹]
D_{th}	Diffusivité thermique	[m ² ·s ⁻¹]
z	Élévation	[m]
u_β	Energie spécifique interne de la phase β	[J·kg ⁻¹]
h_e	Enthalpie de la phase β	[J]
J	Densité de courant	[A·m ⁻²]
q_a	Densité de flux de chaleur par advection	[W·m ⁻²]
q_c	Densité de flux de chaleur par conduction	[W·m ⁻²]
q_t	Densité de flux de chaleur total	[W·m ⁻²]
Q_s	Densité de flux de chaleur d'une source ou d'un puits	[W·m ⁻²]
F	Facteur de formation intrinsèque	[Sans dimension]
K	Facteur géométrique	[m]
F_{adv}	Flux advectif massique	[kg·m ⁻² ·s ⁻¹]
q_s	Flux massique d'une source ou d'un puits	[kg·m ⁻² ·s ⁻¹]

F_β	Flux volumique de la phase β	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
F_{dis}	Flux de dispersion cinématique	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
Φ	Fonction objective	[Sans dimension]
X_β	Fraction massique de la phase β	[Sans dimension]
f	Fréquence	[Hz]
B	Induction magnétique	[T]
I	Intensité du courant électrique	[A]
λ	Longueur d'onde	[m]
l	Longueur du trajet optique	[m]
M^k	Masse du composant k	[kg]
ρ_β	Masse volumique de la phase β	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
m	Masse d'un échantillon de sol	[kg]
ρ_g	Masse volumique des grains	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
ρ_r	Masse volumique des roches	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
ρ_f	Masse volumique du fluide	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\beta_{(+)}$	Mobilité ionique du fluide poral	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}]$
N_{ch}	Normalité ou Concentration équivalente	$[\text{meq} \cdot \text{l}^{-1}]$ ou $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$
k	Perméabilité intrinsèque du milieu	$[\text{m}^2]$
μ_0	Perméabilité magnétique du vide	$[4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}]$
k_r	Perméabilité relative	[Sans dimension]
ε_0	Permittivité électrique du vide	$[8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}]$
β	Phase du fluide	[Sans dimension]
ϕ	Porosité totale	[Sans dimension]
ϕ_c	Porosité connectée	[Sans dimension]
ϕ_e	Porosité effective	[Sans dimension]
U	Potentiel électrique	[V]
ζ	Potentiel zeta	[V]
p	Pression	[Pa] ou [bar]
p_c	Pression capillaire	[Pa]
p_β	Pression de la phase β	[Pa]
Z_e	Profondeur d'investigation	[m]
P	Profondeur de peau	[m]
R	Resistance électrique	$[\Omega]$
ρ_a	Résistivité apparente	$[\Omega \cdot \text{m}]$
ρ	Résistivité électrique	$[\Omega \cdot \text{m}]$
S_g	Saturation du milieu en gaz	[Sans dimension]
S_w	Saturation du milieu en liquide	[Sans dimension]
S_β	Saturation du milieu pour la phase β	[Sans dimension]
A_s	Section traversée par le fluide	$[\text{m}^2]$
T	Température	[K] ou $[\text{°C}]$
T_0	Température de référence	[K]
μ	Viscosité dynamique	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ ou $[\text{pa} \cdot \text{s}]$
ω	Vitesse angulaire ou pulsation	$[\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}]$

Table des symboles

v	Vitesse du fluide	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
v_{darcy}	Vitesse de Darcy	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
v_{pore}	Vitesse des pores	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
V_p	Volume des pores	$[\text{l}]$ ou $[\text{m}^3]$
V_f	Volume du fluide poral	$[\text{l}]$ ou $[\text{m}^3]$

Table des opérateurs

Symbole	Nom
Σ	Somme
∇	Nabla
$\mathbf{A}$	Champ vectoriel
$\nabla \cdot \mathbf{A}$	Divergence
$\nabla \times \mathbf{A}$	Rotationnel
∇^2	Laplacien
$\dagger$	Transposée conjuguée complexe
$\mathbf{A}^{-1}$	Matrice inverse

Introduction générale

Contexte

Les éruptions volcaniques ont maintes fois influencé le cours de l'histoire et fréquemment conditionné le développement de l'activité humaine. Aujourd'hui, plus de 9 % de la population mondiale (i.e ~700 millions de personnes) réside dans l'une des 550 zones d'exposition des volcans continentaux actifs [Simkin and Siebert, 1999; Simkin et al., 2001]. Bien que les risques d'origine volcanique demeurent faibles au regard d'autres phénomènes naturels tels que les séismes ou les inondations, l'accroissement démographique à proximité des édifices volcaniques a considérablement augmenté leurs menaces [Small and Naumann, 2001]. En effet, ~274 000 personnes ont été historiquement victimes de phénomènes volcaniques, dont plus d'un tiers au cours du 20^{ème} siècle [Witham, 2005; Doocy et al., 2013]. Ces disparitions sont provoquées par les nombreux aléas volcaniques : projections, nuages de cendres, lahars, gaz, coulées de lave, nuées ardentes, glissement de flanc et raz-de-marée. Afin d'atténuer ces risques graduels face au développement de l'activité humaine, le renforcement des stratégies de prévention et de surveillance est désormais essentiel.

C'est dans ce contexte que le projet européen MED-SUV FP7 a été initié en 2013 avec l'intention d'améliorer la compréhension et l'instrumentation géophysique des volcans méditerranéens. MED-SUV a réuni un consortium de 24 institutions et compagnies européennes apportant chacune leurs expertises dans un des domaines liés à la volcanologie. Le projet s'est principalement concentré sur trois zones volcaniques actives situées dans des aires densément peuplées en Italie : les Champs Phlégréens, le Vésuve et l'Etna. L'un des objectifs majeurs consistait à développer des approches interdisciplinaires, multi-échelle de façon à identifier précisément les processus s'opérant au sein des édifices volcaniques. Une partie clé de ce travail a requis l'utilisation des dernières avancées scientifiques en matière d'imagerie du sous-sol. Grâce à ces travaux, l'ambition finale était de recourir à de nouvelles techniques avant-gardistes de surveillance de l'activité volcanique dans le but de détecter, et surtout, de déchiffrer à temps les signes précurseurs d'une éruption.

Les travaux accomplis dans cette thèse se sont inscrit dans le cadre de ce projet MED-SUV, et sont centrés sur le volcan Solfatara situé en centre de la caldeira des Champs Phlégréens. Cette caldeira est l'une des plus imposantes structures volcaniques du monde. Elle est localisée dans la métropole napolitaine où résident plus de 3 millions d'habitants.

Problématique

Anticiper une éruption est relativement aisé pour la majeure partie des volcans mafiques régulièrement actifs, dès lors que le flux ascendant de magma, et la séparation progressive des gaz occasionnent la pressurisation rapide du système. Ainsi, de nombreux signaux précurseurs caractéristiques tels que la sismicité ou la déformation du sol sont couramment identifiés et peuvent facilement être reliés à la dynamique pré-éruptive [e.g. *Patanè et al.*, 2003; *Aiuppa et al.*, 2007; *Sigmundsson et al.*, 2010; *Poland et al.*, 2012]. La plupart du temps, ces éruptions sont de nature effusive et ne présentent pas de danger immédiat pour l'activité humaine. À l'opposé, anticiper une éruption dans le cas de volcanisme felsique est une tâche relativement complexe. Deux raisons en sont à l'origine : tout d'abord l'espacement entre deux éruptions est classiquement de plusieurs dizaines, voire centaines d'années ce qui limite l'analyse comparée d'un observateur humain et l'existence d'observations fiables sur des éruptions anciennes. De plus, la longue phase de quiescence entre deux éruptions et l'absence de relief marqué favorisent le développement d'un système hydrothermal, qui constitue, de ce fait, un paramètre supplémentaire à prendre en compte [*Chiodini et al.*, 2016]. En effet, de nombreuses interactions s'opèrent entre les fluides magmatiques et le système hydrothermal. Par conséquent, lors d'un accroissement d'activité, il est difficile de discerner les processus superficiels, provenant de la réponse hydrothermale, des processus profonds associés au forçage magmatique. De surcroît, la rencontre entre le magma et le système hydrothermal est généralement très énergétique et peut initier des éruptions phréato-magmatiques [*Wohletz*, 1986], comportant peu de signaux précurseurs [*Jolly et al.*, 2014]. Par ailleurs, des éruptions phréatiques et hydrothermales sont également possibles en l'absence d'intrusion magmatique [*Browne and Lawless*, 2001].

Les Champs Phlégréens sont associés à ce second type de volcanisme peu prévisible [*Scandone et al.*, 1991; *D'Antonio et al.*, 1999; *Chiodini et al.*, 2003]. Après ~400 ans sans éruption, une reprise d'activité de ce complexe volcanique s'opère depuis les années 1950. Celle-ci s'accélère depuis 2003 avec une augmentation de l'activité sismique et de la déformation du sol en concomitance avec l'extension de la zone de dégazage. L'ensemble des études récentes s'accorde pour convenir que le système volcanique des Champs Phlégréens se rapproche indéniablement d'un état critique [*Chiodini et al.*, 2016; *Amoruso et al.*, 2017; *Cardellini et al.*, 2017; *Chiodini et al.*, 2017; *Kilburn et al.*, 2017]. Toutefois, il est encore difficile de définir précisément l'état réel du complexe volcanique (i.e. quand l'éruption pourrait se produire), en partie à cause de la présence d'un système hydrothermal extrêmement développé. Ce dernier est principalement situé à l'aplomb du cratère de la Solfatara, où se concentre la reprise d'activité.

Objectifs

Cette thèse a pour dessein de renforcer l'état des connaissances du système hydrothermal superficiel du volcan Solfatara, de façon à mieux comprendre son rôle dans la reprise récente d'activité des Champs Phlégréens. Pour cela, cette thèse se compose d'une approche multidisciplinaire déclinée en deux axes :

1) L'imagerie de la structure hydrothermale superficielle du volcan Solfatara se déclinant en trois parties :

- i. La réalisation de la première tomographie de résistivité électrique 3-D de l'ensemble de l'édifice. Elle doit permettre d'identifier les principales structures du système hydrothermal ; repérer et séparer les régions à dominante liquide des régions à dominante gazeuse. Cette interprétation sera appuyée par une cartographie du flux de CO₂ et des températures du sol permettant de délimiter la dynamique et l'extension spatiale du système hydrothermal. En complément, les mesures de pH et de Capacité d'Echange Cationique (CEC) du sol seront réalisées dans le but de contraindre la nature de la conductivité électrique du sous-sol. Ces mesures seront également utiles pour interpréter les cartes de potentiel spontané, et ainsi révéler le sens d'écoulement des fluides.
- ii. La localisation de sources acoustiques provenant de la zone fumerolienne. L'objectif est d'identifier les processus à l'origine de ce bruit sismique ambiant, dans l'intention d'apporter des informations complémentaires au modèle de résistivité électrique.
- iii. La comparaison d'une partie du modèle de résistivité électrique avec deux modèles de vitesse V_p et V_s haute résolution, acquis par l'INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia) lors de deux campagnes de sismique active.

2) La modélisation d'écoulements multiphasiques

En utilisant les informations obtenues à partir des images du sous-sol, des investigations superficielles, ainsi que l'ensemble des données disponibles dans la littérature, un modèle statique d'écoulements multiphasiques haute résolution de la principale zone fumerolienne de la Solfatara sera créé. L'objectif est d'étudier l'interaction entre le flux ascendant de gaz et le système hydrothermal superficiel.

La double approche entreprise dans cette thèse doit permettre, d'une part, une meilleure compréhension structurelle et fonctionnelle des systèmes hydrothermaux et, d'autre part, initier un travail de séparation des signaux hydrothermaux et magmatiques. Cette seconde étape sera nécessaire afin de modéliser précisément la dynamique pré-éruptive des Champs Phlégréens.

Plan de thèse

Cette thèse se compose de six chapitres à l'intérieur desquels sont insérés 3 articles rédigés en premier auteur, et 3 extraits d'articles auxquels j'ai collaboré.

Le **Chapitre 1** dresse l'état des connaissances des systèmes hydrothermaux et leurs enjeux en contexte volcanique.

Le **Chapitre 2** présente les différentes méthodes d'investigation utilisées dans la cadre de cette thèse afin de caractériser les systèmes hydrothermaux.

Le **Chapitre 3** expose l'histoire éruptive des Champs Phlégréens et son activité récente.

Le **Chapitre 4** réunit les résultats de la tomographie de résistivité électrique 3-D, ainsi que les études conjointes entre le modèle de résistivité électrique et les modèles de vitesse V_p et V_s réalisés par l'INGV.

Le **Chapitre 5** présente la modélisation d'écoulements multiphasiques accomplie au niveau du principal secteur fumerolien de la Solfatara.

Le **Chapitre 6** décrit l'effet dynamique engendré par le passage d'une onde sismique sur le flux de CO_2 du sol.

Chapitre 1

Système hydrothermal : Etat des connaissances et enjeux

1 Système hydrothermal : Etat des connaissances et enjeux

1.1 Définition

Un système hydrothermal est une structure géologique dans laquelle d'importants échanges de chaleur et de fluide se produisent. Ce système résulte de la rencontre entre trois composantes :

Un massif rocheux poreux et perméable. La nature des roches joue un rôle clé dans la cinétique de circulation des fluides et conditionne les réactions fluides-roches.

Une source de chaleur associée au contexte géologique. Trois sources peuvent participer au gradient géothermique : la radioactivité naturelle des roches, une source magmatique et les mouvements tectoniques.

L'eau véhiculant le transfert advectif de chaleur. Cette eau est principalement issue de l'infiltration météorique. Toutefois, dans le cas de volcanisme insulaire, une partie de cette eau provient des intrusions marines. Dans les systèmes volcaniques, l'eau juvénile (i.e. issue du manteau terrestre) représente également une faible contribution.

1.2 Contexte géologique et classification

Un système hydrothermal se différencie d'un système hydrogéologique par la présence d'un fort gradient de température. Ce gradient thermique élevé induit un fort transfert de chaleur vers la surface, et un flux ascendant de fluides dans la zone advective.

Les systèmes hydrothermaux sont présents en limite de plaques tectoniques convergentes et divergentes. Leur développement se produit également en domaine intra-plaque, dans les régions tectoniquement actives, et à l'aplomb de points chauds. La plupart d'entre eux se localise ainsi dans des zones comprenant une importante activité sismique et volcanique (Figure 1-1).

1.2.1 Classification selon la nature de la source thermique

Les systèmes hydrothermaux peuvent se distinguer selon la nature de l'anomalie thermique, caractérisant souvent la température de leur réservoir (Figure 1-2), ils comprennent :

Les systèmes magmatiques associés au volcanisme quaternaire intra ou inter-plaque, ou encore à des intrusions magmatiques. Ils correspondent à de fortes températures de réservoir (225-370°C à 1 km de profondeur).

Les systèmes tectoniques localisés dans les régions de grabens, de rifts et de collisions. Ils sont dépourvus d'activité magmatique et comportent des températures de réservoir intermédiaires (125-250 °C à 1 km de profondeur)

Les systèmes sédimentaires situés dans les bassins sédimentaires. Des processus de surrection et de métamorphisme des roches peuvent occasionner, dans certains cas, des réservoirs pressurisés. Ces systèmes sont souvent caractérisés par des températures basses à intermédiaires (50-190 °C) entre 1 et 3 km de profondeur.

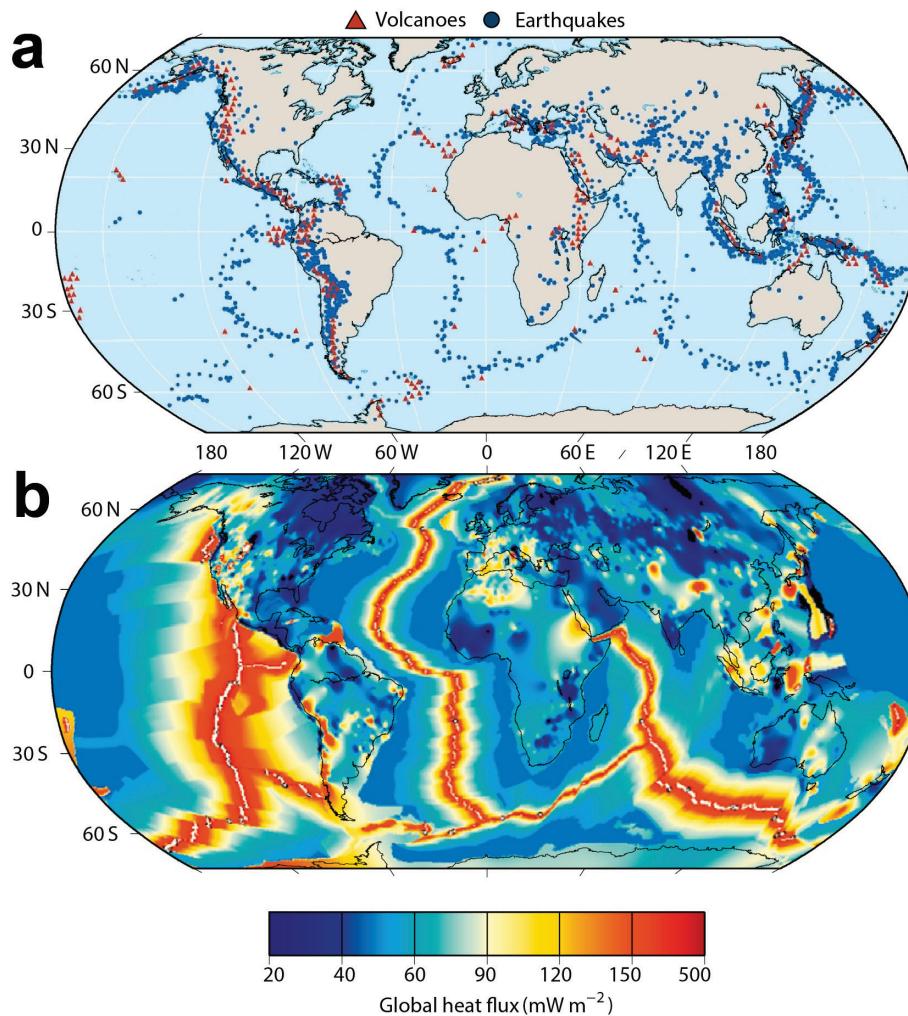


Figure 1-1 : Séismes, volcans et flux de chaleur. **(a)** Localisation des principaux séismes et volcans continentaux (carte modifiée d'après Pearson Prentice Hall, inc). **(b)** Carte du flux de chaleur (mW m^{-2} , les forts flux sont localisés en limite de plaque tectonique, au niveau des points chauds, et en zone tectonique active (carte modifiée d'après Jaupart et al. [2007])).

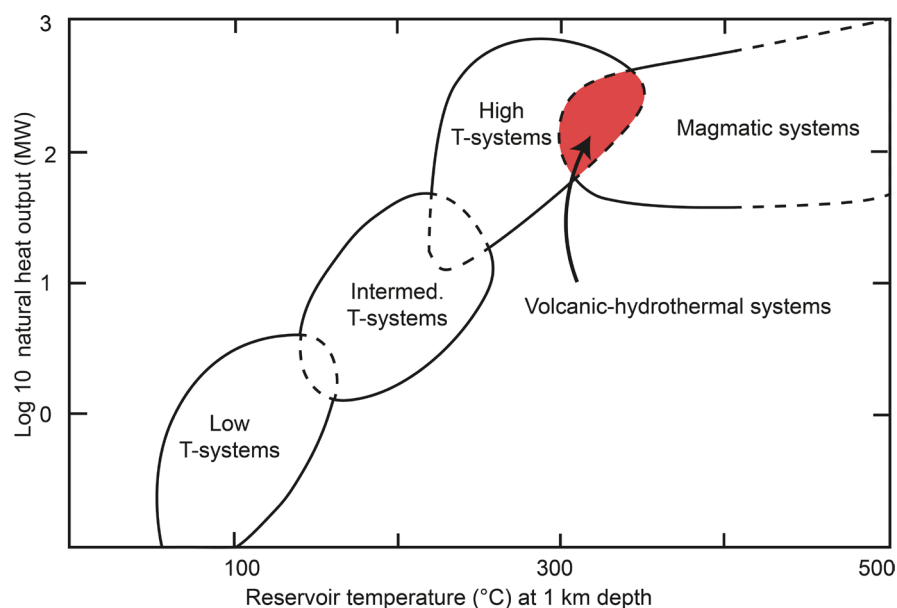


Figure 1-2 : Flux de chaleur (MW) en fonction de la température de réservoir à 1 km de profondeur. Les systèmes hydrothermaux se répartissent en fonction de leur température de réservoir : faible, moyenne et élevée (Figure modifiée d'après Hochstein and Browne [1999]).

1.2.2 Classification selon la phase du fluide

Les systèmes hydrothermaux peuvent également être séparés en deux familles, selon la phase du fluide en présence dans la matrice poreuse. D'après *White et al.* [1971], il existe les systèmes à dominante liquide (« *liquid-dominated* ») et les systèmes à dominante vapeur (« *steam-dominated* »). Les conditions de formation de ces deux types de réservoir sont gouvernées par trois paramètres : la température, la pression et la perméabilité du milieu, régissant tous deux la dynamique d'advection des fluides.

Les systèmes à dominante liquide sont généralement majoritaires et sont associés à un milieu saturé en eau (Figure 1-3a). Ces réservoirs comportent des températures classiquement inférieures à 300 °C et sont associés à un gradient de pression hydrostatique. La salinité du fluide poral est comprise entre 500 et 125 000 mg·l⁻¹ avec une valeur moyenne de 10 000 mg·l⁻¹ [*Stimac et al.*, 2015].

Les systèmes à dominante vapeur sont moins fréquents car ils nécessitent de plus forts gradients. Ils sont présents dans les zones où les échanges thermiques et advectifs sont suffisants pour que la température reste au-dessus du point d'ébullition de l'eau (Figure 1-3b). Par ailleurs, ils sont souvent localisés sous des couches relativement imperméables (« *cap rock* ») limitant la recharge météorique. Ces réservoirs ont une température pouvant atteindre 370°C et sont associés à un gradient de pression vapeur-statique. La majeure partie de cette vapeur se condense en arrivant en surface, créant alors un gradient de pression hydrostatique.

En réalité, les phases liquides et gazeuses coexistent souvent sous diverses proportions dans les systèmes volcaniques [*White et al.*, 1971].

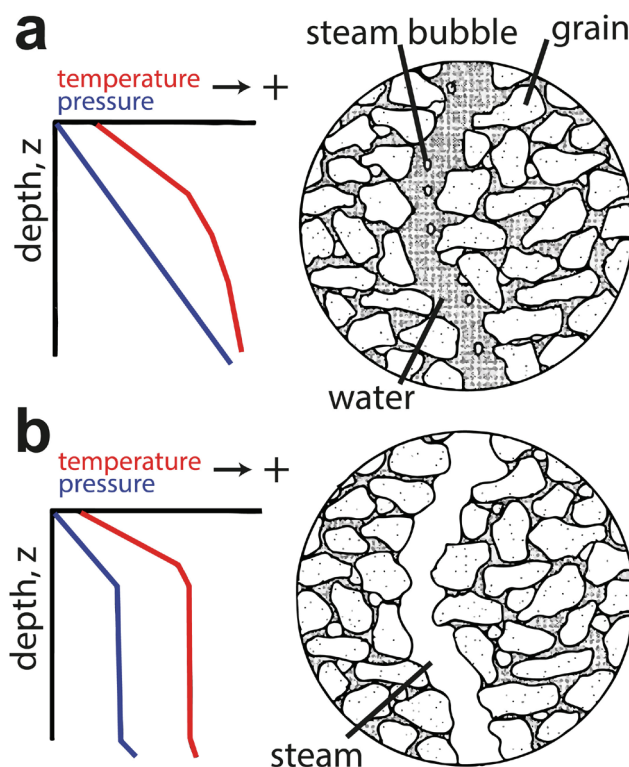


Figure 1-3 : Représentation des réservoirs à (a) dominante vapeur et (b) dominante liquide ainsi que leurs gradients respectifs de pression et de température en fonction de la profondeur (figure modifiée d'après *Goff and Janik* [1999]).

1.3 Fonctionnement général d'un système hydrothermal

Cette thèse étant ciblée sur le volcan de la Solfatara, seul le fonctionnement d'un système hydrothermal associé à un volcanisme continental sera abordé. Les systèmes hydrothermaux diffèrent toutefois selon la nature et la dynamique du volcanisme ; nous présentons ici une configuration générale associée à un système volcanique classique.

A la surface d'un édifice volcanique, l'eau météorique percole et s'infiltre dans le sous-sol au niveau de fractures (Figure 1-4). En rencontrant une anomalie de température, issue de la présence d'un corps magmatique, cette eau se réchauffe et sa densité décroît. Par conséquent, un gradient de pression entraîne son advection vers la surface. En parallèle, de nombreux gaz s'exsolvent du magma (e.g. H_2O , CO_2 , SO_2) et s'accumulent à la limite entre le domaine plastique et ductile (« self sealing zone »). Cette frontière est constituée d'une perméabilité très réduite, produite par la précipitation de nombreux minéraux lorsque la température du réservoir décroît à 375-400 °C [Fournier, 2006]. Les gaz magmatiques réussissant à traverser cette région, interagissent avec l'eau météorique lors de leur ascension. Une majeure partie de ce mélange (vapeur-gaz) se condense en arrivant en proche surface, du fait du refroidissement atmosphérique. Cette eau condensée s'écoule ensuite dans le sous-sol, le long des flancs du volcan, et peut se réinfiltrer par gravité. Ce phénomène crée des cellules convectives.

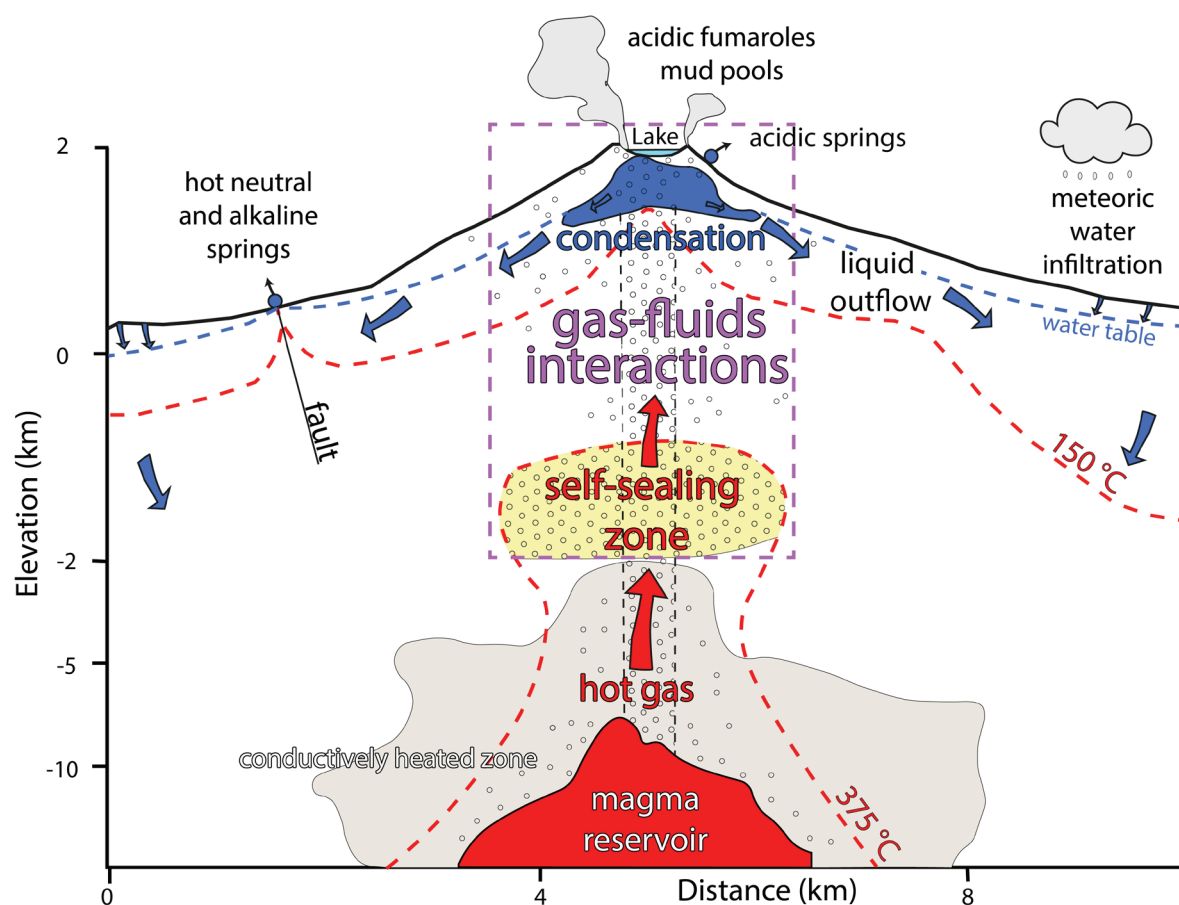


Figure 1-4 : Modèle conceptuel d'un système hydrothermal volcanique (Figure modifiée d'après Hochstein and Sudarman [1993] et Fournier [2006]).

Le transfert de chaleur est majoritairement régi par l'advection des fluides. Toutefois, une partie de la chaleur se transmet également par conduction, notamment à proximité du corps magmatique. L'advection est principalement gouvernée par les gradients de température et les variations spatiales de perméabilité du sous-sol liées à la lithologie, l'altération des roches et la fracturation. Ces zones perméables constituent des lieux de circulation privilégiés de fluides jusqu'en surface.

1.4 Manifestations de surface

En surface, les systèmes hydrothermaux sont caractérisés par des températures du sol élevées. Les échanges de masse et de chaleur se produisent par : (1) un dégazage direct (adectif) dans des fumerolles et un dégazage diffus dans le sol (H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S , CH_4 ...), (2) une percolation dans des étendues d'eau (lacs), (3) des sources d'eau chaude (4) des geysers ou encore (5) des mares de boue [e.g. *Bloss and Barth*, 1949; *Lloyd*, 1959; *Allard et al.*, 1991; *Hurwitz et al.*, 2003; *Aiuppa et al.*, 2013; *Cardellini et al.*, 2017] (Figure 1-5). Ces manifestations témoignent d'importants échanges d'énergie au sein du système volcanique principalement produits par l'advection de fluide chaud et de la libération de chaleur latente lors d'un changement d'état (i.e. condensation).

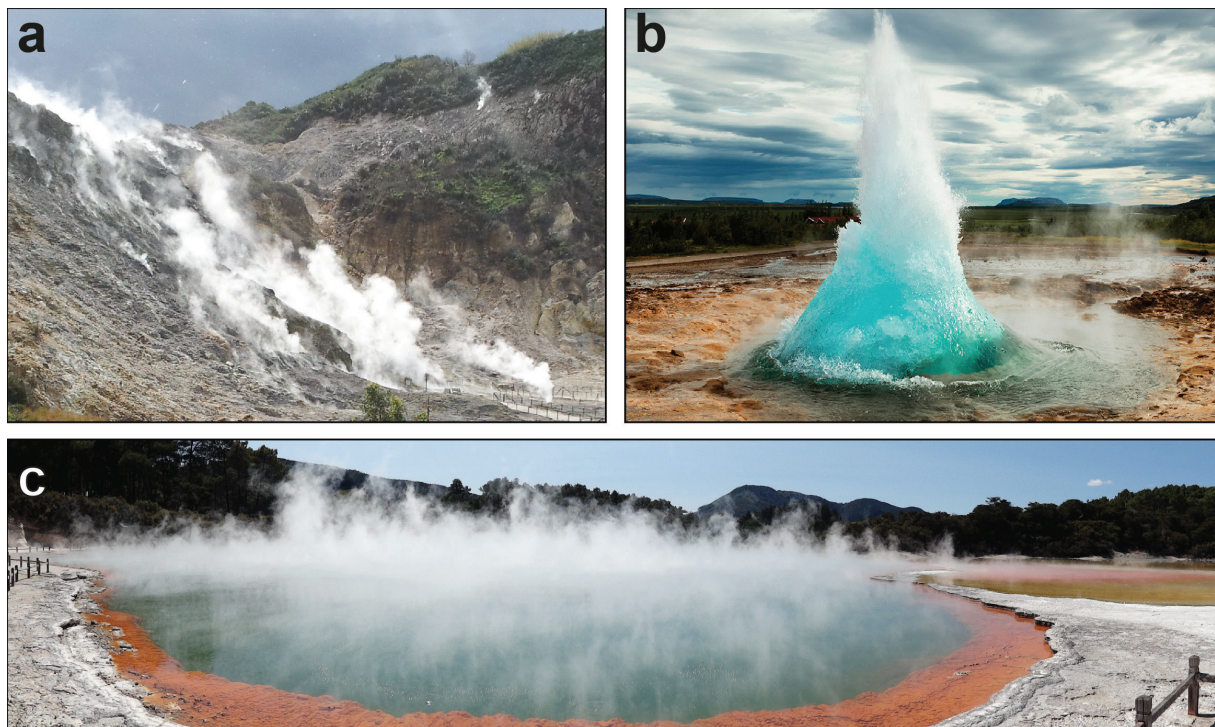


Figure 1-5 : Manifestations de surface des systèmes hydrothermaux. **(a)** Champs fumeroliens du volcan Solfatara, Italie (photographie personnelle), **(b)** Geyser Strokkur, Islande (beiceland.is ©), **(c)** Source chaude « Champagne pool », Wai-O-Tapu, Nouvelle-Zélande (photographie Clément Gresse ©).

1.5 Altérations et dépôts hydrothermaux

L'interaction eau-gaz-roche à haute température est un processus majeur d'altération des roches dans les systèmes hydrothermaux [*Henneberger and Browne*, 1988], fragilisant les parties internes des édifices volcaniques [*Reid*, 2004]. Des processus de dissolution-

recristallisation génèrent des dépôts hydrothermaux et de nombreux minéraux d'altération [Sillitoe and Hedenquist; Pirajno, 2008] (Figure 1-6), réduisant la perméabilité du milieu, ce qui perturbe le système hydrogéologique [López and Williams, 1993].

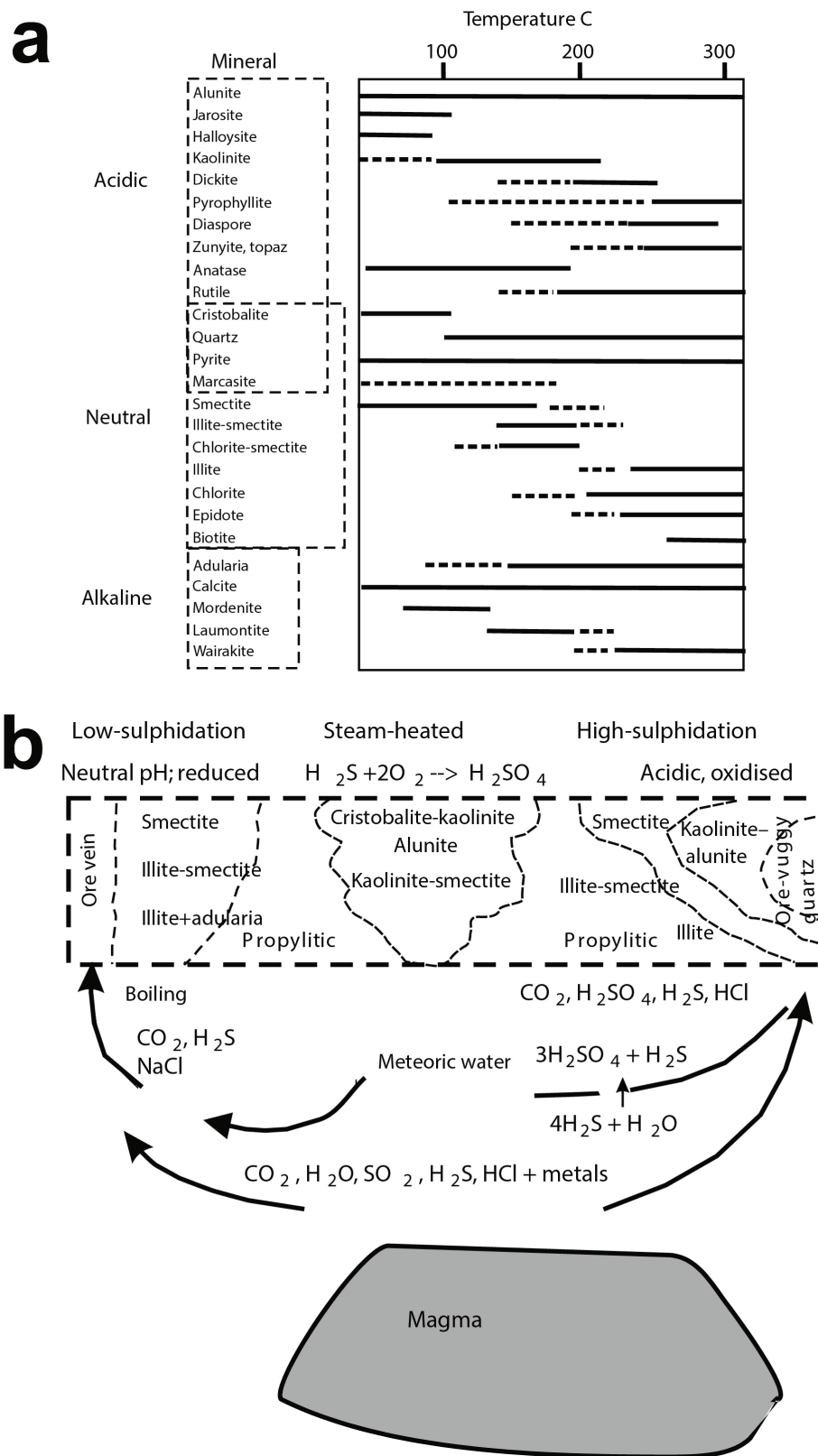


Figure 1-6 : Schéma d'altération des roches au sein de systèmes épithermaux (i.e. système hydrothermal dont la profondeur est inférieure au kilomètre) **(a)** Phase minérale formée selon le pH et la température du milieu. **(b)** distribution simplifiée des minéraux hydrothermaux issus de différentes réactions de sulfuration, d'après Pirajno [2008].

1.6 Risques

Un forçage externe tel qu'un séisme, une variation de pression du fluide poral, voire des perturbations climatiques, peuvent accroître l'instabilité des zones altérées d'un volcan et entraîner des déformations et des effondrements sectoriels d'une partie de l'édifice [Reid *et al.*, 2001].

Ces effondrements peuvent également conduire à une décompression soudaine du système hydrothermal et magmatique, provoquant des éruptions à caractère explosif comme celle du Mont Saint Helens en 1980 [Lipman and Mullineaux, 1981; Siebert *et al.*, 1987]. Néanmoins, la majorité des éruptions impliquant un système hydrothermal provient de la rencontre entre un magma ascendant (ou le réservoir magmatique) et un aquifère. Le choc thermique généré induit la vaporisation brusque de l'eau et la mise en pression de l'édifice jusqu'à atteindre le point de rupture de la roche encaissante, initiant le début d'une éruption phréato-magmatique (Figure 1-7).

Dans certains cas, en l'absence d'intrusion magmatique, des conditions de pression réduite en surface (e.g. 10 % en dessous de la pression hydrostatique [Smith and McKibbin, 1999]) peuvent engendrer la formation d'une phase vapeur, initiant une éruption hydrothermale composée d'un mélange d'eau, de vapeur et de roche. Ce mécanisme est appelé « *top-down* » du fait de la dépressurisation progressive du système depuis la surface vers la profondeur [Browne and Lawless, 2001].

1.7 Surveillance et précurseur de l'état et du réveil d'un volcan

Lors d'une reprise de l'activité volcanique, les systèmes hydrothermaux enregistrent souvent les premières perturbations associées aux variations de contraintes et/ou l'arrivée du magma avec : (1) un accroissement des flux de certains gaz (CO_2 , H_2S , SO_2 , HCl , H_2 ...) pouvant modifier la géochimie des eaux, (2) une augmentation de la pression du fluide qui provoque une déformation du système hydrothermal et la surrection du sol en surface. Cependant, ces systèmes ont également un rôle de tampon sur la température, et masquent ou modifient grandement les paramètres physico-chimiques et certaines réactions eau-gaz-roche [Chiodini *et al.*, 2011; Caliro *et al.*, 2014]. Par exemple le H_2S peut s'oxyder en SO_4^{2-} et se retrouver ainsi en quantité très faible dans les émissions de surface [Valentino *et al.*, 1999]. Ces sulfates peuvent également servir d'accepteur final d'électron et favoriser la dégradation microbienne d'autres gaz magmatiques tels que le C_6H_6 [Tassi *et al.*, 2013a]. Dans d'autres cas, l'oxydation du SO_2 en H_2SO_4 peut diminuer le pH et favoriser l'altération des silicates. Cette altération entraîne une baisse de la perméabilité du milieu ce qui change les conditions de pression des fluides, de température et modifie les cinétiques de réaction du système.

De ce fait, la connaissance du fonctionnement d'un système hydrothermal d'après sa géométrie, sa structure géologique, son fonctionnement hydrogéologique et géochimique, et les propriétés physico-chimiques constitue un élément clé dans l'étude et la surveillance d'un système volcanique.

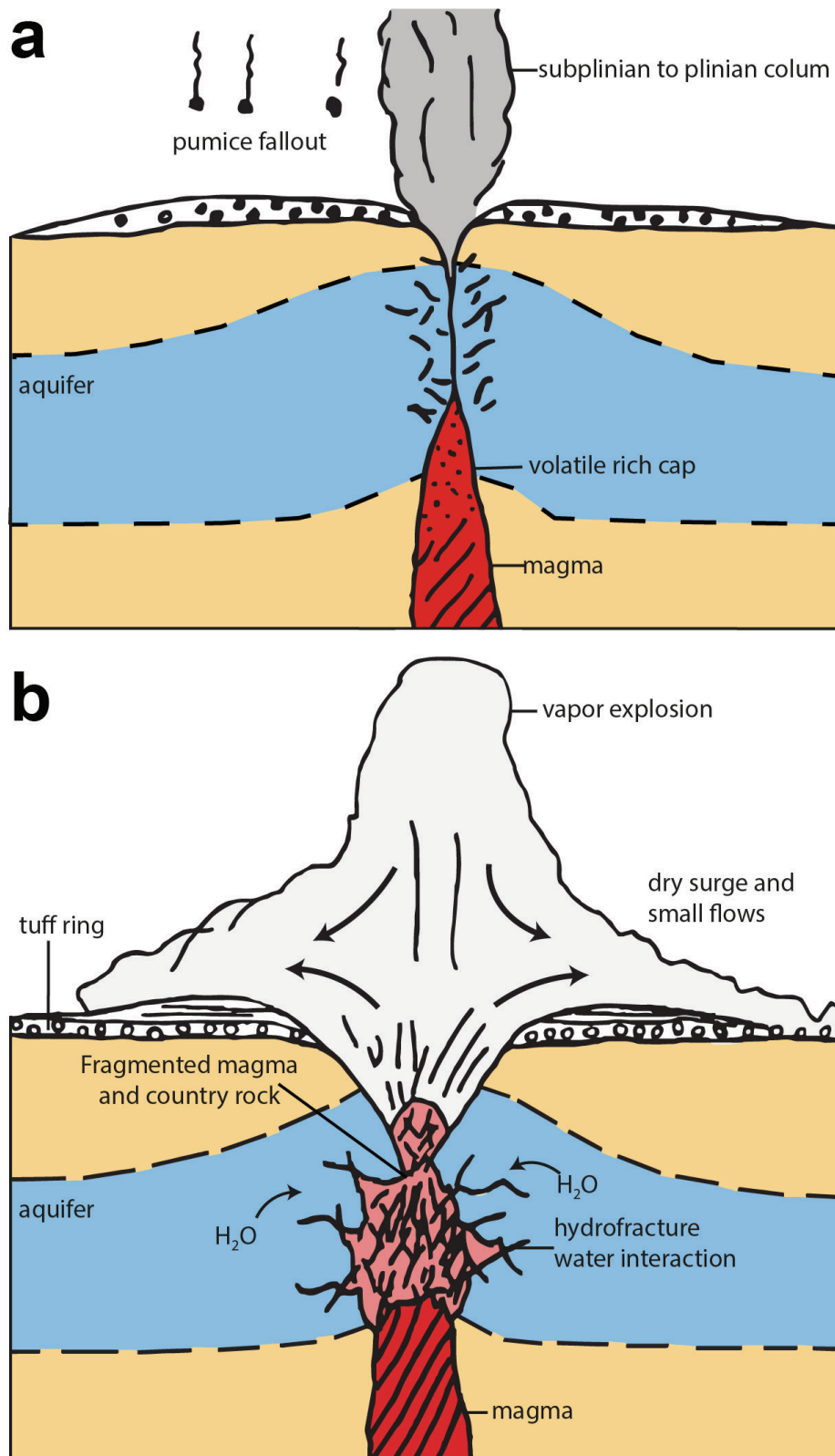


Figure 1-7 : Schéma conceptuel d'une éruption phréato-magmatique formée en deux étapes :
(a) une phase éruptive subplinienne à plinienne, riche en gaz dans laquelle le gaz interagit avec l'aquifère
(b) une seconde phase phréato-magmatique au cours de laquelle le magma rentre en contact avec l'aquifère engendrant la fragmentation de la roche (schéma modifié d'après Heiken and Wohletz [1987]).

Chapitre 2

Méthodes d'investigations d'un système hydrothermal

2 Méthodes d'investigations d'un système hydrothermal

L'investigation d'un système hydrothermal comporte trois principaux champs d'étude :

- 1) **Les mesures directes** regroupent les investigations sur des paramètres directement accessibles en surface. Elles intègrent de nombreuses disciplines telles que la thermométrie, la topographie, mais aussi la géochimie sol-eau-gaz et les échanges au niveau de la zone critique*.
- 2) **Les mesures à distance** visent à imager la structure de la zone hydrothermale. Le sous-sol reste la plupart du temps inaccessible, compte tenu du coût des forages. De ce fait, l'imagerie de ce milieu se fait principalement par la mesure de ses propriétés physiques. Par exemple, les méthodes géo-électriques qui permettent d'étudier la capacité des roches à conduire un courant électrique, la sismologie qui examine la propagation d'ondes à l'intérieur de la Terre, ou encore les variations spatiales du champ de pesanteur qui permettent de remonter à la densité des roches.
- 3) **La modélisation** consiste à reproduire, analyser voire prédire, les processus physiques au sein d'un système donné, grâce à une représentation simplifiée de ce dernier.

Dans un premier temps, ce chapitre présente les méthodes d'investigations déployées dans le cadre de cette thèse, afin de réaliser les mesures directes et à distance sur le volcan de la Solfatara. Dans un second temps, nous aborderons la modélisation de la circulation multiphasique du système hydrothermal.

2.1 Caractérisation du milieu poreux par les méthodes électriques

Les méthodes électriques regroupent l'ensemble des méthodes d'imagerie utilisant la capacité du sous-sol à faire circuler ou à emmagasiner des charges électriques provenant d'un courant d'origine naturelle ou artificielle. Ces transferts de charge sont régis par la nature intrinsèque du milieu poreux.

Dans un premier temps, les différents constituants du milieu poreux seront présentés, afin d'introduire les modes de transport du courant électrique. Enfin, nous exposerons les techniques d'imagerie électriques utilisées dans le cadre de cette thèse.

2.1.1 Le milieu poreux

À l'échelle microscopique, un milieu poreux est constitué de deux phases : une phase solide, constituée de grains (ou minéraux) plus ou moins cimentés formant un squelette et une phase porale, formée de « vides », occupés par un fluide (eau et/ou gaz) [Castany and Margat, 1977] (Figure 2-1).

2.1.1.1 La porosité

La porosité totale ϕ est un indice relatif au pourcentage de vide dans le milieu poreux. Elle est définie par le rapport entre le volume des vides V_p , et le volume total du matériau V_s :

$$\phi = \frac{V_p}{V_s} . \quad (2.1.1)$$

La porosité peut être classée selon son origine :

- i. La porosité primaire, associée aux pores du milieu granulaire présents lors de sa formation.
- ii. La porosité secondaire, issue de processus externes variés ; un forçage mécanique ouvrant des fissures dans la roche, une dissolution chimique ou biochimique, ou encore l'altération.

Dans certains milieux, une part des vides n'est pas connectée au reste de la phase porale, et forme la porosité non connectée, appelée aussi porosité résiduelle (Figure 2-1). Afin de prendre en compte celle-ci, une autre porosité est utilisée par les hydrogéologues, la porosité effective (ou efficace) [Castany, 1962], définie par la formule suivante :

$$\phi_e = \frac{V_{\text{pores communicants}}}{V_s} . \quad (2.1.2)$$

La porosité effective ϕ_e reflète le volume d'eau libre pouvant être libéré lors du drainage complet du milieu. Cette porosité est généralement inférieure à la porosité totale ϕ si les pores ne communiquent pas lorsque l'eau est adsorbée à la surface de minéraux ou retenue par capillarité.

2.1.1.2 La saturation volumique

Un milieu poreux est défini par sa saturation volumique en eau ; S_w et en gaz S_g (avec $S_g = 1 - S_w$). Cette dernière correspond au rapport entre le volume de fluide V_f sous forme liquide ou gazeuse contenu dans le volume des pores V_p :

$$S_{(w,g)} = \frac{V_{f(w,g)}}{V_p} . \quad (2.1.3)$$

L'indice de saturation en fluide est donc un nombre sans dimension variant entre 0 et 1. Dans la réalité, la saturation minimale d'un milieu est toujours supérieure à zéro puisque une partie de l'eau reste toujours présente dans le milieu : l'eau adsorbée résiduelle.

2.1.1.3 Etats et mobilité de l'eau

L'eau contenue dans la phase porale peut être classée selon son degré de mobilité/disponibilité au sein du milieu. Cette ancienne approche hydrogéologique permet d'appréhender la structuration du milieu poreux. Toutefois, nous verrons par la suite, qu'elle n'est pas suffisante pour expliquer les différents modes de transport du courant électrique dans le milieu poreux.

Quatre familles d'eau sont distinguables d'un point de vue hydrogéologique d'après ([Martel, 1921; Castany, 1962]) :

1) **L'eau de constitution** correspond aux molécules d'eau inextricables de la constitution chimique des minéraux hydratés du sous-sol.

2) **L'eau liée** comprend l'eau immobile, attachée à la surface des grains par des forces d'attraction intermoléculaire de nature électrostatique.

3) **L'eau capillaire** définit l'eau maintenue dans la roche sous l'effet de la tension superficielle. Elle se trouve principalement dans la zone non-saturée où elle forme un niveau de saturation décroissant, à l'aplomb de la zone saturée, nommée la frange capillaire (Figure 2-1) [Imbeaux, 1930].

4) **L'eau libre** caractérise l'eau susceptible de se déplacer dans le substratum sous l'action d'un champ électrique ou de différences de pression.

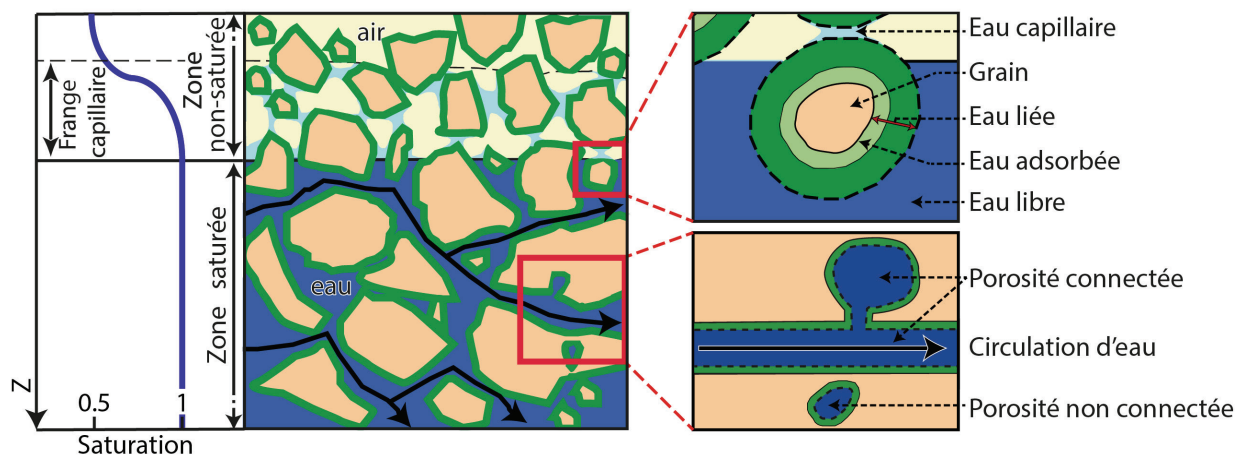


Figure 2-1 : Représentation d'un milieu poreux entre la zone saturée en eau et la zone non-saturée. Les deux formes de porosité, connectées et non connectées, sont représentées ainsi que les différents états de l'eau présents autour des grains.

2.1.1.4 Perméabilité intrinsèque

La perméabilité intrinsèque (k , en m^2) d'un milieu poreux est l'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par un fluide (eau, huile, gaz, ...) sous l'effet d'un gradient de pression [Castany and Margat, 1977]. Elle est à différencier de la conductivité hydraulique (K_c , en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) valable uniquement pour l'eau. La relation entre k et K_c est définie par la formule suivante :

$$K_c = \frac{\rho g}{\mu} k \quad , \quad (2.1.4)$$

avec ρ la densité volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), g l'accélération de pesanteur ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$) et μ la viscosité dynamique du fluide ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Les lois dynamiques d'écoulement de fluides dans le milieu poral seront présentées dans la partie modélisation des écoulements multiphasiques, Chapitre 2 section 8

2.1.1.5 Conduction électrique

Dans le sol, il existe trois principaux mécanismes de conduction du courant : la conduction électrolytique, la conduction dite de surface et la conduction électronique (ou métallique).

1) La conduction électrolytique définit le transport de charges électriques provenant des ions de l'eau libre (ou eau électrolytique) sous l'effet d'un champ électrique naturel ou induit.

2) La conduction de surface trouve son origine à la surface des grains (ou minéraux), siège de phénomènes électrochimiques connus sous le nom de la double couche électrique.

3) La conduction électronique correspond au flux d'électrons libres. Elle est principalement présente dans les métaux se trouvant dans les gisements métallifères. La très grande mobilité des électrons est responsable d'une conduction électrique très élevée, plusieurs ordres de grandeur au-dessus de celles provenant de la conduction électrolytique et de surface [Revil *et al.*, 2015].

La conductivité métallique n'a pas été identifiée comme majoritaire à la Solfatara. Par conséquent, ce mode de transport du courant ne sera pas pris en compte dans la suite de ce manuscrit.

2.1.1.5.1 La double couche électrique

Le modèle de la double couche électrique rend compte des deux modes de conduction, électrolytique et de surface, présents dans le sous-sol.

À l'échelle microscopique, la surface des grains constituant le milieu poreux possède généralement une charge effective négative. Cette dernière, dépendante du pH, a trois origines : i) des substitutions isomorphiques de cations dans le réseau cristallin (e.g. Al^{3+} remplacé par Mg^{2+} chez les smectites), ii) des interactions chimiques entre les groupes hydroxyles à la surface du minéral et l'électrolyte (e.g. pour la silice, $\text{SiOH} \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{H}^+$, d'après Revil *et al.* [1999]) et des échanges acide-base entre les groupes de surface et l'électrolyte.

Cette charge négative à la surface des grains génère un champ électrostatique. Les ions présents dans l'eau porale migrent en fonction de leur nature : les cations sont attirés vers la surface des minéraux tandis que les anions sont repoussés. Au final, cette distribution respecte une charge totale nulle sur un volume élémentaire.

La répartition des charges électriques entre la surface du grain et le centre du milieu poral est divisée en trois domaines selon la mobilité des ions et l'influence spatiale de ce champ électrostatique (Figure 2-2) :

- i. Une couche compacte appelée couche de Stern. Elle comporte les cations adsorbés à l'interface solide/liquide. Ces derniers sont immobiles d'un point de vue hydraulique.
- ii. Une couche diffuse, contenant quelques anions et des cations en excès afin d'équilibrer le déficit de charge à la surface du grain. Ces ions sont potentiellement mobiles. Le plan de cisaillement délimite la couche diffuse et la couche de Stern. Il correspond à la surface hydrodynamique où la vitesse du fluide est nulle.
- iii. L'eau libre (ou électrolyte libre), électriquement neutre, comprenant des ions mobiles.

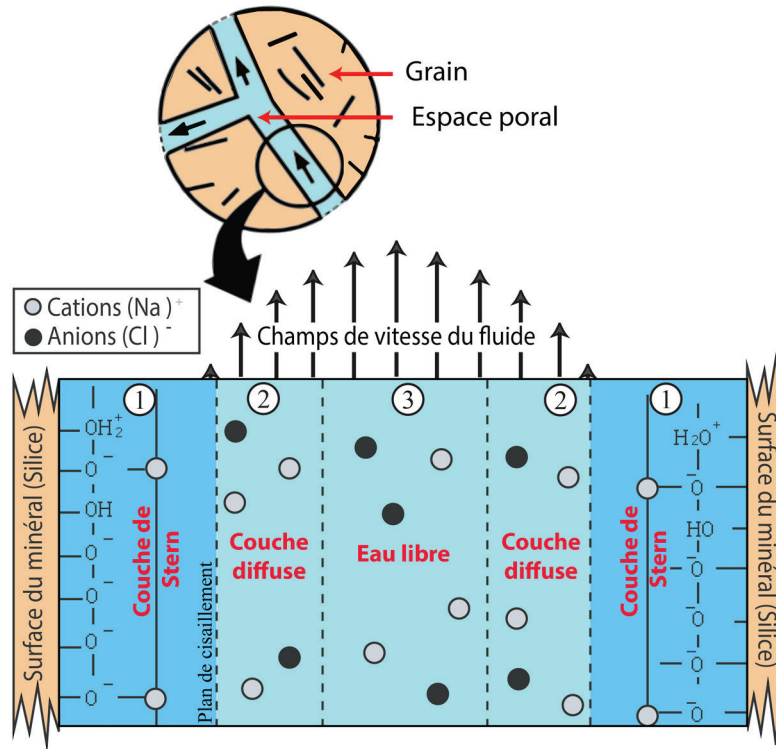


Figure 2-2 : schéma de la distribution ionique de la double couche électrique pour un électrolyte composé d'ions Na^+ et Cl^- complètement dissociés (adapté d'après [Revil et al., 1999; Revil et al., 2002]).

2.1.1.5.2 Expression de la conductivité électrique

La conductivité électrique totale σ' ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) à fréquence nulle (ou conductivité électrique D-C, $\omega=0$) peut être divisée en deux composantes : la conductivité électrolytique σ_w et la conductivité de surface σ_s [Waxman and Smits, 1968; Revil, 2013] :

$$\sigma' = \phi^2 S_w^2 (\sigma_w + \sigma_s) \quad (2.1.5)$$

En utilisant la loi d'Archie [1942] : $F = \phi^{-m}$, avec F le facteur de formation (sans dimension) et m le facteur de cimentation ainsi qu'une relation empirique reliant σ_s à la Capacité d'Échange Cationique (CEC en $\text{C}\cdot\text{kg}^{-1}$), l'expression de la conductivité électrique σ' peut s'écrire [Revil, 2013; Revil et al., 2017b] :

$$\sigma' = \frac{1}{F} S_w^n \sigma_w + \left(\frac{1}{F\phi} \right) S_w^{n-1} \rho_g \beta_{(+)} (1-f) \text{CEC} \quad (2.1.6)$$

avec f , le coefficient de partition (sans dimension, il représente la fraction de contre-ions, i.e. les cations adsorbés de la couche de Stern), ρ_g la densité des grains ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), $\beta_{(+)}$ le coefficient de mobilité ionique dans la couche diffuse et dans l'eau porale, et n le second exposant d'Archie.

2.1.1.5.3 Paramètres influençant la conductivité électrique

La conductivité électrique des roches est un paramètre physique comportant une très large gamme de valeurs selon les lithologies. Elle dépend à la fois de paramètres intrinsèques aux roches (éléments 1 à 3 ci-dessous), et de nombreux facteurs externes (éléments 4 à 7).

1) La matrice rocheuse représente la phase solide, isolante à l'échelle des grains. Toutefois, la composition chimique, la densité, la distribution et la taille des grains affectent la structure du milieu poreux, et, par conséquent, la conductivité électrique.

2) La porosité définie par la taille des pores, leurs distributions et leurs connexions.

3) L'électrolyte circulant dans la porosité connectée, c'est-à-dire la nature des ions dissous dans le fluide et leurs concentrations respectives (Figure 2-3a).

4) La saturation en fluide du milieu saturé par une phase liquide entraîne un accroissement de la conductivité électrique. Inversement, lorsque cette saturation décroît, la conductivité diminue (Figure 2-3b).

5) La température produit un double effet sur la conductivité électrique :

- i. D'une part, l'agitation thermique augmente la mobilité ionique, ce qui a une répercussion sur la conductivité σ_w et σ_s mise en équation par *Revil and Pezard* [1998] :

$$\sigma_w(T) = \sigma_w(T_0)[1 + \alpha_f(T - T_0)] \quad , \quad (2.1.7)$$

$$\beta_{(+)}(T) = \beta_{(+)}(T_0)[1 + \alpha_{(+)}(T - T_0)] \quad . \quad (2.1.8)$$

Avec T_0 la température de référence (298 K), $\alpha_f \approx 0.023 \text{ K}^{-1}$, et $\alpha_{(+)} \approx 0.037 \text{ K}^{-1}$, deux paramètres indépendants de la température.

Lorsque la température augmente, la viscosité du fluide diminue. Ainsi, la mobilité des ions et leurs dissociations augmentent, ce qui accroît, *in fine*, la conductivité électrique (Figure 2-3c, entre 20 et 100 °C).

- ii. D'autre part, lorsque la température du fluide poral dépasse le point d'ébullition de l'eau, la formation d'une phase vapeur apparaît, et la conductivité électrique décroît (Figure 2-3c, entre 100 et 160 °C).

6) La pression subie par la roche modifie principalement la porosité du milieu. L'augmentation de la pression du milieu (e.g. effet de compaction) réduit le volume de l'espace poral et, par conséquent, la conductivité électrique décline. La pression lithostatique ou hydrostatique joue également un rôle sur la phase du fluide présent (relation pression-température) (Figure 2-3d).

7) L'altération regroupe l'ensemble des phénomènes induisant une modification partielle, voire totale, de la structure et la composition initiale d'un matériau. Elle peut être divisée en deux sous-ensembles :

- i. L'altération mécanique comprenant la déformation, la fissuration, la fracturation, l'érosion éolienne et le ruissellement.
- ii. L'altération chimique avec notamment l'hydratation, l'hydrolyse, les oxydo-réductions et la dissolution [Pirajno, 2008]. La température est un facteur cinétique de nombreuses réactions chimiques. Certains processus d'altération chimique

nécessitent une température et un pH spécifique pour s'initier (e.g. *Ussher et al.* [2000]). Dans le cas d'altération hydrothermale, la circulation de fluides acides entraîne un lessivage de certains éléments, ainsi que la formation de minéraux secondaires (e.g. smectites, alunites, *Thien et al.* [2015]).

La notion de temps d'exposition est un paramètre primordial à prendre en compte dans ces processus, puisqu'il conditionne l'état d'avancement de l'altération du matériau. Par exemple, un basalte n'aura pas les mêmes propriétés lors de son dépôt et après plusieurs centaines d'années d'altération.

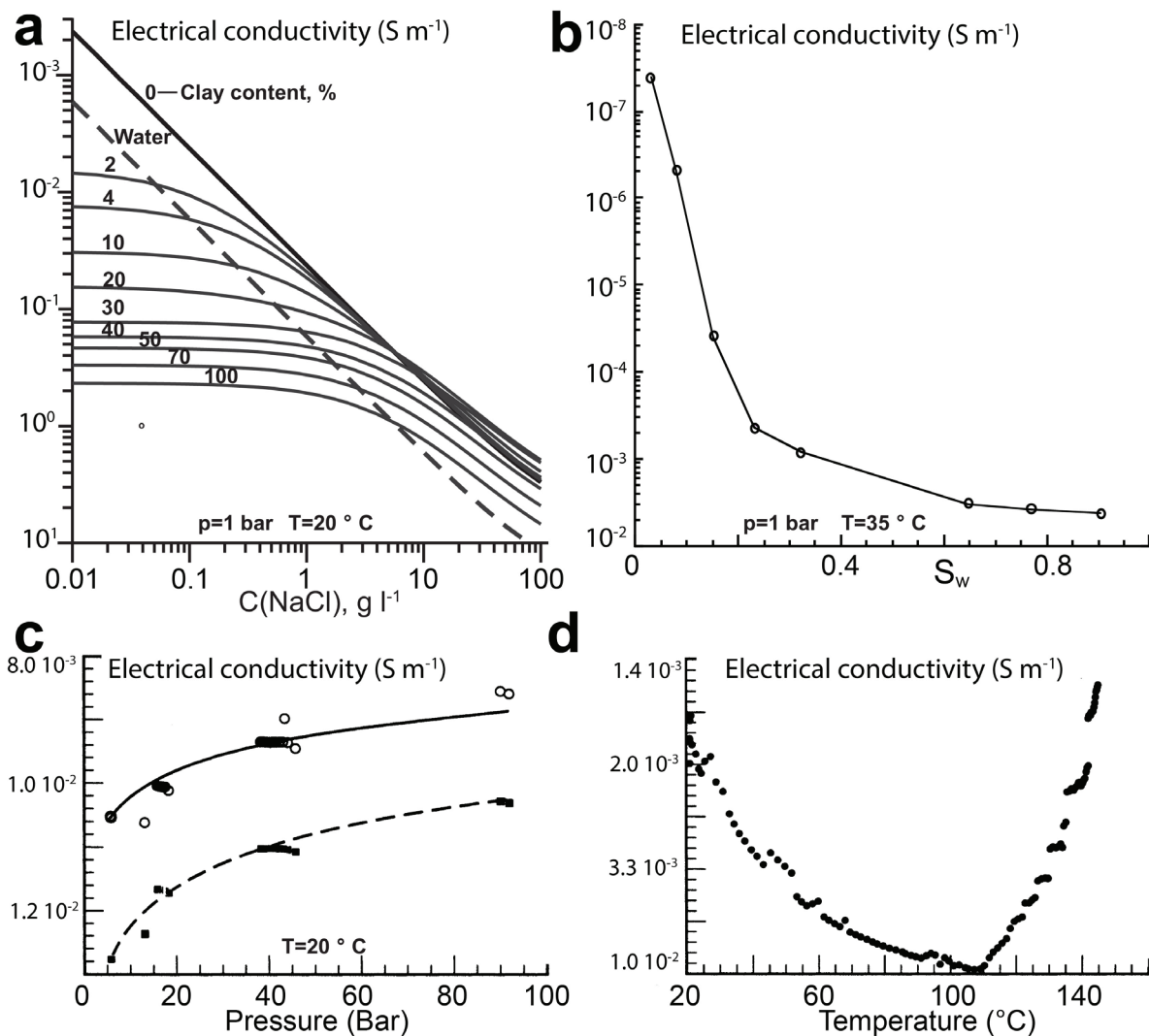


Figure 2-3 : Conductivité électrique en fonction de : **(a)** la concentration en NaCl de l'électrolyte dans des sables et des argiles [*Shevvin et al.*, 2006], **(b)** la saturation en fluide (eau douce) dans des tufs [*Roberts et al.*, 1998], **(c)** la pression de confinement et **(d)** la température dans des metashales [*Roberts et al.*, 2001].

La Figure 2-4 regroupe quelques gammes possibles de conductivité électrique pour différents milieux et matériaux. Toutefois, l'ensemble des paramètres préalablement énoncés doit être considéré avant de pouvoir interpréter les conductivités électriques du sous-sol d'un point de vue lithologique. Une bonne connaissance du terrain, et des mesures complémentaires sont généralement nécessaires afin d'exploiter de telles données.

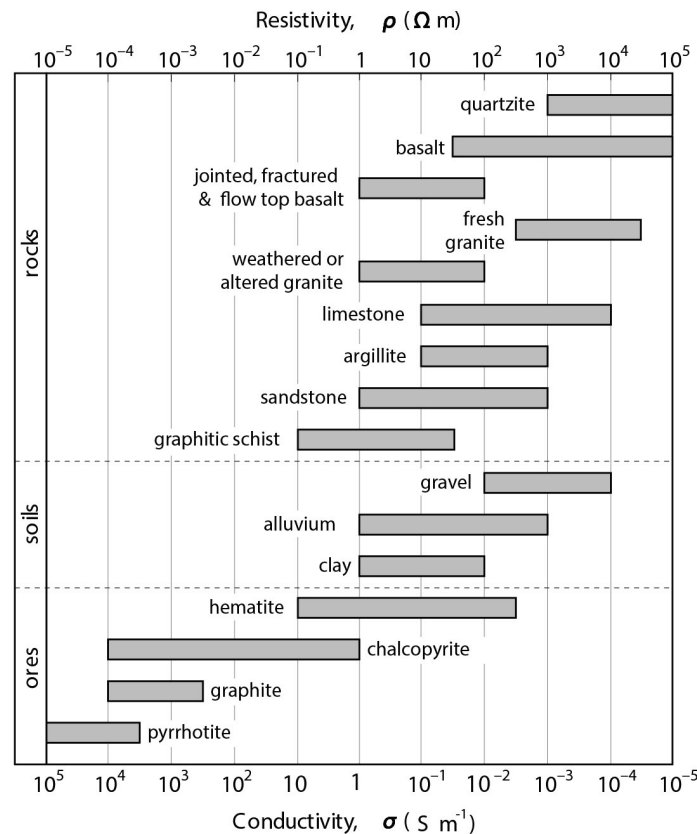


Figure 2-4 : Gammes de résistivité/conductivité électrique pour différentes roches, fluides et sols d'après Lowrie [2007].

2.1.2 Tomographie de Résistivité Électrique

2.1.2.1 Historique

L'étude de la distribution de la résistivité électrique du sous-sol est l'une des plus anciennes techniques d'imagerie géophysique, issue de nombreuses avancées scientifiques au cours des derniers siècles.

La compréhension des lois régissant l'électromagnétisme a été initiée par les travaux de recherche de Georg Simon Ohm (1789-1854), d'André Marie Ampère (1775-1836) et de Michael Faraday (1791-1867). Ces travaux ont été unifiés un siècle plus tard, au travers de quatre grandes lois formulées par James Clerk Maxwell (1831-1879), socle de la théorie unifiée de l'électromagnétisme. L'utilisation des propriétés de conduction électrique du sol à des fins de prospection n'a été réellement développée qu'au début du XX^{ème} siècle, avec notamment les travaux de Conrad Schlumberger [Schlumberger, 1920]. La prospection électrique est aujourd'hui consacrée à des travaux appliqués ou de recherche dans des domaines très variés tels que : la prospection métallifère et pétrolière, l'Hydrogéologie, la Volcanologie, l'Agronomie, la Biologie, le Biomédical, le Génie civil et l'Archéologie.

2.1.2.2 Notion de résistivité électrique

Selon la loi d'Ohm (1827), la résistance électrique R (Ω) est donnée par le rapport entre la différence de potentiel U (V), appliquée aux bornes d'un matériau de dimension finie, par l'intensité du courant électrique I (A) :

$$R = \frac{\Delta U}{I} \quad (2.1.9)$$

En prospection électrique, la notion de résistance n'est pas utilisée directement car elle ne dépend pas de la géométrie du corps traversé par le courant électrique. En effet, pour une longueur différente du même matériau, deux échantillons n'auront pas la même résistance, tandis que deux échantillons avec des matériaux différents peuvent avoir une résistance identique. Par conséquent, la résistivité électrique du sol ρ a été introduite afin de caractériser la capacité du courant à circuler dans le milieu en prenant en compte la géométrie :

$$\rho = R \frac{S_A}{L} \quad (2.1.10)$$

avec L , la longueur du cylindre (m), S_A sa section (m^2) et ρ la résistivité électrique ($\Omega \cdot m$) (Figure 2-5).

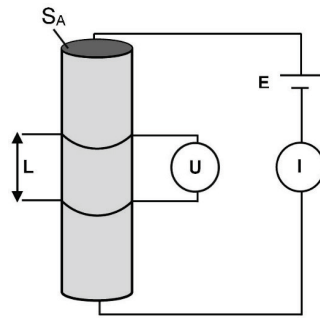


Figure 2-5 : Mesure de la résistivité électrique en laboratoire.

2.1.2.1 Équations constitutives

La formule générale de la loi d'Ohm reliant le vecteur densité de courant $\mathbf{J}$ et le champ électrique $\mathbf{E}$ est définie par :

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} = \frac{1}{\rho} \mathbf{E} \quad (2.1.11)$$

avec $\mathbf{E}$ exprimé en $V \cdot m^{-1}$ et $\mathbf{J}$ en $A \cdot m^{-2}$.

Dans le cas d'un régime stationnaire, l'équation de Maxwell liée à la densité de courant $\mathbf{J}$ s'écrit :

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad \text{dans le milieu et } \nabla \cdot \mathbf{J} = -I \quad \text{au point source de courant de densité } I_s. \quad (2.1.12)$$

Le champ électrique $\mathbf{E}$ peut être défini comme le gradient du potentiel électrique U :

$$\mathbf{E} = -\nabla U \quad (2.1.13)$$

L'équation de Poisson s'obtient en combinant les équations (2.1.11), (2.1.12) et (2.1.13). Elle relie pour une source ponctuelle de courant I , un champ de potentiel électrique associé à une distribution de conductivité électrique du sol connue.

$$-\nabla \cdot (\sigma \nabla U) = I \quad (2.1.14)$$

2.1.2.2 Acquisition des données

Le Tomographie de Résistivité Électrique (ERT) consiste à effectuer une série de mesures de résistivité électrique du sol. Chaque mesure se décline de la manière suivante : un courant électrique d'une intensité I connue est injecté au niveau de deux électrodes métalliques, généralement localisées en surface et notées A et B. La différence de potentiel électrique U est alors mesurée entre deux autres électrodes, notées M et N (Figure 2-6).

Un milieu résistif sera caractérisé par des équipotentiels resserrées (Figure 2-6, avec le milieu σ_1). Inversement, un milieu conducteur aura des équipotentiels espacées (Figure 2-6 milieu σ_2).

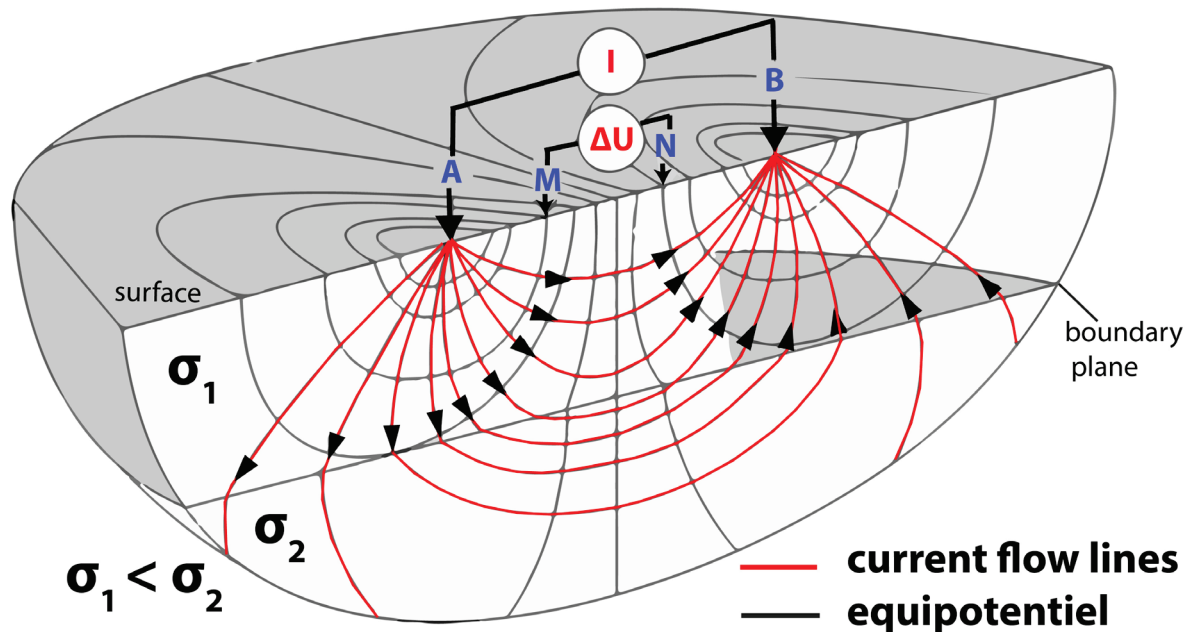


Figure 2-6 : Coupe 3-D de surfaces équipotentiels (lignes rouges) et de lignes de courant (lignes noires) lors d'une injection de courant entre les deux électrodes A et B. La lecture du potentiel se fait sur les électrodes M et N.

En prospection ERT, un système de câbles multi-électrodes permet d'effectuer automatiquement plusieurs combinaisons de quadripôle AB-MN, grâce au résistivimètre généralement positionné au centre du profil (Figure 2-7).

En pratique, un test de résistance de contact est effectué avant chaque acquisition, afin de vérifier la bonne transmission du courant électrique entre le nœud du câble, l'électrode, et le sol. Lorsque cette résistance est trop importante (généralement supérieure à quelques $k\Omega$), l'intensité du courant injecté est plus faible ; par conséquent, le rapport signal/bruit augmente. Dans ce cas, il convient d'améliorer le contact entre l'électrode et le sol, au moyen d'une solution saturée en bentonite, ou à défaut en chlorure de sodium. Chaque mesure est réalisée plusieurs fois par quadripôle, afin d'obtenir des statistiques de sa répétabilité, i.e. sa qualité.

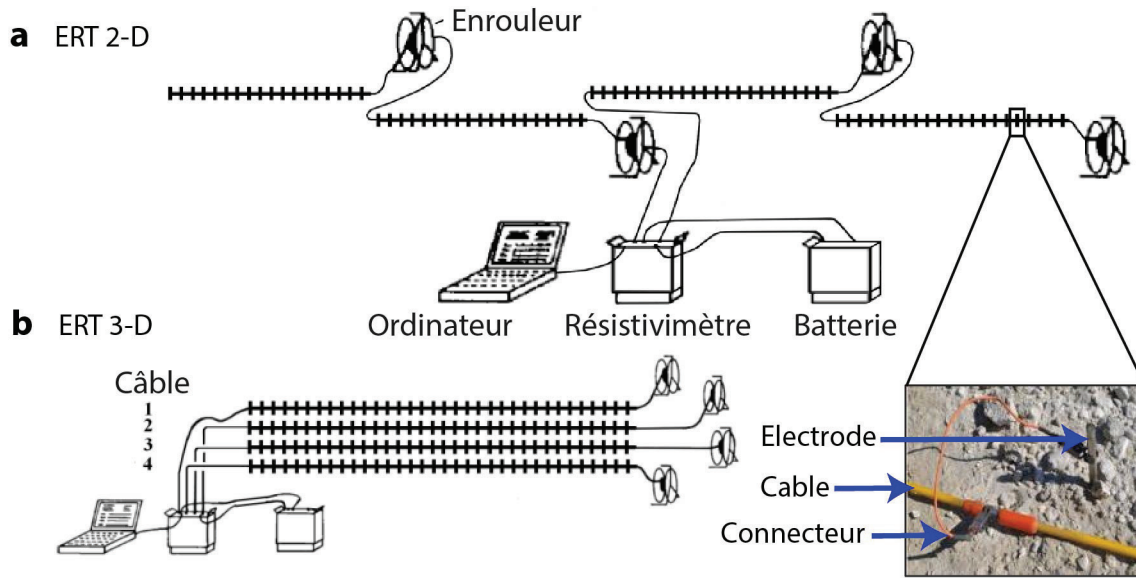


Figure 2-7 : Schéma d'investigation ERT à l'aide de câbles multi-électrodes. (a) prospection 2-D avec 4 câbles alignés le long d'un profil horizontal et (b) prospection 3-D utilisant 4 câbles parallèles.

2.1.2.3 Résistivité électrique apparente

L'injection d'un courant d'intensité connue et la mesure de la distribution du potentiel électrique donnent une estimation de la résistivité électrique apparente ρ_a du sous-sol. Celle-ci résulte de la contribution de toutes les portions du milieu qui sont traversées par le courant émis en surface et intègre ainsi la résistivité de la surface traversée.

La formule utilisée pour calculer ρ_a dérive de l'équation de Poisson (2.1.14). Dans le cas d'un milieu homogène et isotrope de résistivité ρ la circulation du courant s'opère dans une demi-sphère, et la distribution du potentiel électrique peut se résoudre analytiquement [Herman, 2001]. La solution est la suivante :

$$U(r) = \frac{\rho I}{2\pi r} , \quad (2.1.15)$$

avec $U(r)$ les champs de potentiel à une distance r (en m) de la source.

Pour les électrodes M et N cette solution s'écrit :

$$U_M = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{MB} \right) , \text{ et } U_N = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{AN} - \frac{1}{NB} \right) , \quad (2.1.16)$$

Le principe d'additivité des potentiels implique :

$$U_{MN} = U_M - U_N = \frac{\rho I}{2\pi} \left\{ \left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{MB} \right) - \left(\frac{1}{AN} - \frac{1}{NB} \right) \right\} , \quad (2.1.17)$$

ainsi la résistivité électrique apparente est donnée par la relation suivante :

$$\rho_a = K \frac{\Delta U_{MN}}{I} = \left\{ \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} \right) - \left(\frac{1}{AN} - \frac{1}{BN} \right)} \frac{\Delta U_{MN}}{I} \right\} , \quad (2.1.18)$$

avec K le facteur géométrique lié à la configuration des électrodes.

L'ensemble des acquisitions en 2-D ou 3-D de la structure de résistivité électrique du sous-sol forme un tomogramme. Les résultats bruts se visualisent en construisant une pseudo-section de résistivité électrique (apparente) associée à une pseudo-profondeur relative à la configuration utilisée [Edwards, 1977] (Figure 2-8). Cette première image est utile afin de vérifier la bonne qualité des données, et les filtrer le cas échéant.

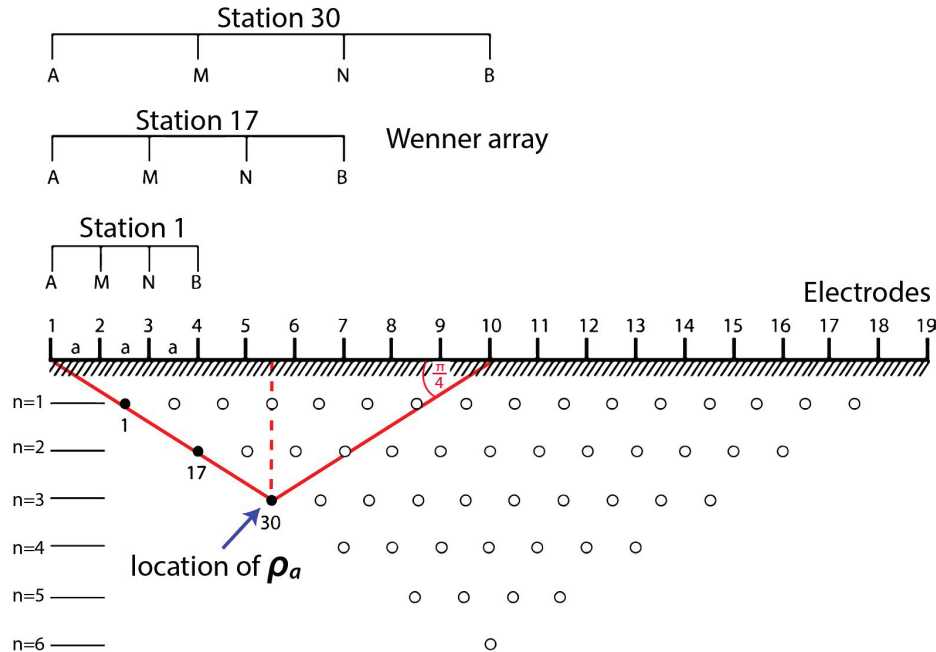


Figure 2-8 : Construction d'une pseudo-section de résistivité apparente. Les indices n représentent les pseudo-profondeurs associées à la configuration Wenner- α .

2.1.2.4 Les différentes configurations

Plusieurs configurations d'électrodes sont utilisées afin de mesurer la résistivité apparente du sous-sol. Elles correspondent chacune à des variations géométriques du quadripôle AB-MN. Ces configurations possèdent différentes sensibilités envers les structures obliques et horizontales, la résolution spatiale, le rapport signal/bruit et les profondeurs d'investigation (Figure 2-9).

Deux protocoles sont souvent utilisés en hydrogéologie dans les milieux complexes [Telford et al., 1990; Dahlin and Zhou, 2004] : les dispositifs Wenner- α et Wenner-Schlumberger.

- i. Le dispositif Wenner- α comprend quatre électrodes équidistantes. Le dipôle de mesure est situé à l'intérieur du dipôle d'injection avec la distance $AB = 3 MN$, afin de garder un bon rapport signal/bruit. Sa couverture 2-D est homogène et sa profondeur d'investigation Z_e moyenne ($Z_e \approx 1/6$ de l'espacement maximal AB, d'après Edwards [1977]).
- ii. Le dispositif Wenner-Schlumberger est proche du Wenner- α ; l'écartement entre les dipôles est plus important ($AB \geq 3 MN$). De ce fait, le signal est légèrement plus bruité que le Wenner- α et sa couverture spatiale est moins homogène. En contrepartie, sa profondeur d'investigation ($Z_e \approx 1/5$ de l'espacement maximal AB) et sa résolution sont plus importantes et le dispositif possède une meilleure sensibilité aux structures obliques ou verticales.

Il est également possible d'utiliser des configurations non-conventionnelles, dans le but d'améliorer la sensibilité de l'imagerie en fonction de l'objet recherché [Stummer et al., 2004; Wilkinson et al., 2015; Mares et al., 2016]. Ces méthodes sont utilisées lorsque les structures du terrain sont relativement bien connues.

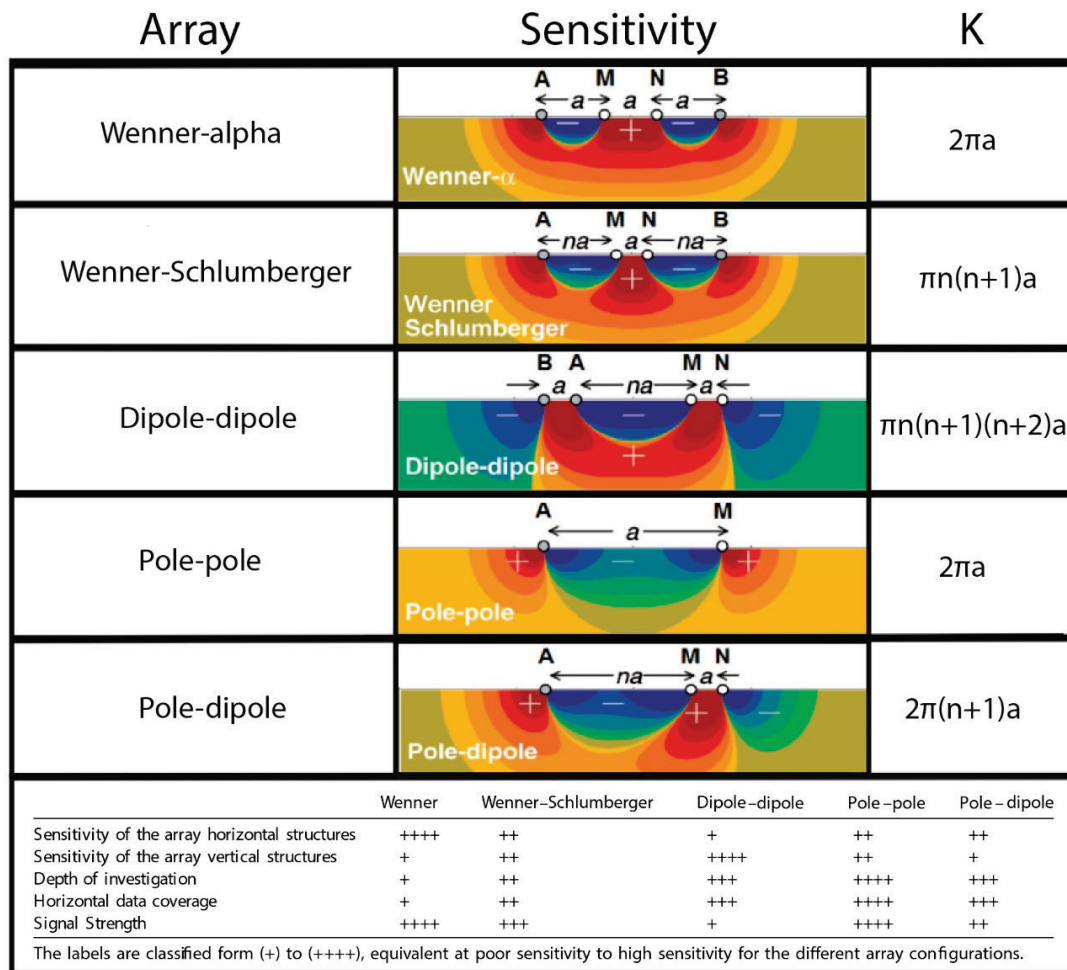


Figure 2-9 : Comparaison de six configurations d'acquisition ERT 2-D, ainsi que leurs caractéristiques théoriques, (++++ forte résolution, et (-) faible résolution, (modifiée d'après Dahlin and Zhou [2004] et Samouëlian et al. [2005]).

2.1.2.5 Inversion

Dans un milieu parfaitement homogène et isotrope, la résistivité électrique apparente s'assimile à la résistivité réelle. Toutefois, la nature du sous-sol est, par définition hétérogène. De ce fait, les résistivités apparentes ne traduisent pas directement les résistivités réelles ni les profondeurs des matériaux constituant le sous-sol. Par conséquent, les données mesurées doivent être inversées de manière à reconstituer la distribution réelle des résistivités électriques.

Préalablement, à l'inversion ERT, il est indispensable de construire un modèle, fournissant une représentation simplifiée du milieu. Ce modèle est réalisé en discrétisant l'espace en mailles, chacune associée à une valeur discrète de résistivité électrique.

L'inversion de résistivité électrique se déroule en deux étapes consécutives : le problème direct puis le problème inverse.

2.1.2.5.1 Problème direct

Le problème direct consiste à retrouver le champ de potentiel $U_{(x,y,z)}$ associé à une distribution de résistivité donnée. La distribution réelle de résistivité électrique $\mathbf{m}_{est}$ du milieu à étudier étant encore inconnue à ce stade, on utilise une valeur moyenne des résistivités apparentes comme valeur initiale.

Connaissant ρ et I , l'équation de Poisson (2.1.14) se résout analytiquement dans le cas d'un milieu simple, mais nécessite l'utilisation de méthodes numériques telles que les différences finies [Dey and Morrison, 1979; Vachiratietchai et al., 2010] ou les éléments finis [Ha et al., 2006; Ren and Tang, 2010] lorsque l'on considère un milieu plus complexe incluant une topographie.

L'équation de Poisson est résolue successivement pour chaque quadripôle de mesure. L'utilisation de la loi d'Ohm permet d'obtenir un vecteur comportant l'ensemble des résistivités apparentes simulées $\mathbf{d}_{pred}$ (ou des résistances simulées), associées à $\mathbf{m}_{est}$.

2.1.2.5.2 Problème inverse

L'objectif du problème inverse est d'obtenir la distribution des résistivités réelles à partir des données observées. Il faut donc minimiser l'écart entre les résistivités apparentes simulées $\mathbf{d}_{pred}$ par le modèle et les résistivités apparentes mesurées $\mathbf{d}_{obs}$ afin de mettre à jour le modèle $\mathbf{m}_{est}$ et ainsi pouvoir démarrer une nouvelle itération.

Le but est de minimiser une fonction objectif (2.1.19) qui comprend trois termes :

- i. **Le terme de misfit** est un vecteur comprenant les différences entre les résistivités apparentes simulées et les résistivités apparentes mesurées : $\mathbf{d}_{obs} - \mathbf{d}_{pred}$. Le misfit est réduit par l'algorithme de Gauss-Newton selon la norme L1 ou L2. Le terme $\mathbf{d}_{obs} - \mathbf{d}_{pred}$ est pondéré par la matrice diagonale de covariance $\mathbf{W}_d$ comprenant les informations relatives aux écarts-types des mesures.
- ii. **Le terme de régularisation** inclut le modèle de résistivité électrique $\mathbf{m}_{est}$ et la matrice de régularisation $\mathbf{W}_m$ assurant que deux éléments adjacents gardent des conductivités proches. Cette matrice permet ainsi de pallier à la sous-détermination du problème inverse.
- iii. **β le paramètre de régularisation** (trade-off) détermine le poids donné entre le terme de misfit et celui de régularisation. Il est réduit au cours des itérations afin de minimiser la fonction objectif Φ .

La formulation de la fonction objectif utilisée pour résoudre le problème inverse est ainsi la suivante :

$$\Phi = \Phi_d(\mathbf{u}_d) + \beta \Phi_m(\mathbf{u}_m) \quad , \quad (2.1.19)$$

avec $\mathbf{u}_d$ et $\mathbf{u}_m$ donnés par :

$$\mathbf{u}_d = \mathbf{W}_d(\mathbf{d}_{obs} - \mathbf{d}_{pred}) \quad , \quad (2.1.20)$$

$$\mathbf{u}_m = \mathbf{W}_m(\mathbf{m}_{est}) \quad , \quad (2.1.21)$$

et Φ_d et Φ_m les normes L-1 ou L-2 appliquées respectivement sur la matrice de covariance et la matrice de régularisation.

2.1.2.6 Non-unicité et critère d'arrêt

Le problème inverse en ERT est dit sous-déterminé du fait de la faible densité de mesures devant le grand nombre d'inconnues [Loke and Barker, 1995; Tarantola, 2005]. A la différence des méthodes stochastiques, l'inversion ERT ne met à jour qu'un seul modèle de résistivité. Toutefois, le problème inverse n'est pas unique, c'est-à-dire que plusieurs solutions peuvent satisfaire au même jeu de données.

Un critère d'arrêt est utilisé pour terminer le processus d'inversion. Le plus couramment employé est le χ^2 défini par :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{d_{pred,i} - d_{obs,i}}{\sigma_i} \right)^2, \quad (2.1.22)$$

avec σ_i l'écart type de la $i^{ème}$ mesure et N le nombre total de mesures. D'après Johnson et al. [2010] lorsque la valeur du χ^2 atteint 1, l'inversion a convergé et peut être considérée comme terminée.

Cependant, lorsque la qualité des données n'est pas connue, ou présente un bruit important, la convergence n'atteint pas toujours cette valeur. Dans ce cas, d'autres stratégies d'arrêt sont utilisées, par exemple en définissant des valeurs cibles de la fonction objective Φ à atteindre [e.g. Günther, 2004], ou des validations croisées entre des jeux de données [e.g. Rosas-Carbajal et al., 2016].

2.1.2.7 Limite de sensibilité de l'ERT

Dans le cas où le milieu est traversé par un large corps très conducteur en proche surface ($> 0.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), la circulation du courant électrique sera préférentiellement dirigée dans ce niveau. Dans de telles configurations, il est difficile d'imager les structures sous-jacentes. Ce problème peut être résolu en écartant le dispositif d'injection de cette zone conductrice, et ainsi permettre une circulation plus profonde du courant.

En revanche, dans le cas où un objet résistif étroit recoupe ce niveau conducteur, il devient très compliqué, voire impossible à imager, même en rétrécissant l'espacement inter-électrodes.

Des cas synthétiques d'ERT peuvent alors être mis en place, afin de regarder la sensibilité du modèle vis-à-vis d'une structure connue [e.g. Dahlin and Zhou, 2004] et ainsi donner plus de poids à l'interprétation du modèle de résistivité électrique obtenu (voir également Chapitre 5

Figure 5-10).

2.1.2.1 Codes d'inversion

Il existe de nombreux codes d'inversion en ERT. Le plus répandu est RES2DINV [Loke and Barker, 1996] et son équivalent 3-D RES3DINV [Loke, 2002]. Toutefois, des codes plus adaptés aux problèmes 3-D ont été développés, tels que BERT [Günther et al., 2006] ou E4D [Johnson et al., 2010]. Ce dernier a été utilisé dans le cadre de cette thèse (Chapitre 4).

2.1.3 Le Potentiel Spontané

La méthode du potentiel spontané (PS) correspond à la mesure passive, à la surface du sol, de la distribution du potentiel électrique naturellement présent dans le milieu.

2.1.3.1 Historique

La polarisation spontanée a été utilisée pour la première fois au XIX^{ème} siècle par *Fox* [1830] dans un dessein de prospection minière. Dans un premier temps, cette méthode se révèle efficace pour localiser des gisements métallifères comportant de fortes anomalies de potentiel électrique (plusieurs centaines de mV). Cependant, en raison d'un bruit instrumental, cette approche reste alors relativement qualitative. En 1880, des électrodes non polarisables font leur apparition [*Barus*, 1884], ce qui augmentera considérablement la qualité et la précision des mesures [*Rust*, 1938]. L'utilisation de la PS s'est toutefois véritablement répandue commercialement au début du XX^{ème} siècle, grâce aux travaux de *Conrad Schlumberger* [*Schlumberger*, 1920]. Elle s'est ensuite ouverte au domaine de l'Hydrogéologie à partir des années 1960, puis progressivement à la Volcanologie en 1970 [*Zohdy et al.*, 1973; *Zablocki*, 1976; *Corwin and Hoover*, 1979]. Dans ce secteur, l'intérêt de la méthode PS est double :

- i. Imager les zones de circulation préférentielle de fluides au sein des systèmes hydrothermaux [e.g. *Finizola et al.*, 2004; *Revil et al.*, 2004; *Aizawa et al.*, 2005; *Byrdina et al.*, 2014].
- ii. Surveiller l'évolution des signaux enregistrés dans le but de repérer, à terme, d'éventuels précurseurs d'éruptions [e.g. *Zlotnicki et al.*, 2003; *Kuwano et al.*, 2015].

2.1.3.2 Origine et sources usuelles

Les signaux de PS sont associés à des phénomènes de polarisation de charges électriques issues du milieu poreux. Ces derniers sont responsables des différences de potentiels mesurés en surface. Quatre sources usuellement rencontrées dans le sous-sol sont présentées ci-dessous.

1) Le Potentiel d'oxydoréduction. Les électrons sont les porteurs de charge, et mis en circulation sous l'effet d'un gradient de potentiel redox. Ce potentiel est assimilé au principe des géo-batteries dans lesquelles un corps conducteur (métallique, biofilm ou bactérien) relie une zone réductrice à une zone oxydée [e.g. *Timm and Möller*, 2001]. Les anomalies sont le plus souvent de signe négatif et peuvent atteindre plusieurs centaines de mV (par rapport à une référence non perturbée) dans certains contextes de panache de pollution des sols liés à des dépôts organiques [e.g. *Naudet et al.*, 2003] (Figure 2-10a).

2) Le Potentiel d'électro-diffusion (ou membranaire). Les porteurs de charge sont des ions, se déplaçant sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux faces d'une membrane poreuse. Les cations et les anions n'ont pas la même mobilité. Leurs diffusions respectives engendrent un déséquilibre de charges électriques, i.e. une densité nette de courant [*Revil et al.*, 1996; *Leroy and Revil*, 2004]. Ce phénomène est généralement de faible amplitude sur le signal PS, et concerne principalement les argiles, compte-tenu de la petitesse de leurs pores et de leurs fortes charges de surface (Figure 2-10b et c).

3) Potentiel électrothermique. Les porteurs de charge sont des ions, mobilisés sous l'effet d'un gradient thermique. Les charges électriques se séparent en raison d'un différentiel de diffusion thermique entre les donneurs d'ions de la matrice et les ions résultants du fluide. De ce fait, les lignes de gradient du potentiel suivent les anomalies de température (Figure 2-11). En contexte géothermal, ce phénomène est notable puisque les forts gradients thermiques induisent des coefficients de couplage électrothermique de l'ordre de $+ 0.1$ à $+ 0.5 \text{ mV} \cdot \text{C}^{-1}$ [Corwin and Hoover, 1979].

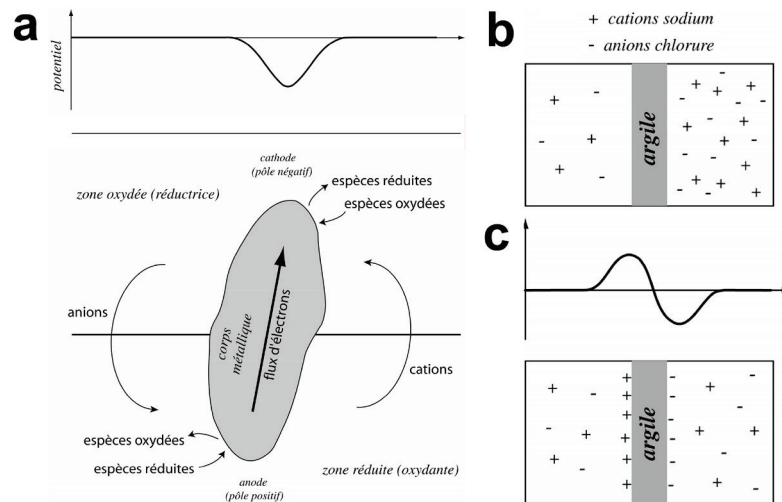


Figure 2-10 : (a) Modèle de la géo-batterie explicitant le potentiel d'oxydo-réduction (d'après Mainault [2004]). (b) Exemple d'un potentiel membranaire établi dans le cas d'argiles ; à l'instant initial, un différentiel de concentration existe de part et d'autre de la membrane argileuse (d'après Mainault [2004]). (c) Lors de la diffusion à travers la paroi argileuse, les anions (de même signe que la charge de surface des minéraux argileux) restent piégés, créant un déséquilibre de charge des deux côtés du minéral, ce qui engendre une anomalie de potentiel.

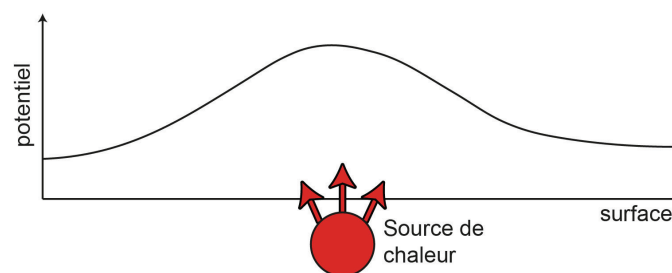


Figure 2-11 : Exemple d'un potentiel électrothermique enregistré à l'aplomb d'une source de chaleur (schéma adapté de Corwin and Hoover [1979]).

4) Potentiel d'électrofiltration (streaming potential). Les porteurs de charge sont des ions percolant sous l'effet d'un gradient de pression. Le champ électrique produit trouve son origine à l'interface entre le minéral de la roche et l'espace poral ; il s'explique avec le modèle de la double couche électrique (Figure 2-2). Les ions de l'électrolyte libre et les charges en excès de la couche diffuse sont entraînés dans la direction de l'écoulement, créant ainsi un courant I_e , dit de convection (Figure 2-12). Le déséquilibre de charge généré est compensé par un second courant de signe opposé I_c , dit de conduction. La différence de potentiel électrique mesurée aux extrémités de l'échantillon est ainsi appelée potentiel d'électrofiltration.

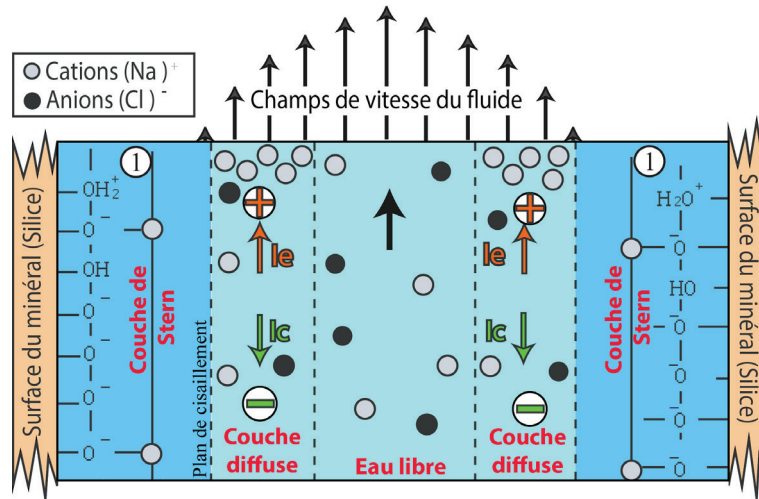


Figure 2-12: Formation du courant de convection I_e et du courant de conduction I_c au niveau de la double couche électrique lors d'un écoulement de fluide (schéma adapté de Revil et al. [2002]).

Un paramètre clé contrôlant ce phénomène est le potentiel ζ (zêta, exprimé en V). Il définit le potentiel électrostatique au niveau du plan de cisaillement, c'est-à-dire la limite entre les ions mobiles et immobiles (Figure 2-2). La relation d'Helmholtz-Smoluchowski permet de relier le potentiel d'électrofiltration au gradient de pression :

$$\frac{\delta U}{\delta p} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\mu \sigma_w} = C_{HS} \quad , \quad (2.1.23)$$

avec ε_r la constante diélectrique relative du fluide (sans dimension), ε_0 la permittivité électrique du vide, δp la différence de pression (Pa) et C_{HS} (pour Helmholtz- Smoluchowski) le coefficient de couplage électrocinétique ($V \cdot Pa^{-1}$).

Le phénomène d'électrofiltration résulte de la contribution des deux courants I_e et I_c , et s'exprime par la relation suivante :

$$\mathbf{J} = \underbrace{-\sigma \nabla U}_{I_c} - \underbrace{L(\nabla p - \rho_f g)}_{I_e} \quad , \quad (2.1.24)$$

avec, L le paramètre de couplage électrocinétique ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$) et ρ_f la masse volumique du fluide ($kg \cdot m^{-3}$). C_{HS} et L sont liés par la formule : $C_{HS} = \left(\frac{\delta U}{\delta p} \right)_{j=0} = -\frac{L}{\sigma_w}$

En zone volcanique, le potentiel d'électrofiltration est le principal facteur responsable des anomalies de PS positives à fortes amplitudes, de plusieurs dizaines à quelques centaines de mV [e.g. Zlotnicki et al., 1998; Ishido, 2004; Finizola et al., 2009; Villasante-Marcos et al., 2014]. Toutefois, le signe de l'anomalie PS est lié au potentiel ζ . Ce dernier est fonction de nombreux paramètres : la perméabilité, σ_w ; σ_s , S_w , la température et le pH de l'électrolyte. Revil and Pezard [1998] ont en effet mis en évidence, avec des mesures en laboratoire, que le signe du potentiel ζ s'inverse pour des valeurs de pH de sols typiquement en dessous de 3-4 (Figure 2-13). Dans de telles conditions, les anomalies PS associées au potentiel électrocinétique sont de signe opposé (i.e. négatives). L'interprétation classique des signaux de PS sur les édifices volcaniques est présentée dans la Chapitre 4, section 8.1.

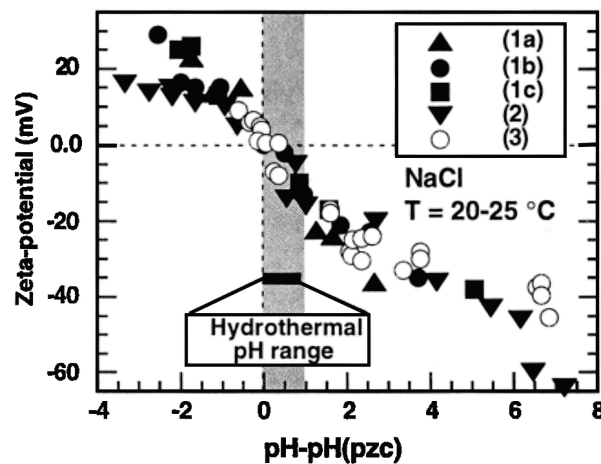


Figure 2-13 : Potentiel ζ des argiles en fonction du pH pour différents électrolytes NaCl d'après Revil and Pezard [1998]. Le pH(pzc) correspond au pH des aluminosilicates amorphes égal à 5.1.

2.1.3.3 Autres sources

Il existe d'autres sources naturelles ou anthropiques entraînant une polarisation du milieu poreux. Il est rare qu'elles constituent un objet d'étude, et de ce fait, sont souvent considérées comme du bruit.

1) Les sources anthropiques

- Les infrastructures enterrées (canalisation, béton armé, piézomètre etc...), sont caractérisées par des signaux d'oxydoréduction avec des anomalies pouvant atteindre quelques centaines de mV avec souvent une couverture spatiale relativement restreinte. [Corwin and Hoover, 1979].

- Les infrastructures du réseau électrique produisent des courants associés à la fréquence de distribution (~50 Hz en France).

2) Les sources climatiques et magnétotelluriques

- La mesure PS est sensible aux variations spatiales et temporelles liées au passage de nuages orageux [Revil and Jardani, 2013]. En effet, l'accumulation de charges négatives à la base de certains nuages (e.g. cumulonimbus) occasionne l'apparition de charges électriques de signe opposé dans le sous-sol.

- Les variations du champ magnétique terrestre ainsi que les phénomènes d'ionisation de la haute atmosphère liés aux vents solaires produisent des ondes électromagnétiques. Ces dernières induisent un courant électrique basse fréquence (i.e. les courants telluriques) en pénétrant dans le sous-sol [e.g. Pirjola, 2005; Pulkkinen and Engels, 2005]. Les amplitudes de ces anomalies sont de quelques mV à quelques dizaines de mV par kilomètre.

Afin de limiter les effets de ces sources externes, la mesure PS s'effectue habituellement sur des distances sub-kilométriques. Toutefois, lorsque les sources d'induction sont identifiées, et correspondent aux mêmes gammes de fréquences que le signal recherché, il est possible de filtrer les mesures avec par exemple des filtres passe-bande [e.g. Kuwano et al., 2015].

3) Les sources bioélectriques

L'activité biologique en proche surface engendre un transfert d'éléments chimiques responsable de signaux de PS de quelques mV [e.g. *Pozdnyakov*, 2013]. Ces sources sont principalement formées par la circulation et l'adsorption hydrique ainsi que les sécrétions des réseaux racinaires. Afin de prévenir les effets de ces sources, il est conseillé d'enlever les parties herbacées superficielles et de travailler à distance de réseaux racinaires.

2.1.3.4 Matériel et mise en place des mesures

La méthode PS est relativement simple à mettre en place ; elle nécessite un voltmètre à haute impédance d'entrée (10-100 M Ω), une paire d'électrodes non polarisées (Figure 2-14a) et un câble de liaison de préférence blindé. La mesure peut s'effectuer selon deux protocoles : i) la technique « base-fixe » qui consiste à déplacer une électrode à la fois en gardant la base fixe, et ii) la technique de gradient, où le dipôle est décalé d'un pas constant.

Certains profils sont disposés en boucle de manière à retourner au point d'origine (Figure 2-14b et c) et ainsi éviter l'accumulation des erreurs. Au niveau de chaque boucle, la somme algébrique des différences de potentiel doit tendre vers zéro (loi de Kirchhoff). C'est rarement le cas en pratique, par conséquent une correction est appliquée en répartissant l'erreur sur chacune des mesures [*Naudet*, 2004]. Lorsque plusieurs profils sont réalisés, toutes les valeurs de potentiel doivent être définies par rapport à une seule et même référence. Pour cela, une remise à niveau du potentiel est faite à partir des référentiels relatifs (Figure 2-14 d et e).

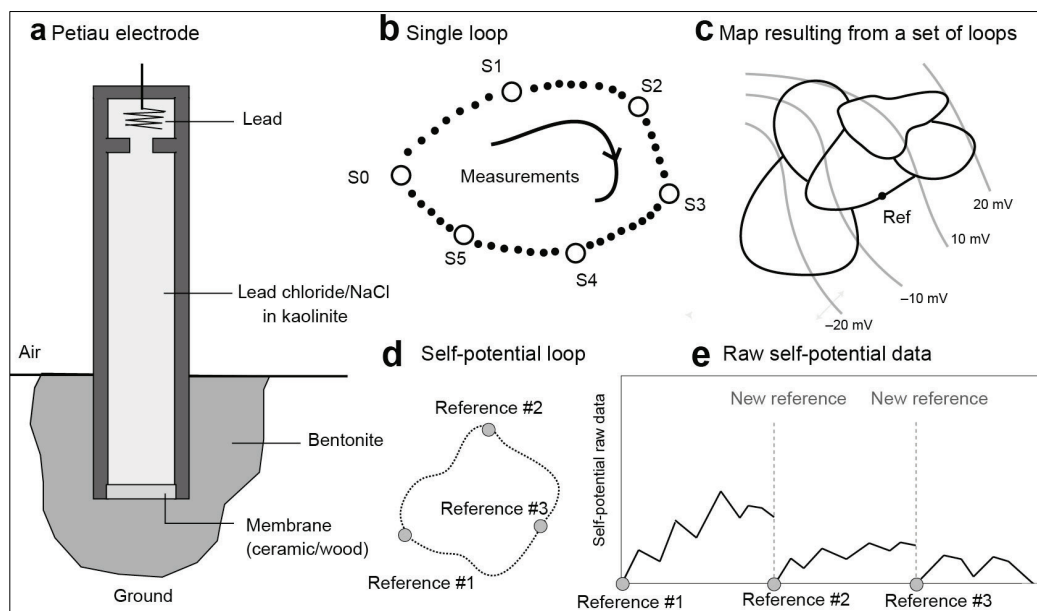


Figure 2-14 : (a) schéma d'une électrode non-polarisable Petiau Pb-PbCl₂ [Petiau, 2000]. Dispositif de mesure avec (b) une boucle simple et (c) plusieurs boucles. (d) et (e) présentent les données brutes de 3 profils de PS avant un recalibrage sur la référence #1 (d'après Revil and Jardani [2013]).

2.2 Méthodes électromagnétiques

2.2.1 Historique

La prospection électromagnétique (EM) est presque aussi ancienne que les méthodes DC même si initialement, la théorie relative à cette méthode restait moins bien comprise. La première méthode EM ayant comme finalité l'exploration des ressources géologiques est décrite en 1913 par K. Schilowsky, puis elle se démocratise progressivement dans les années 1920. À partir de 1930, les compagnies pétrolières emploient couramment les méthodes EM pour détecter de nombreux gisements métallifères. En parallèle, les quatre équations de Maxwell commencent à être utilisées afin de définir plus précisément les phénomènes inductifs dans le sous-sol [Keller, 1967]. Dans les années 1960, l'apparition des méthodes EM basses fréquences et à faible nombre d'induction ouvre le domaine à la prospection archéologique [Scollar *et al.*, 1990] puis à l'Hydrogéologie et aux Sciences du Sol vers la fin 1970 [Doolittle and Brevik, 2014].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué une prospection superficielle du cratère de la Solfatara avec l'appareil EM-31, appartenant aux méthodes fréquentielles de type Slingram. Afin de comprendre le fonctionnement de cette méthode, la théorie de l'électromagnétisme sera d'abord présentée, avant d'aborder les particularités de la méthode Slingram.

2.2.2 Équations de Maxwell

Les quatre équations de Maxwell sont les lois fondamentales de la physique régissant le comportement et les interactions entre charges électriques, courants électriques, champs électriques et champs magnétiques. En considérant un point dans un milieu linéaire, homogène et isotrope, les équations se formulent de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \text{i. Équation de Maxwell-Gauss :} \quad & \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\sigma}{\epsilon_0}, & (2.2.1) \\ \text{ou :} \quad & \nabla \cdot \mathbf{D} = \sigma, & \text{avec } \mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ii. Équation de Maxwell-Thomson :} \quad & \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, & (2.2.2) \\ \text{ou :} \quad & \nabla \cdot \mathbf{H} = 0, & \text{avec } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{iii. Équation de Maxwell-Faraday :} \quad & \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & (2.2.3) \\ \text{ou :} \quad & \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{iv. Équation de Maxwell-Ampère :} \quad & \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right), & (2.2.4) \\ \text{ou :} \quad & \nabla \times \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, & \text{avec } \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}. \end{aligned}$$

avec $\mathbf{D}$ le courant de déplacement électrique ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$), $\mathbf{B}$ l'induction magnétique (T), $\mathbf{H}$ le champ magnétique ($\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$), μ_0 la perméabilité magnétique du vide ($\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$).

Pour les basses fréquences ($f < 10^5$ Hz), les courants de déplacement du champ électromagnétique sont négligeables devant les courants de conduction : $\epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \ll \sigma \mathbf{E}$.

De ce fait, l'équation de Maxwell-Ampère se réduit à : $\nabla \times \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E}$. Ainsi, cette approximation permet d'obtenir les équations de diffusion suivantes :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \sigma \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0, \quad (2.2.5)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} - \sigma \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = 0. \quad (2.2.6)$$

En passant dans le domaine fréquentiel, ces équations se formulent ainsi :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - i\omega \mu_0 \sigma \mathbf{E} = 0, \quad (2.2.7)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} - i\omega \mu_0 \sigma \mathbf{H} = 0. \quad (2.2.8)$$

avec $k^2 = -i\omega \mu_0 \sigma$, k étant le nombre d'onde (sans dimension) correspondant au nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur et ω la vitesse angulaire ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$) égale à $2\pi f$, avec f la fréquence de l'onde (Hz). La solution de ces équations est présentée dans *Nabighian* [1988].

En basse fréquence, les courants induits par le champ électromagnétique ont tendance à se concentrer au voisinage de la surface, limitant la profondeur d'investigation. Ce phénomène porte le nom d'effet de peau et se caractérise par la profondeur P (m) de pénétration :

$$P = \sqrt{\frac{2}{\sigma \mu_0 \omega}} \approx 500 \sqrt{\frac{\sigma}{f}}. \quad (2.2.9)$$

2.2.3 Méthodes Slingram

Les méthodes Slingram (terme Suédois) appartiennent aux méthodes électromagnétiques actives, c'est-à-dire utilisant un champ magnétique provenant d'une source artificielle. La circulation d'un courant alternatif à l'intérieur d'une bobine émettrice (Tx) crée un champ magnétique primaire H_p , perpendiculairement au plan de la bobine. Lorsque ce champ pénètre dans le sol, il génère des courants électriques dit de Foucault, dont l'intensité est fonction de la conduction électrique du matériau traversé. Ce courant induit à son tour un champ magnétique secondaire H_s , déphasé de 90° par rapport au champ primaire et est mesuré par une bobine réceptrice (Rx) (Figure 2-15).

La réponse du sous-sol s'exprime, en un point donné, par le rapport entre la composante verticale du champ secondaire et le champ primaire (H_s/H_p), ce qui permet d'obtenir un résultat indépendant du moment magnétique. En présence d'un faible nombre d'induction N (sans dimension) le rapport H_s/H_p des appareils EM-31 et EM-34 est le suivant :

$$\frac{H_s}{H_p} \approx \frac{i\omega \mu_0 \sigma s^2}{4}, \quad (2.2.10)$$

avec s l'espacement (en m) entre Tx et Rx. Le nombre d'induction N caractérise l'importance de l'induction dans le milieu. Il est défini par le rapport entre l'espacement s et par la profondeur de peau P . Une induction faible correspond à une valeur de $N \ll 1$.

Les appareils de type Slingram mesurent ainsi la réponse en phase (partie réelle) du champ magnétique secondaire qui est proportionnelle à la susceptibilité magnétique apparente, et la composante en quadrature (partie imaginaire), relative à la conductivité électrique apparente. Les appareils Slingram ont l'avantage d'être libres de tout contact avec le sol. Ils sont ainsi très mobiles, et permettent d'avoir un haut rendement de mesure.

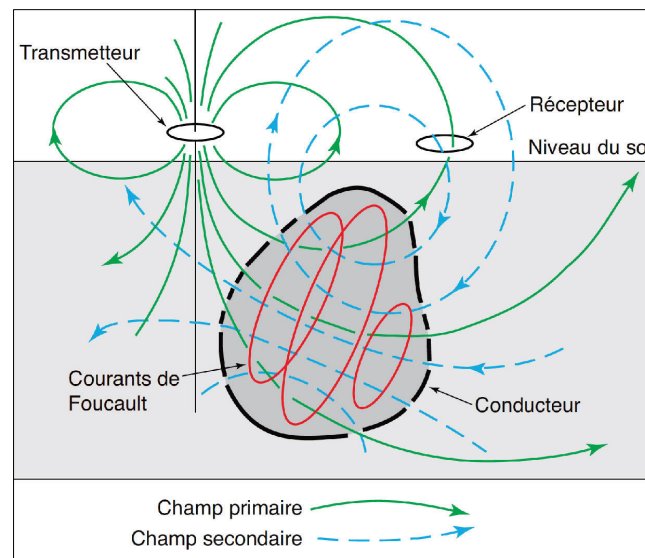


Figure 2-15 : Principe d'induction en prospection électromagnétique.

2.2.4 Caractéristiques de l'EM-31 et mise en place des mesures

L'outil EM-31 (Geonics EM 31-MK2) fonctionne avec deux bobines distantes de 3.66 m. La bobine Tx émet un signal à une fréquence de 9.8 kHz [McNeill, 1980]. La profondeur d'investigation varie selon l'orientation des bobines. Dans le cas de bobines verticales coplanaires par rapport au sol (VCP), la profondeur sondée atteint 5.5 m tandis qu'en position horizontale (HCP), elle est de 3.5 m.

En pratique, l'appareil est associé à un GPS RTK relié à un ordinateur de terrain. Les mesures (conductivité apparente et position) s'effectuent ainsi automatiquement à une fréquence d'échantillonnage définie par l'utilisateur. L'acquisition doit être réalisée à distance d'éléments métalliques perturbant le signal (e.g. réseau électrique, canalisation, barrière, ...).

2.3 Localisation de sources acoustiques par la méthode du Matched Field Processing

En Volcanologie, la localisation d'événements sismiques nécessite classiquement l'identification, puis le pointage des différentes arrivées d'ondes. Cependant, lorsque les premières arrivées ne sont pas formellement distinguables (e.g. à cause de l'atténuation des ondes dans le milieu ou de traces sismiques superposées) ou qu'il s'agit d'un signal permanent comme un trémor*, il est parfois difficile, voire impossible, de localiser les événements par un pointage. Afin de contourner ce problème, des méthodes spécifiques ont été développées. Elles consistent classiquement à appliquer des « retards » sur les signaux observés par un réseau de capteurs afin de faire correspondre un front d'onde modélisé avec celui enregistré et ainsi, pouvoir repositionner une source.

L'une de ces techniques, appelée le Matched Field Processing (MFP), a été appliquée dans cette thèse sur le secteur fumerolien de la Solfatara (Chapitre 5).

2.3.1 Historique

La localisation de sources acoustiques s'est développée en concomitance avec l'essor des communications sous-marines, après la seconde guerre mondiale [Tolstoy and Clay, 1966; Chen et al., 2002]. En effet, les ondes électromagnétiques utilisées par les télécommunications ne pénètrent pas au travers de larges étendues d'eau [Tolstoy and Clay, 1966]. De ce fait, les ondes acoustiques constituent l'unique moyen de transmettre ou de recueillir des informations à distance dans ce milieu.

Bucker [1976] est le premier à avoir introduit la méthode du MFP, qui est en fait une généralisation en 3-D de l'analyse en réseau communément nommée le beamforming. Le MFP s'attache à détecter et localiser un ensemble de sources acoustiques incohérentes, provenant d'une même zone. Son usage s'est aujourd'hui diversifié avec, par exemple, des études de caractérisation des fonds marins [Siderius et al., 2010], le suivi de mammifères [Thode et al., 2000] ou encore la localisation de sismicité induite par la fracturation hydraulique [Corciulo et al., 2012].

Depuis une dizaine d'années, cette méthode a trouvé un champ d'application dans des systèmes hydrothermaux [Gouédard et al., 2008; Legaz, 2009; Vandemeulebrouck et al., 2010; Cros et al., 2011; Vandemeulebrouck et al., 2013]. En effet, au sein des systèmes hydrothermaux, de nombreux signaux acoustiques superficiels résultent de la cavitation de bulles ou de l'ébullition d'un aquifère.

2.3.2 Principe général

La méthode du MFP consiste à rechercher la position d'une source acoustique en utilisant le déphasage enregistré au travers d'un réseau de capteurs lors de sa propagation. Elle se décompose en quatre étapes :

- 1) Discrétiser spatialement la zone d'étude en N éléments.

- 2) Considérer chaque élément de la grille comme une source impulsionnelle et calculer successivement la réponse du front d'onde simulé sur le réseau de capteurs.
- 3) Corréler la réponse du champ d'onde théorique avec les signaux réellement enregistrés.
- 4) Représenter spatialement la valeur de cette corrélation sur chaque élément de la grille.

Le MFP est adapté au champ proche, lorsque les ondes ne sont pas planes. Cette méthode nécessite cependant une bonne cohérence spatiale entre les signaux ; de ce fait l'acquisition s'effectue sur des réseaux denses et n'excède jamais quelques heures. Par ailleurs, le rapport signal-bruit est amélioré en travaillant sur de petites fenêtres temporelles. De cette manière, un ensemble d'événements est détecté, en faisant l'hypothèse que sur la fenêtre considérée, ils proviennent de la même zone.

2.3.3 Méthodologie du Matched Field Processing

Le MFP s'opère dans le domaine fréquentiel ; la première étape consiste ainsi à effectuer une transformation de Fourier du signal au niveau de chaque récepteur sur plusieurs fenêtres :

$$d = [d_f^1, d_f^2, \dots, d_f^{N_r}] \quad , \quad (2.3.1)$$

avec d le signal acoustique enregistré à la fréquence f , pour chaque récepteur du réseau (de 1 à N_r). La matrice des densités spectrales croisées appelée CSDM (Cross-Spectral Density Matrix) est ensuite calculée :

$$K(f) = E[d_i(f) \cdot d_j(f)^\dagger] \quad , \quad (2.3.2)$$

où E est l'espérance mathématique et $\dagger$ l'opérateur de transposée conjuguée complexe. Cette matrice de taille $N_r \times N_r$ représente la corrélation entre les champs enregistrés à chaque capteur pour chaque fréquence f . Ainsi, elle contient tous les auto-spectres et les inter-spectres, c'est-à-dire toutes les relations entre les enregistrements.

Le champ d'onde théorique (i.e. le vecteur replica noté d_m) se calcule en considérant des ondes sphériques se propageant dans un milieu à la vitesse c . (n.b. en champ proche la séparation des ondes n'est pas réalisée). Dans un milieu homogène et isotrope, l'expression du replica d_m pour une source théorique a_s de fréquence f à une distance a_i de chaque capteur i du réseau s'écrit alors :

$$d_{m_i}(f, a_i) = \frac{1}{4\pi a_i} \cdot \exp\left(\frac{-2\pi i f a_i}{c}\right) \quad . \quad (2.3.3)$$

Le replica est calculé pour toutes les positions potentielles de la source a_s sur une grille de recherche. Afin de déterminer la probabilité de présence de cette source sur chaque élément de la grille, une corrélation est effectuée entre le replica d_m et les données réelles (Figure 2-16). Cette opération de comparaison entre les deux champs d'onde (simulés et enregistrés) s'appelle le beamformer. Il existe plusieurs méthodes de beamformer ; le choix d'utilisation dépend notamment de la qualité des données, du modèle de vitesse, de la cohérence spatiale entre les signaux ou encore de la résolution de la source.

2.3.3.1 Le Bartlett

Le beamformer linéaire Bartlett est calculé en faisant la pondération des données, d , par le replica d_m , sur tous les N_r éléments du réseau i :

$$B_{Bartlett}(a_s) = \left| \sum_{i=1}^{N_r} d_{m_i}^\dagger(a_s) d_i \right|^2, \quad (2.3.4)$$

$$= \sum_{i,j=1}^{N_r} d_{m_i}^\dagger(a_s) d_{ij} d_{mj}(a_s). \quad (2.3.5)$$

En prenant en compte la matrice K des densités spectrales croisées et le replica d_m il est possible de réécrire l'équation (2.3.5) en sommant k_f fréquences :

$$B_{Bartlett}(a_s) = \frac{1}{k_f} \sum_{n=1}^{k_f} d_m^\dagger(a_s, f_n) K(f_n) d_m(a_s, f_n). \quad (2.3.6)$$

L'ensemble des coefficients obtenus forme une surface d'ambiguïté ou, en 3-D, un volume d'ambiguïté. Les valeurs les plus élevées représentent les occurrences les plus probables de la source a_s . (Figure 2-17). Théoriquement, lorsque les données et le réplica sont normalisés, la valeur maximale du $B_{Bartlett}$, égale à 1, se situe à la position de la source. Toutefois, lorsque la source n'est pas impulsionnelle en temps et/ou en espace, ou si le rapport signal-bruit est trop faible, il n'est pas toujours possible d'atteindre cette valeur. Dans ce cas, les variations relatives sont interprétées.

2.3.3.2 Le MVDR

Le Minimum Variance Distorsionless Response (MVDR) correspond à un beamformer non linéaire inspirée par les travaux de *Capon* [1969]. Dans cette approche, les coefficients de corrélation calculés décroissent plus rapidement que ceux du Bartlett en s'éloignant de la source, ce qui améliore généralement sa localisation. Pour cela, le replica est pondéré par l'amplitude du signal :

$$d_{m_{MVDR}} = \frac{K^{-1} d_m}{d_m^\dagger K^{-1} d_m}, \quad (2.3.7)$$

ainsi, le beamformer MVDR se formule :

$$B_{MVDR}(a_s) = \frac{1}{k_f} \sum_{n=1}^{k_f} d_{m_{MVDR}}^\dagger(a_s, f_n) K(f_n) d_{m_{MVDR}}(a_s, f_n), \quad (2.3.8)$$

$$= \frac{1}{k_f} \sum_{n=1}^{k_f} \frac{1}{d_m^\dagger(a_s, f_n) K^{-1}(f_n) d_m(a_s, f_n)}. \quad (2.3.9)$$

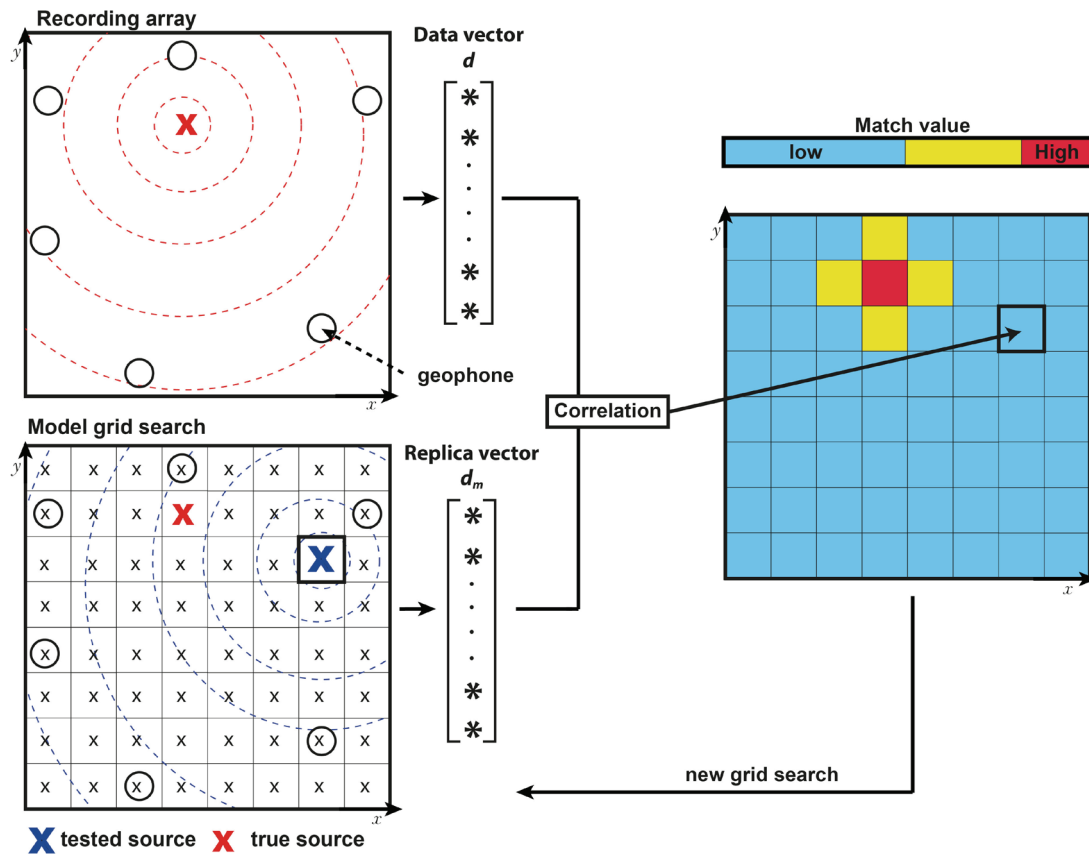


Figure 2-16 : Principe de localisation d'une source acoustique avec la méthode du MFP. Une source test x est appliquée successivement sur chaque élément de la grille de recherche. La réponse du front d'onde simulé (vecteur replica) sur le réseau de géophone (cercles noirs) est alors corrélée avec les signaux réellement enregistrés (vecteur d), ce qui permet d'obtenir une surface d'ambiguïté avec les occurrences les plus probables de la source (match value, couleur rouge).

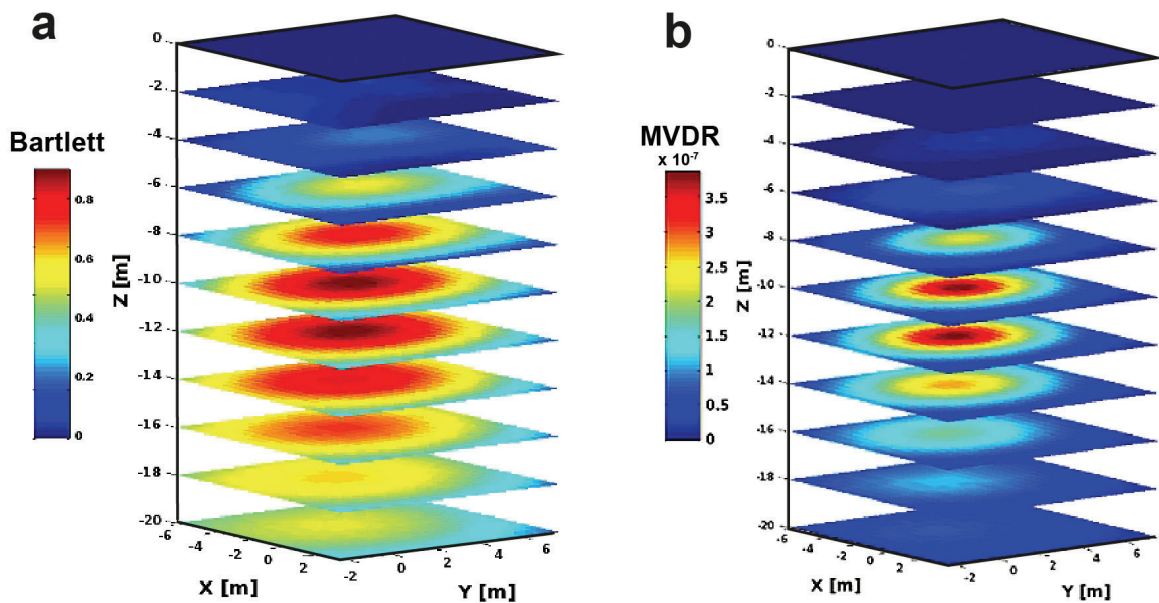


Figure 2-17 : Exemple de surfaces d'ambiguïtés calculées avec la méthode Bartlett (a) et MVDR (b). La résolution de la source est nettement améliorée avec le beamformer MVDR (d'après Cros et al. [2011]).

2.3.3.3 Matched Field Processing optimisé par gradient

La méthode du Matched Field Processing optimisé consiste à rechercher plus directement la valeur maximale de la surface d'ambiguïté sur la grille. Cette méthode d'optimisation, effectuée avec des gradients, s'applique au beamformer Bartlett ou MVDR. Son principal avantage est de ne pas calculer le champ d'onde théorique sur l'ensemble des éléments de la grille. De ce fait, le temps de calcul est amplement réduit, et autorise une analyse plus détaillée du contenu fréquentiel. Cette méthode a été employée à la Solfatara afin de localiser plus finement les fréquences associées aux sources acoustiques produites par les fumeroles (Figure 2-18, 5-2 et 5-8).

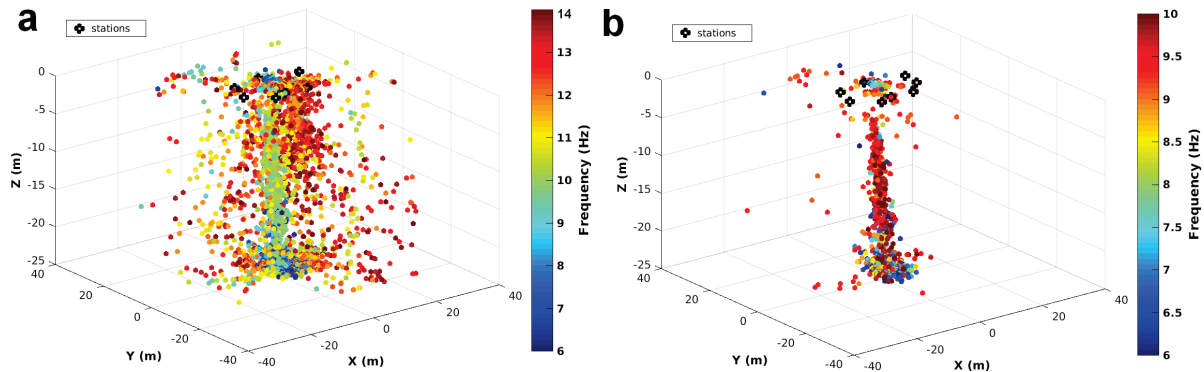


Figure 2-18 : Exemple de localisations acoustiques obtenues par la méthode du Matched Field Processing optimisé (Bartlett) à la Solfatara avec (a) l'ensemble des sources non filtrées et (b) les sources filtrées selon la fréquence 6-10 Hz et une distance à l'événement de la fumerole (voir Chapitre 5 et Figure 5-8).

2.3.3.4 Ambiguïté du modèle de vitesse

La localisation d'une source acoustique nécessite la connaissance préalable du modèle de vitesse du milieu (équation 2.3.3). Une mauvaise définition de ces vitesses accroît l'erreur faite sur la position de la source. En pratique, il n'est cependant pas toujours possible de connaître, ou de recueillir un modèle de vitesse. Dans ce cas, une approche alternative consiste à expérimenter plusieurs vitesses et conserver les résultats comprenant les plus hauts coefficients de corrélation.

A la Solfatara, cette méthode n'a pas été nécessaire puisque le modèle de vitesse a été obtenu par inversion de données sismiques (Figure 5-9).

2.4 Mesure du flux de CO₂ par la méthode de la chambre d'accumulation

La mesure du flux de CO₂ du sol est une technique initialement développée en Agronomie afin de caractériser la respiration des organismes vivants [Lundegardh, 1927; Kucera and Kirkham, 1971; Parkinson, 1981]. Elle s'est ouverte à la Volcanologie au cours des années 1970, dans un premier temps afin de localiser les zones de circulation préférentielle des gaz, et, dans un second temps, dans le but d'étudier les variations temporelles en lien avec l'accroissement de l'activité volcanique.

Plusieurs méthodes permettent de mesurer le flux de CO₂ : le gradient de concentration [Baubron *et al.*, 1990], les méthodes spectrophotométriques, telles que la concentration dynamique (Dynamic Concentration Method, DCM) [De Gregorio *et al.*, 2002; Camarda *et al.*, 2006], ou encore la chambre d'accumulation (Accumulation Chamber Method, ACM) [Norman *et al.*, 1992; Chiodini *et al.*, 1998; Notsu *et al.*, 2005], l'Eddy covariance [Werner *et al.*, 2000; Kramer *et al.*, 2002; Werner *et al.*, 2003] et le lidar (DIAL) [Fiorani *et al.*, 2009; Aiuppa *et al.*, 2015].

Au cours de cette thèse, l'ACM a été mise en place dans l'objectif de délimiter l'extension spatiale du panache hydrothermal de la Solfatara (Chapitre 4) et d'étudier les variations dynamiques du flux de CO₂ du sol (Chapitre 6).

2.4.1 Principe

Une chambre d'accumulation circulaire – d'une surface de 300 cm² comprenant un volume de 2000 cm³ – est apposée sur le sol, et le CO₂ émis s'accumule à l'intérieur. Dans cette chambre, un circuit fermé canalise continuellement une partie du gaz vers un spectrophotomètre infrarouge (IRGA, LI-COR LI 800 infrared CO₂ detector). Le CO₂ absorbe alors une partie d'un faisceau de longueur d'onde $\lambda=15 \mu\text{m}$. La loi de Beer-Lambert [Lambert, 1760; Beer, 1852] relie cette absorption à la concentration du CO₂ :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l C_m \quad , \quad (2.4.1)$$

avec A_{λ} l'absorbance (sans dimension), ε_{λ} le coefficient d'extinction molaire ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), l la longueur du trajet optique (cm) et C_m la concentration molaire ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Après avoir traversé le spectrophotomètre, le gaz retourne dans la chambre d'accumulation. La manipulation fournit une courbe d'accroissement de la concentration de CO₂ en fonction du temps. Cette augmentation est linéaire tant que le flux ne varie pas pendant la période d'enregistrement, classiquement d'une durée de 60 secondes. Ainsi, en déterminant le coefficient directeur de cette droite, et en utilisant la courbe de calibration de l'appareil, un flux moyen de CO₂ est calculé (en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) sur l'intervalle de temps considéré (Figure 2-19b).

L'appareillage mesure également la température et la pression atmosphérique afin de corriger la concentration du CO₂. Par ailleurs, un piège à humidité (perchlorate de magnésium) et un filtre sont placés entre la chambre et l'IRGA afin d'éviter les interférences lors de la mesure, principalement dues à la vapeur d'eau, pouvant endommager la cellule à infrarouge. Les écarts de mesure sont généralement inférieurs à 10 % [Chiodini *et al.*, 1996].

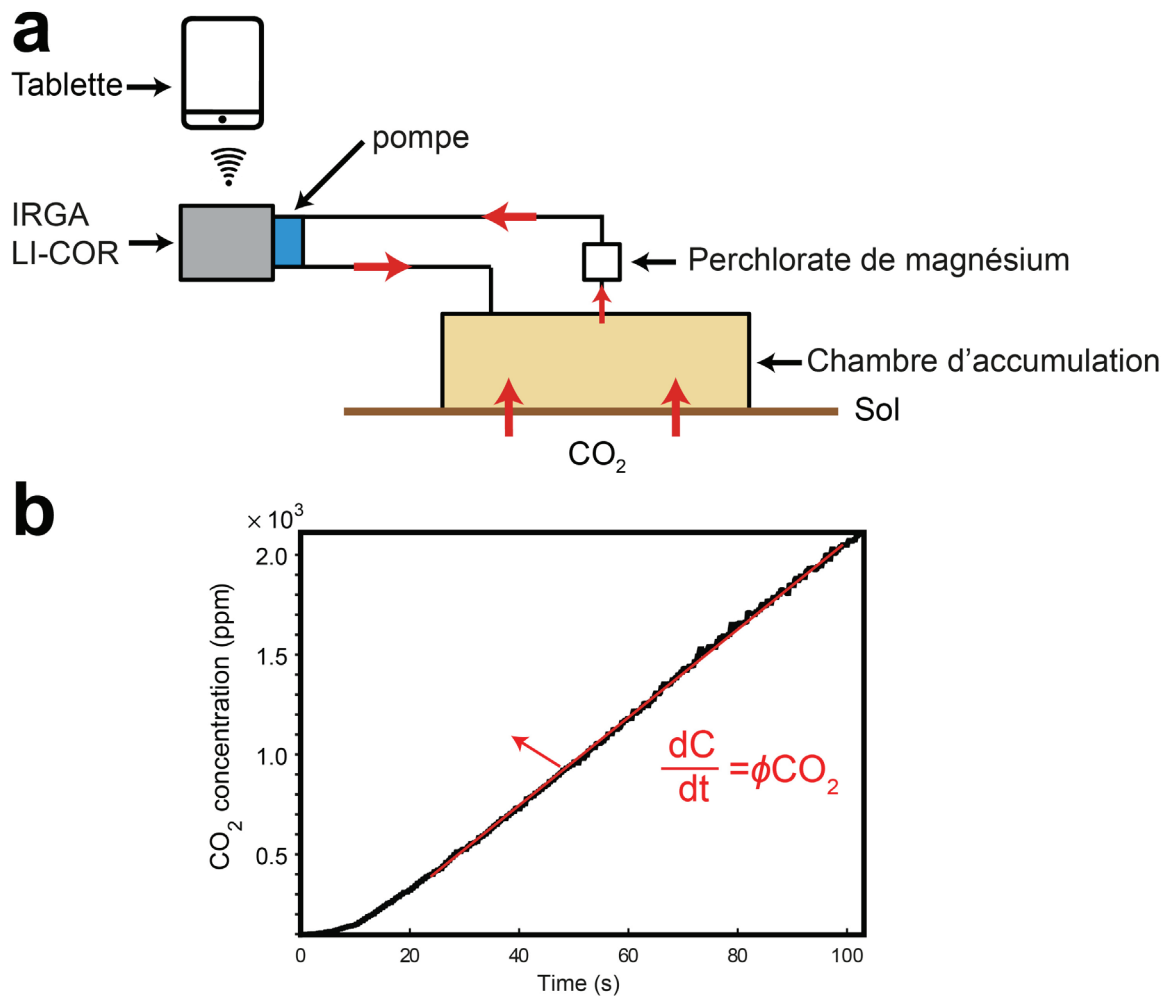


Figure 2-19 : (a) Schéma représentant le fonctionnement de la chambre d'accumulation utilisée afin de mesurer le flux de CO₂ du sol. (b) Evolution de la concentration en CO₂ au cours du temps (points noirs) et calcul du flux de CO₂ associé (directement proportionnel au coefficient directeur de la droite rouge).

2.4.2 Acquisition des mesures

Sur le terrain, il convient de disposer la chambre d'accumulation sur une surface plane. En effet, l'étanchéité de la chambre doit être optimale au regard de l'environnement afin d'éviter toute contamination atmosphérique.

L'accroissement de la concentration de CO₂ en fonction du temps est enregistré et visualisable sur une tablette connectée par Bluetooth à l'IRGA via l'application *GasDroide* [2012]. La courbe dC/dt est ensuite utilisée pour déterminer le coefficient directeur puis le flux de CO₂ du sol (Figure 2-19b).

2.5 Thermométrie du sol

La mesure de température apporte une image de l'extension latérale superficielle du système hydrothermal. Deux approches sont classiquement utilisées afin d'obtenir de telles cartes :

- i. **La mesure de la température du sol** se réalise avec une sonde thermique digitale comportant un thermocouple adapté à la gamme de température. Le protocole comporte trois étapes : premièrement un trou est réalisé dans le sol à l'aide d'une tige métallique. Ensuite, la sonde est ensuite introduite à une profondeur donnée (classiquement 15 ou 30 cm), puis le trou est comblé si nécessaire. Enfin, le relevé de température s'effectue une fois l'équilibre thermique atteint. Cette mesure est simple à mettre en place, mais chronophage pour effectuer une cartographie précise, de ce fait, un compromis entre précision et couverture spatiale est généralement nécessaire.
- ii. **L'imagerie thermique infrarouge** s'obtient avec une caméra thermique infrarouge (e.g. FLIR) embarquée sur un avion ou un drone. La carte de température permet une couverture totale du cratère (Figure 2-20) avec souvent une résolution supérieure à celles des mesures au sol.

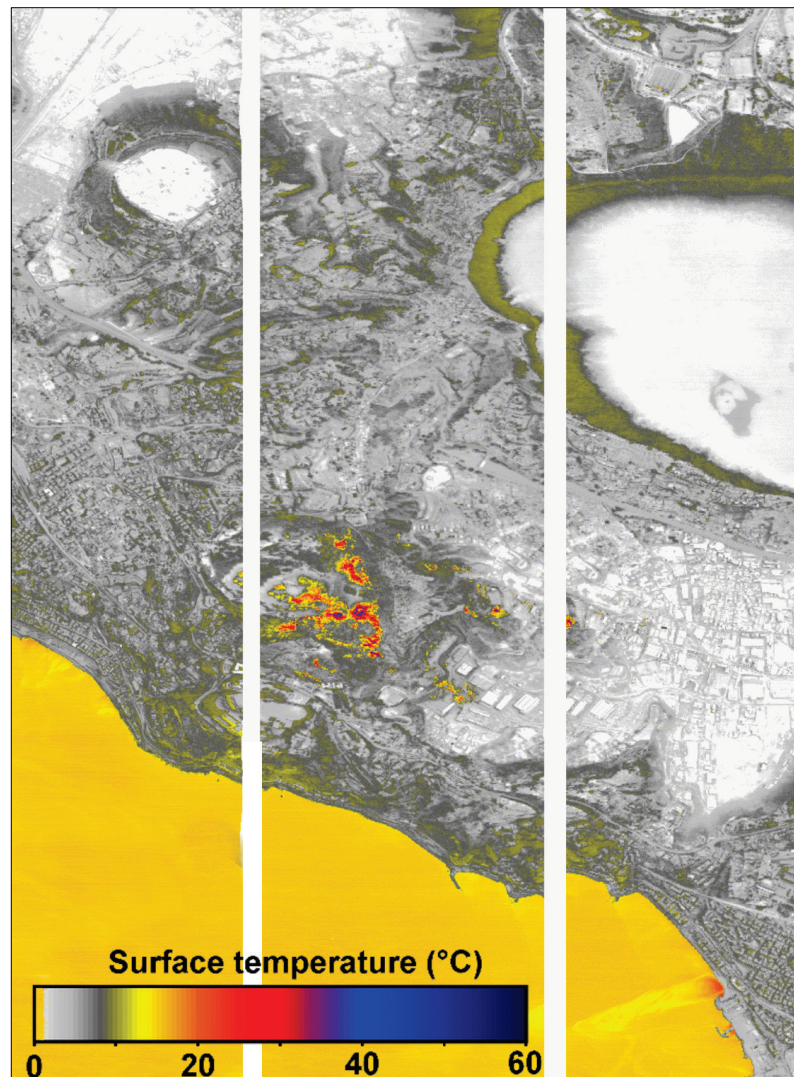


Figure 2-20 : Exemple d'images thermiques infrarouges acquises aux Champs Phlégréens par l'INGV (d'après Gresse et al. [2017b]).

2.6 Mesure du pH d'un sol

La mesure du pH a été initialement développée au début du XX^{ème} siècle puis progressivement utilisée en pédologie afin d'étudier les propriétés agronomiques du sol [Chesworth, 2008; Braudeau et al., 2016]. En milieu volcanique, la valeur du pH du sol est une information cruciale pour i) identifier certaines réactions chimiques et les processus d'altération associés et ii) interpréter correctement les propriétés de la double couche électrique (e.g. signe du coefficient de couplage électrocinétique).

Mesurer le pH d'un sol correspond en réalité à caractériser son acidité échangeable en utilisant une suspension de sol, c'est-à-dire la capacité du sol à transmettre des protons au fluide poral. Toutefois, la nature de cette suspension influence la concentration en H^+ résultante, de ce fait trois protocoles sont possibles selon l'objectif recherché :

Une suspension soit d'eau distillée [e.g. Carter and Gregorich, 2008], soit de KCl à 1 M [e.g. Peech, 1965; Thomas, 1982], soit de $CaCl_2$ à 0.01 M [e.g. Schofield and Taylor, 1955]. Ces deux dernières techniques sont plus couramment utilisées en Sciences du sol car elles reflètent une acidité échangeable plus élevée, provenant d'une solubilisation de cations dit « acides » (e.g. Al^{3+} Carter and Gregorich [2008]). Toutefois, dans le cadre de cette thèse, l'eau distillée a été utilisée pour effectuer les mesures *in situ*. Cette suspension ne permet pas nécessairement de solubiliser toute l'acidité échangeable, et par conséquent, donne une valeur maximale du pH ($pH_{eau} > pH_{KCl, CaCl_2}$) ce qui était *in fine*, l'objectif attendu.

En pratique, 10 g de sol (de la fraction inférieure à 2 mm) ont été mélangés à 50 ml d'eau distillée [Carter and Gregorich, 2008]. Après 30 minutes d'agitation par retournement, la solution est laissée au repos 1 heure. Enfin, le pH du surnageant est mesuré avec un pH-mètre préalablement calibré (2 points de calibration minimum).

2.7 Mesure du la CEC d'un sol

La CEC (Capacité d'Echange Cationique) correspond à la quantité de cations interchangeables adsorbables par un sol à un pH donné [Chesworth, 2008]. En effet, l'ensemble des ions de la couche de Stern forme des liaisons faibles (forces de Van Der Waals). Par conséquent, les cations adsorbés à la surface des grains sont échangeables avec ceux du milieu. D'après Leroy and Revil [2009], 90 % des cations concernés appartiennent à la couche de Stern.

La CEC a ainsi été définie afin de représenter la totalité des charges électriques de surface d'un sol. En géophysique, cette mesure est directement liée à la conduction de surface des minéraux [e.g. Revil et al., 2002; Revil et al., 2017b].

La méthode la plus répandue pour mesurer la CEC d'un sol est d'utiliser la très forte affinité des ions cobalt Co^{3+} avec les sites d'échanges ; une fois en solution, ils se substituent à tous les autres cations adsorbés à la surface du minéral. Le principe de cette méthode est alors de doser les cations Co^{3+} restant en solution une fois tous les échanges achevés.

Ce dosage s'effectue classiquement avec des appareils tels que des AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) ou ICP (Inductively Coupled Plasma). Récemment *Aran et al.* [2008] ont dosé ces ions avec un spectrophotomètre. Ce protocole, simple et peu onéreux a été employé dans cette thèse.

2.7.1 Protocole expérimental

Une solution de chlorure de cobaltihexamine (III) de concentration N_{Ch} (voir Tableau 2-1) est mise en contact avec un échantillon de sol. Les cations Co^{3+} en solution se substituent aux autres cations échangeables de l'échantillon. Le dosage des cations Co^{3+} non substitués (i.e. restés en solution) s'effectue par la mesure de l'absorbance de la solution à leur longueur d'onde d'absorption maximale du Co^{3+} égale à 472 nm. Ainsi, la mesure de CEC (en meq·100g⁻¹) s'exprime par la formule suivante d'après *Aran et al.* [2008] :

$$CEC_{A472} = \left[\frac{(A_{472}N_{Ch} - A_{472}sample)}{A_{472}N_{Ch}(sample)} \right] \times N_{Ch} \frac{V_{Ch}}{m_{sample}} 100, \quad (2.6.1)$$

avec $A_{472}N_{Ch}$ et $A_{472}sample$ correspondant respectivement à l'absorbance d'une solution de chlorure de cobaltihexamine (III) de concentration N_{Ch} (en meq·l⁻¹) et V_{Ch} son volume (0.04 l) mis en contact avec l'échantillon de sol sec de masse m_{sample} (g) (Tableau 2-1).

En pratique, le protocole se déroule selon les étapes suivantes :

- Réduction des échantillons en poudre et/ou tamisage à 2 mm puis séchage des échantillons dans une étuve 24 heures à 105°C ;
- Préparation de la solution de chlorure de cobaltihexamine (III) selon la normalité présentée dans le Tableau 2-1 ;
- Introduction de 40 ml de solution de chlorure de cobaltihexamine (III) avec la masse de sol sec dans un tube à centrifuger de 50 ml ;
- Agitation du tube pendant 1 heure puis centrifugation 10 minutes à 700 g ;
- Extraction du surnageant puis filtrage à 0,22 µm (filtres GP Millex) ;
- Mesure de l'absorbance de l'échantillon et de la solution témoin à 472 nm.

Lorsque la concentration de la solution n'est pas adaptée à la valeur de la CEC de l'échantillon, la fraction de Co^{3+} absorbée peut être négligeable ou totale. Dans ce cas, il convient de réadapter la concentration de la solution et/ou la masse d'échantillon (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 : Gammes de mesure de la CEC selon plusieurs normalités de solution de chlorure de cobaltihexamine (III) associées à différentes masses d'échantillons de sol.

Gamme de CEC (meq·100g ⁻¹)	N_{Ch} (meq·l ⁻¹)	normalité de la solution (mol·l ⁻¹)	m_{sample} (g)	V_{Ch} (l)	$A_{472}sample$
0.1-3	10	0.01	~10	0.04	~0.192
3-40	50	0.05	~5	0.04	~0.9211
40-80	50	0.05	2.5	0.04	~0.9211
80-300	100	0.10	~5	0.04	Non déterminée

2.8 Modélisation numérique des écoulements multiphasiques

Cette section concerne la modélisation des écoulements multiphasiques dans le milieu poreux. Une fois les notions de base de la modélisation numérique exposées, les formulations mathématiques des écoulements multiphasiques, des transferts de masse et d'énergie seront présentées. Enfin, le simulateur géothermal TOUGH2 utilisé dans cette thèse sera décrit.

2.8.1 Définition d'un modèle

Un modèle peut être défini comme une représentation simplifiée d'un objet réel associé à des phénomènes physiques complexes. En modifiant les variables d'entrée du modèle (e.g. source de chaleur, flux), il est possible de reproduire le comportement de l'objet étudié afin, *in fine*, d'en tirer des enseignements et prédire son comportement. Ainsi, à la différence des données qui sont de « simples » mesures, une modélisation vise à fournir des explications physiques d'un système donné. De ce fait, les outils de modélisation constituent l'un des piliers de la démarche scientifique, permettant d'appuyer ou de réfuter des processus et des théories.

Il existe fondamentalement deux types de modèles en science : (i) les modèles analogiques, dans lesquels l'objet d'étude est construit physiquement, généralement à taille humaine et (ii) les modèles numériques, où l'objet d'étude est reproduit virtuellement, selon un cadre théorique et un formalisme précis.

Les modèles analogiques ne seront pas abordés dans la suite de ce manuscrit car ils n'ont pas fait l'objet d'étude de cette thèse.

2.8.2 Création d'un modèle numérique

La création d'un modèle numérique se déroule classiquement en trois phases :

1) Une phase prospective, dans laquelle l'objectif est de rassembler les données et les informations d'un objet à représenter. En complément, cette étape doit servir à définir les questions et les hypothèses de travail qui seront expérimentées.

2) Une phase de sélection du modèle, en considérant les lois physiques à utiliser et leurs méthodes de résolution.

3) Une phrase de création du modèle, discrétisé spatialement selon les dimensions et la géométrie de l'objet d'étude. La discrétisation est réalisée en accord avec les ressources de calculs numériques disponibles, afin d'exécuter des simulations sur une échelle de temps raisonnable. Par ailleurs, la définition des conditions limites du modèle doit être concordante avec le système réel.

2.8.3 Équations fondamentales des écoulements en milieu poreux

2.8.3.1 Écoulement monophasique : loi de Darcy

En régime stationnaire, la loi empirique de *Darcy* [1856] relie le débit Q ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) d'un fluide incompressible avec le différentiel de charge dh entre deux points espacés d'une distance dx (m) :

$$Q = K_c A_s \frac{dh}{dx} , \quad (2.5.1)$$

avec K_c la conductivité hydraulique ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) et A_s la section traversée (m^2).

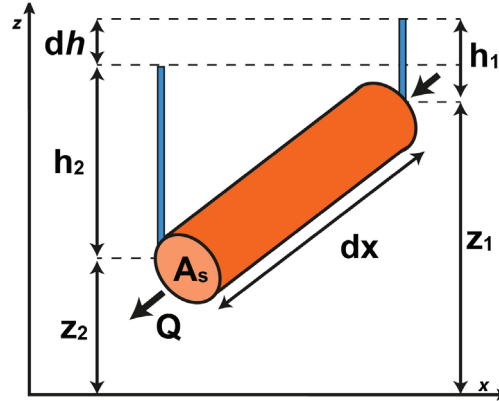


Figure 2-21 : Cylindre incliné comportant un milieu poreux, saturé en eau. La charge hydraulique est représentée en bleu ; le gradient de charge dh/dx induit un flux Q d'eau.

La charge hydraulique totale correspond au membre de droite de l'équation de Bernoulli :

$$h = \underbrace{z}_{(1)} + \underbrace{\frac{p}{\rho_f g}}_{(2)} + \underbrace{\frac{v^2}{2g}}_{(3)} , \quad (2.5.2)$$

avec (1) la charge d'élévation (m), (2) la charge de pression et (3) la charge de vitesse. Habituellement, la vitesse du fluide v ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) est très faible et le troisième terme est souvent négligé. De ce fait, en introduisant la vitesse de Darcy ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), l'équation (2.5.1) assemblée avec les termes (1) et (2) de la relation (2.5.2) se formule :

$$v_{darcy} = \frac{Q}{A_s} = -K_c \frac{dh}{dx} , \quad (2.5.3)$$

$$= -K_c \left(\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{1}{\rho_f g} + \frac{\partial z}{\partial x} \right) , \quad (2.5.4)$$

$$= -\frac{K_c}{\rho_f g} \left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial x} \cdot \rho_f g \right) . \quad (2.5.5)$$

Ainsi, en utilisant la relation entre la perméabilité et la conductivité hydraulique (2.1.4), la formulation de l'équation généralisée de Darcy formulée pour des fluides compressibles en fonction des forces de gravité et du gradient de pression s'écrit :

$$v_{darcy} = -\frac{k}{\mu} (\nabla p + \rho_f g \nabla z) . \quad (2.5.6)$$

Cette vitesse est en réalité inférieure à celle de l'eau circulant dans la phase porale V_{pore} , et se pondère par la porosité connectée ϕ_c ($\approx \phi_e$) :

$$v_{darcy} = \phi_c v_{pore} . \quad (2.5.7)$$

2.8.3.2 Écoulements multiphasiques

Dans les systèmes hydrothermaux, deux phases peuvent coexister au sein du milieu (Figure 2-22a). Chaque phase occupe une fraction des pores et comporte sa propre mobilité. Afin de rendre compte de cette circulation multiphasique, le milieu est assimilé à un cas théorique, dans lequel ces phases circulent indépendamment (Figure 2-22b,c).

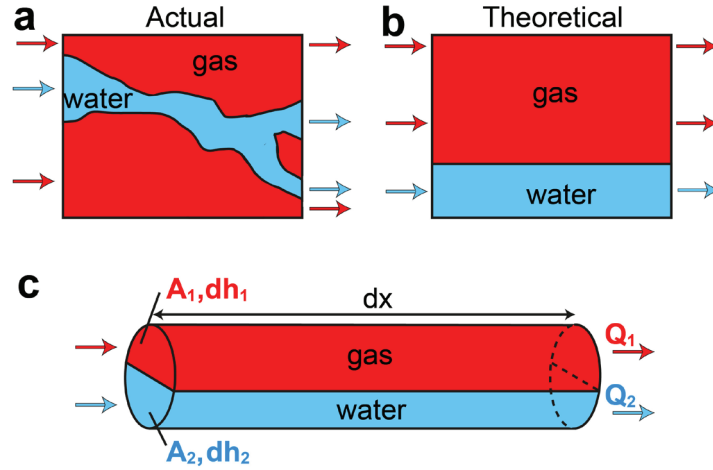


Figure 2-22 : Représentation 2-D d'un milieu poreux biphasique dans (a), le cas réel et (b), le cas théorique. Le cas théorique est représenté par un cylindre (c) dans lequel les deux fluides circulent indépendamment selon un gradient propre.

D'après la Figure 2-22c, $Q = Q_1 + Q_2$. En utilisant la relation (2.5.1), il est ainsi possible de formuler :

$$Q_1 = -\frac{k}{\mu_1} A_1 \frac{dh_1}{dx} \quad , \quad (2.5.8)$$

$$Q_2 = -\frac{k}{\mu_2} A_2 \frac{dh_2}{dx} \quad . \quad (2.5.9)$$

En posant : $A_s = A_1 + A_2$, $A_1/A_s = S_1$ et $A_2/A_s = S_2$, les relations précédentes s'écrivent :

$$Q_1 = -\frac{k}{\mu_1} \left(\frac{A_1}{A_s} \right) A_s \frac{dh_1}{dx} = -\frac{k}{\mu_1} S_1 A_s \frac{dh_1}{dx} \quad , \quad (2.5.10)$$

$$Q_2 = -\frac{k}{\mu_2} \left(\frac{A_2}{A_s} \right) A_s \frac{dh_2}{dx} = -\frac{k}{\mu_2} S_2 A_s \frac{dh_2}{dx} \quad . \quad (2.5.11)$$

La perméabilité relative notée k_r (sans dimension) a été introduite afin de prendre compte la saturation de chaque phase :

$$k_{r_1} k \approx S_1 k \quad , \quad (2.5.12)$$

$$k_{r_2} k \approx S_2 k \quad . \quad (2.5.13)$$

En réalité k_{r_1} et k_{r_2} ne sont pas exactement égales à la saturation de leur phase respective, car la circulation de deux phases n'est pas totalement indépendante. En effet, une concurrence entre les deux fluides s'opère lorsque qu'ils s'écoulent dans le milieu poreux. De ce fait, la perméabilité relative est légèrement inférieure à la saturation (Figure 2-23). Un exemple de relation entre la perméabilité relative de l'eau k_{rw} et d'un gaz k_{rg} en fonction de leurs saturations respectives S_w et S_g est présenté Figure 2-23.

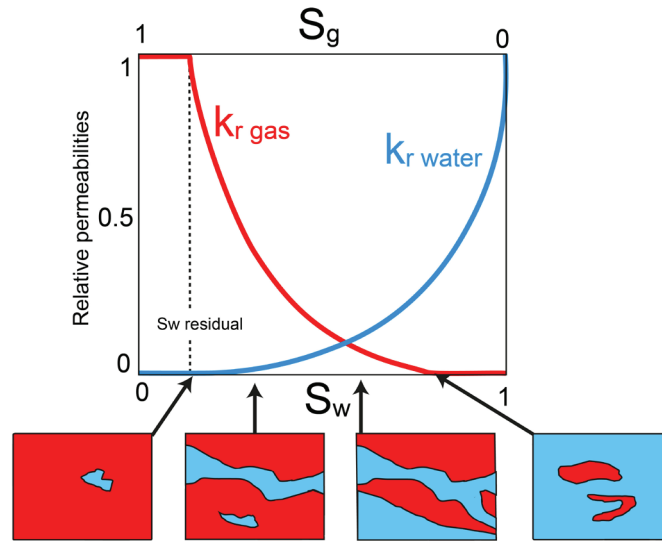


Figure 2-23 : Exemple de perméabilité relative de l'eau ($k_{r\text{ water}}$) et d'un gaz ($k_{r\text{ gas}}$) selon leurs saturations respectives. Une représentation schématique 2-D de leurs proportions au sein du milieu poreux est associée en dessous de la courbe (schéma modifié d'après Pinder and Gray [2008]).

En reprenant l'équation (2.5.6), la formule généralisée de l'écoulement associé à une phase β s'écrit [Helmig, 1997] :

$$v_{darcy\ \beta} = -k \frac{k_{r\beta}}{\mu_\beta} (\nabla p_\beta - \rho_\beta g \nabla z) , \quad (2.5.14)$$

avec $p_\beta = p + p_c$, p étant la pression de référence (par rapport à la phase gazeuse) et p_c la pression capillaire, de signe négatif.

2.8.4 Transfert massique

Les fluides hydrothermaux sont constitués d'un mélange de plusieurs composants : la phase gazeuse et la phase liquide. Cette dernière, chargée en sels dissous, constitue le principal acteur des transferts de masse au sein du milieu poreux. Dans un milieu multiphasique, la masse M (kg) de chaque composant k_{comp} s'exprime selon sa phase :

$$M^k = \phi \sum_{\beta} S_{\beta} \rho_{\beta} X_{\beta}^{k_{comp}} , \quad (2.5.15)$$

avec $X_{\beta}^{k_{comp}}$ la fraction massique (sans dimension) du composant k_{comp} présent dans la phase.

Trois modes de transfert de masse s'opèrent dans le milieu : le transfert advectif, le transfert dispersif, et enfin la présence de sources (entrantes ou sortantes).

1) L'advection de masse F_{adv} ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) correspond à la migration de solutés lors du déplacement d'eau dans le milieu poreux. Lorsqu'un soluté est inerte d'un point de vue chimique, il peut se scinder pour chaque composant et chaque phase. Ainsi F_{adv} se présente comme la somme des fractions massiques multipliées par le débit volumique F_{β} :

$$F_{adv}^{k_{comp}} = \sum_{\beta} X_{\beta}^{k_{comp}} F_{\beta} , \quad (2.5.16)$$

avec $F_{\beta} = v_{darcy} \rho_{\beta}$, le flux volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) de la phase β .

2) La dispersion cinématique (ou hydrodynamique) F_{dis} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) réunit le phénomène de diffusion moléculaire et de dispersion mécanique.

- La diffusion moléculaire est liée à un gradient de concentration dans le milieu. Elle entraîne un flux massique diffus F_{diff} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) exprimé selon la loi de *Fick* [1855] :

$$F_{diff} = -d_w \nabla C \quad , \quad (2.5.17)$$

avec d_w le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), et C_m la concentration du soluté ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

- La dispersion mécanique résulte des fluctuations de vitesse en magnitude et en direction dans les pores.

La diffusion moléculaire et la dispersion mécanique sont généralement indissociables et se forment ensemble *De Marsily* [1981] :

$$F_{dis}^{kcomp} = - \sum_{\beta} \rho_{\beta} D_{h\beta}^{kcomp} \nabla X_{\beta}^{kcomp} \quad , \quad (2.5.18)$$

avec D_h le tenseur de dispersion cinématique (détaillé dans *Pruess et al.* [1999]).

3) Les sources et puits. C'est un paramètre à examiner avec attention puisque de nombreuses sources ou puits sont susceptibles d'exister dans un système hydrothermal (e.g. pluies, injection, décharge naturelle, pompage etc...). Ce terme noté q_s comporte un signe défini par l'entrée ou la sortie de fluide dans le modèle.

Le flux massique total correspond à la somme de ces trois mécanismes de transfert :

$$F^k = F_{adv}^{kcomp} + F_{dis}^{kcomp} + q_s^{kcomp} \quad . \quad (2.5.19)$$

Le bilan de masse pour chaque composant se formule avec l'équation suivante :

$$\frac{\partial M^{kcomp}}{\partial t} = -\nabla \cdot (F^k) + q^{kcomp} \quad . \quad (2.5.20)$$

2.8.5 Transfert de chaleur

Deux modes de transfert thermique s'opèrent dans le milieu : la conduction et l'advection.

1) La conduction thermique (ou diffusion thermique) q_c ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) est un transfert de chaleur engendré par un gradient de température, sans déplacement de matière. Ce flux de chaleur est exprimé avec la loi de *Fourier* [1822] :

$$q_c = -W \nabla T \quad , \quad (2.5.21)$$

avec W la conductivité thermique du matériau ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), q_c la densité de flux de chaleur ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) et T la température (K).

2) L'advection q_a ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) correspond au transfert de chaleur associé à un déplacement de fluide. Elle est définie par la relation suivante :

$$q_a = \sum_{\beta} h_{e\beta} F_{\beta} \quad , \quad (2.5.22)$$

avec $h_{e\beta}$ l'enthalpie de la phase β (J), et F_{β} le flux volumique ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) de la phase β .

Les échanges thermiques peuvent également s'engendrer par la libération de chaleur latente, lors d'un changement d'état. Le transfert total de chaleur q_t ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) correspond à la somme de ces deux mécanismes de transfert à laquelle se rajoute un troisième terme de sources-puits Q_s (gain ou perte d'énergie, en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) :

$$q_t = q_c + q_a + Q_s \quad (2.5.23)$$

Le bilan énergétique pour chaque phase s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \{ \phi \rho_{\beta} u_{\beta} + (1 - \phi) \rho_r C T \} = - \nabla q_t + Q_s, \quad (2.5.24)$$

avec ρ_r la masse volumique du matériau ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), u_{β} l'énergie spécifique de la phase β ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$) et C la chaleur spécifique de la roche ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

2.8.6 Le simulateur géothermal TOUGH2

2.8.6.1 Historique

Les premières modélisations géothermales sont apparues au cours des années 1960, avec les travaux de *Wooding* [1957] et *Donaldson* [1962] sur la zone volcanique de Taupo (Nouvelle-Zélande). Toutefois, le développement des modèles multiphasique a réellement émergé à l'issue du choc pétrolier de 1971, ce dernier ayant suscité un regain d'intérêt pour les ressources géothermales [e.g. *Faust and Mercer*, 1979; *Pruess et al.*, 1979; *Zyvoloski et al.*, 1980].

À partir des années 1980, les simulateurs géothermaux SHAFT (Simultaneous Heat and Fluid Transport) et MULKOM (Multicomponent Model) commencent à être utilisés. Leurs successeurs directs sont TOUGH (Transport of Unsaturated Groundwater and Heat, *Pruess* [1988]) et FEHM (Finite Element Heat and Mass Transfer, *Zyvoloski et al.* [1988]). Aujourd'hui, TOUGH2 and FEHM sont très largement répandus au sein de la communauté scientifique, et s'emploient couramment dans des applications environnementales, la prospection de ressources géothermales ou encore dans les projets de séquestration de CO_2 [e.g. *Rinaldi et al.*, 2016].

Ces simulateurs ont également trouvé un domaine d'application dans l'étude des systèmes hydrothermaux en contexte volcanique [e.g. *Bonafede*, 1991; *Reid*, 2004; *Aizawa et al.*, 2009]. Ils connaissent notamment un essor dans la modélisation dynamique de l'activité volcanique [e.g. *Todesco et al.*, 2004; *Hutnak et al.*, 2009; *Rinaldi et al.*, 2010; *Todesco et al.*, 2010; *Chiodini et al.*, 2012; *Chiodini et al.*, 2016].

La version initiale de TOUGH2 considère un milieu inerte envers les réactions chimiques et la déformation de la matrice. Toutefois, ces processus ont été intégrés dans une nouvelle famille

de code sensible aux réactions chimiques (TOUGHREACT, *Xu et al.* [2001]) et à la géomécanique (TOUGH-FLAC, *Rutqvist et al.* [2002]).

Un des avantages du simulateur TOUGH2 par rapport à ses concurrents résulte dans son architecture commune entre les différents modules (appelés EOS, voir ci-dessous). Plus de dix modules sont intégrés à TOUGH2, ce qui en fait un simulateur très polyvalent. En complément, un code d'inversion iTOUGH2 a été développé par *Finsterle* [2007], et permet de calibrer des modèles avec de vraies observables.

2.8.6.2 Présentation

TOUGH2 [*Pruess et al.*, 1999] est un simulateur géothermal multiphase multi-composant, prenant en compte le transfert couplé de chaleur et de fluide au sein du milieu poreux et fracturé. Le simulateur reproduit les différentes propriétés des fluides dans le milieu poreux et modélise les changements de phase. Le transfert massique s'effectue par advection, selon l'extension multiphasique de la loi de Darcy, et par dispersion cinématique. Les échanges de chaleur sont établis par conduction et par advection, ce dernier étant sensible aux effets de chaleur latente libérée lors de changement d'état.

Dans TOUGH2, l'ensemble des propriétés des fluides (densité, enthalpie, viscosité, pression de vapeur saturante) est défini au travers des "steam table equations" de l'IFC (International Formulation Committee) en 1967. Ces formulations sont utilisées en dessous de la température critique de l'eau (< 375 °C).

La résolution numérique des équations utilisées implique une discrétisation spatiale et temporelle. La discrétisation spatiale des bilans de masse et d'énergie est effectuée à partir de la forme intégrale des équations de conservation (Integral Finite Difference, IFD d'après *Edwards* [1972] et *Narasimhan and Witherspoon* [1976]). Cette méthode s'adapte au maillage régulier et irrégulier en 1, 2 ou 3-D. Le temps est quant à lui discrétisé selon la méthode des différences finies du premier ordre [*Pruess et al.*, 1999].

2.8.6.3 Équation d'état

Les propriétés thermodynamiques des écoulements multiphasiques multi-composants sont modélisées par différents modules d'équation d'état (Equation Of State, EOS). Dans chaque EOS, l'ensemble des paramètres hydrodynamiques est exprimé en fonction de variables primaires, ce qui permet d'identifier et d'analyser la phase présente dans chaque élément du modèle.

Le module EOS2 a été utilisé dans le cadre de cette thèse. Ce dernier prend en compte le mélange eau et CO₂, qui sont les deux principaux fluides représentés au sein des systèmes hydrothermaux. EOS2 a été initialement développé par *O'Sullivan et al.* [1985] puis modifié par *Battistelli et al.* [1997] afin d'ajouter la dissolution du CO₂ dans la phase aqueuse, processus décrit par la loi de *Henry* [1803]. Par ailleurs, EOS2 emploie la formulation de *Pritchett et al.* [1981] caractérisant la viscosité selon le mélange vapeur-CO₂.

Chapitre 3

Les Champs Phlégréens

3 Les Champs Phlégréens

3.1 Contexte géologique

Étendue sur un territoire d'environ 65 km², la zone volcanique des Champs Phlégréens (Campi Flegrei en Italien) est située à environ 12 km au Nord-Ouest de la baie de Naples dans la région de la Campanie (Figure 3-1). Cette région volcanique est délimitée au Sud-Ouest par les îles d'Ischia, et Procida.

Les Champs Phlégréens sont constitués de deux caldeiras* imbriquées de 12 et 10 km de diamètre, localisées en partie sous le golfe de Pozzuoli. Ce complexe volcanique s'est formé à l'issue d'un ensemble d'éruptions majoritairement explosives débutant il y a plus de 60 000 ans [Scandone, 1979], et n'ayant pratiquement pas cessé jusqu'à nos jours. L'origine de ce volcanisme est liée à la subduction de la lithosphère adriatique sous l'Italie vers l'Ouest [Malinverno, 2012]. Cette ancienne zone de subduction, maintenant au stade de collision, est visible sous la chaîne des Apennins*.

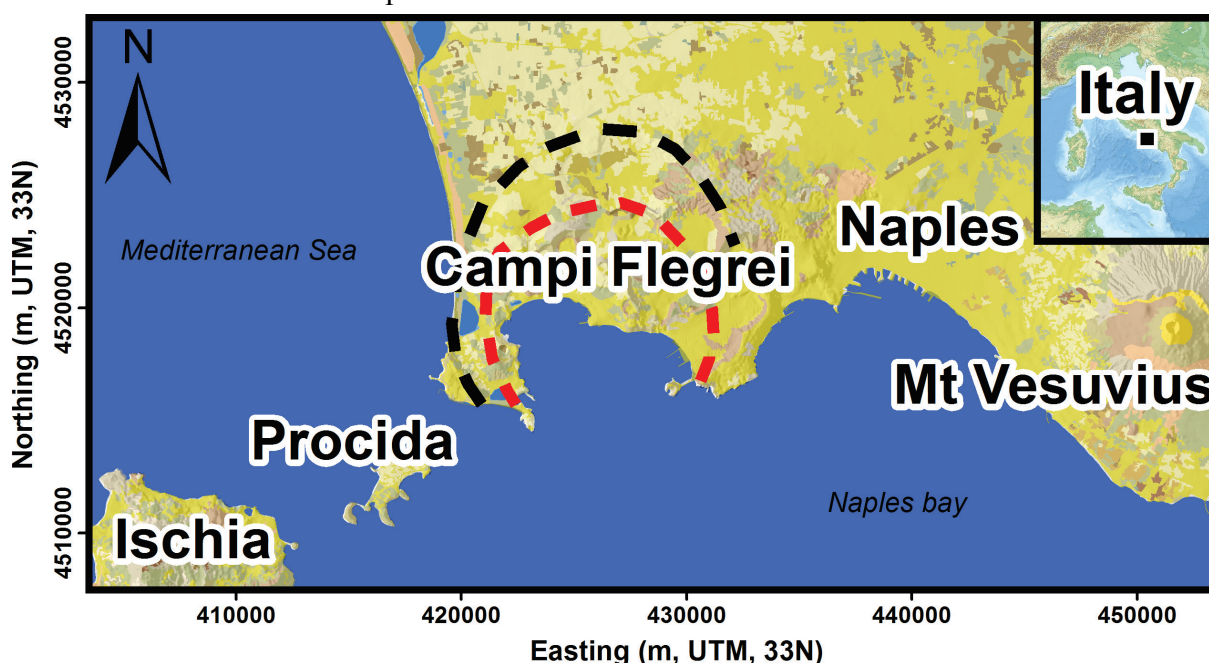


Figure 3-1 : Carte des Champs Phlégréens en Italie du Sud, dans la métropole Napolitaine (base de données SIG de Bechtold et al. [2005] utilisée pour sa réalisation). Les lignes en pointillés noirs et rouges délimitent la caldeira de « l'Ignimbrite Campanienne » et du « Tuf Jaune Napolitain », il y a respectivement ~39 and ~14 k B.P. ans. A titre informatif, le Vésuve est également représenté sur la carte, à 10 km au Sud-Est de Naples.

La chronologie éruptive des Champs Phlégréens est divisée en trois grandes périodes délimitant chacune les principales phases de sa formation.

- La première période (60–39 k ans) initie la genèse des Champs Phlégréens avec plus d'une dizaine d'éruptions explosives, dont la plus marquante est celle de l'Ignimbrite* Campanienne (CI) [Rosi et al., 1996; Orsi et al., 2004]. Durant cette super-éruption, entre 150 et 280 km³ DRE (Dense-Rock Equivalent) de magma trachytique-phonolitique ont entraîné le dépôt de « tuf gris campanien » sur plus de 7 000 km² et la dispersion de téphras* sur ~3.7 millions de

km² [Civetta *et al.*, 1997; Costa *et al.*, 2012]. Une fois la chambre magmatique vidée, une première caldeira de 12 km de diamètre se forme. Les datations sur l'âge de cette formation sont comprises entre 35 et 39 k ans B.P.* [Cassignol and Gillot, 1982; De Vivo *et al.*, 2001]. C'est la plus importante formation volcanique de cette période et l'éruption explosive majeure de fin du quaternaire en Méditerranée [Barberi *et al.*, 1978]. Elle pourrait être une des causes de la disparition de l'homme de Néandertal [Fitzsimmons *et al.*, 2013].

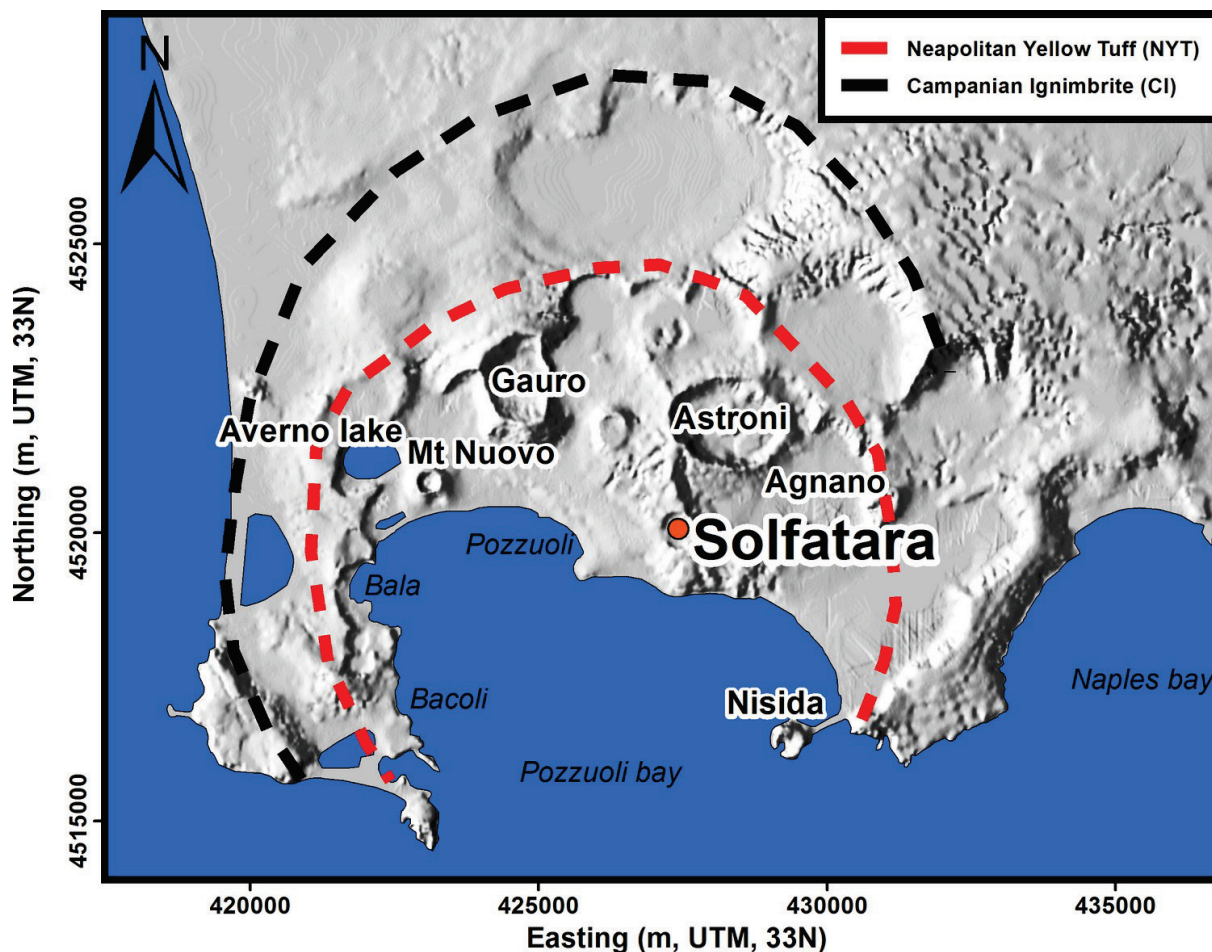


Figure 3-2 : Localisation des principaux cratères à l'intérieur des deux caldeiras imbriquées (CI et NYT) formant les Champs Phlégréens (modifié d'après Isaia *et al.* [2004], base de données SIG de Bechtold *et al.* [2005] utilisée pour sa réalisation). Le cratère de la Solfatara, représenté en orange, se situe vers le centre de ces caldeiras.

- La seconde période (39–15 k ans) est marquée par le deuxième évènement majeur des Champs Phlégréens : l'éruption trachytique phréato-plinienne entraînant le dépôt 10 à 30 km³ DRE du « Tuf Jaune Napolitain » (NYT) il y a ~14 k ans B.P. [Cassignol and Gillot, 1982; Blockley *et al.*, 2008]. Cette éruption volcanique entraîna la formation d'une seconde caldeira à l'intérieur de la première.

- Durant la troisième et dernière période (15 k ans jusqu'à nos jours), une intense activité intra-caldeira est subdivisée en trois grandes époques (respectivement 15.0-10.6, 9.6–9.1, et 5.5–3.8 k ans), alternées par des phases de quiescence de longueurs variables. Au total plus de 65 éruptions majoritairement explosives ont été identifiées durant cette troisième période [D'Antonio *et al.*, 1999].

Après l'éruption de Nisida il y a 3.8 k ans, une grande phase de quiescence s'étend jusqu'à la dernière éruption connue, celle du Monte Nuovo en 1538 A.D (Figure 3-2).

3.2 La Solfatara de Pozzuoli

3.2.1 Historique

Appelée par les Grecs Hephaistou Agorà (place d'Héphaïstos) ou encore Forum Vulcani (place de Vulcain) par les Romains, la Solfatara de Pozzuoli (du latin Sulpha terra, « terre de soufre ») représente l'un des principaux symboles des Champs Phlégréens (Figure 3-3).

Durant l'Antiquité et jusqu'au XIX^{ème} siècle, on y extrayait notamment l'alun pour réaliser des teintures. Ce lieu était aussi connu par la présence de thermes aux propriétés curatives comportant des eaux riches en oxyde de soufre et en sulfate de chaux (D'Antonio M, 2003). Aujourd'hui les noms « Solfatara » et « champs Solfatariens » sont utilisés pour indiquer des zones volcaniques comportant d'importants dégazages de soufre [e.g. *Segeer et al.*, 1988; *Yoshitake et al.*, 2007].



Figure 3-3 : Cratère de la Solfatara de Pozzuoli (vue de l'Est, Image M. Gresse).

3.2.2 Contexte géologique

La Solfatara est un petit volcan [*sensus* White and Ross, 2011] localisé à l'intérieur du graben de la plaine campanienne [Scandone et al., 1991], et dans la partie centrale des deux caldeiras des Champs Phlégréens (Figure 3-2). Le cratère de la Solfatara s'étend sur ~0.35 km² avec un diamètre moyen de 665 m. Son extension verticale maximale est de 90 m, avec une base située à ~100 m a.s.l. (au-dessus du niveau marin).

Ce volcan s'est formé à l'issue d'une série d'explosions phréato-magmatiques il y a 4200 cal B.P. [Isaia et al., 2009; White and Ross, 2011] et comporte une structure en diatrème* [Isaia et al., 2015]. Cette dernière est majoritairement remplie de tufs, de cendres, de lapilli et de brèches volcaniques ayant comblé le cratère d'explosion [Rosi and Sbrana, 1987]. La bordure du cratère est recouverte par les téphras issus de l'éruption d'Astroni qui surplombent les éjectas* de la Solfatara d'une épaisseur maximale de 30 m. Ces derniers reposent sur les dépôts subaériens des Monts Olibano, Agnano, Monte Spina, et du Paleoastroni (Figure 3-4). Le cratère de la Solfatara recouvre également le dôme de lave du Mont Olibano et de l'Accademia au Sud-Est [Isaia et al., 2009; Isaia et al., 2015].

D'après deux manuscrits historiques de Mazzella (1591) et de Capaccio (1604) [Scandone et al., 2010], la Solfatara aurait connu en 1198 une éruption contemporaine de faible intensité,

sujette à controverse. Toutefois celle-ci a été récemment écartée par *Guidoboni and Ciuccarelli* [2011] ayant mis en évidence plusieurs incohérences avec de nombreuses archives.

Un réseau de failles régionales normales affecte les Champs Phlégréens et particulièrement la Solfatara selon deux directions principales : Nord-Ouest/Sud-Est et Nord-Est/Sud-Ouest. Le mouvement de ces failles est provoqué par une contrainte normale σI subverticale [*Bianco et al.*, 2004]. Le remplissage hétérogène du diastème de la Solfatara ainsi que la présence de ces failles rendent le sous-sol de cette région relativement perméable. Ceci est probablement l'une des raisons pour lesquelles la Solfatara est le principal lieu de circulation des fluides hydrothermaux des Champs Phlégréens depuis plusieurs centaines d'années.

À la Solfatara, cette intense et durable circulation se traduit par les faciès d'argilisation avancée et silicifiée, caractéristiques de l'altération de surface. Ces faciès sont principalement constitués de minéraux secondaires tels que la silice amorphe et les alunites [*Mayer et al.*, 2016]. Cette zone est facilement reconnaissable à la Solfatara par sa couleur blanchâtre, et la totale absence de végétation (Figure 3-3). Toutefois, de fortes variations du dégazage et de la température du sol au sein même de cette région, témoignent de plusieurs dynamiques de circulation de fluides et d'altération. Celles-ci peuvent se traduire spatialement par des contrastes de perméabilité de plusieurs ordres de grandeur [*Vanorio et al.*, 2002; *Todesco et al.*, 2003], ce qui influe sur le fonctionnement du système hydrothermal.

L'ensemble des études géochimiques et géophysiques a permis de mieux contraindre le fonctionnement général du système hydrothermal situé sous la Solfatara :

- Une chambre magmatique d'environ 30 km² située à 8 km de profondeur centrée sous la ville de Pouzzoles a été mise en évidence par sismique-réflexion [*Zollo et al.*, 2008]. Elle pourrait être connectée à un second réservoir moins profond, entre 4 et 6 km, comportant un magma plus différencié, ce qui expliquerait les variations de signature géochimique entre certaines éruptions (*Arienzo et al.*, 2010).

- Les gaz ascendants (H₂O, CO₂, He, H₂S...) issus de ces réservoirs magmatiques s'accumulent dans une zone intermédiaire située entre 3 et 4 km [*Chiarabba and Moretti*, 2006; *Zollo et al.*, 2008] en raison d'une transition entre un comportement ductile à fragile du milieu. La pression générée entraîne la remontée des gaz et épisodiquement la fracturation de la roche.

- Ces gaz se mélangent avec un aquifère alimenté par l'eau météorique et marine à environ 2 km de profondeur [*Chiodini et al.*, 2001; *Aiuppa et al.*, 2006]. Son ébullition génère une phase vapeur surchauffée s'équilibrant à 200-240 °C qui se condense en partie en arrivant en surface (Figure 3-5a). Ces eaux de condensation circulent alors latéralement dans le sous-sol, et peuvent interagir avec le panache hydrothermal, ce qui peut modifier sa dynamique. Toutefois, ces interactions sont complexes et restent encore mal comprises.

De nombreuses études ont permis de modéliser la structure de ce panache hydrothermal en 2-D axisymétrique [*Chiodini et al.*, 2003; *Todesco et al.*, 2004; *Rinaldi et al.*, 2011], et plus récemment en 3-D [*Petrillo et al.*, 2013] (Figure 3-5b).

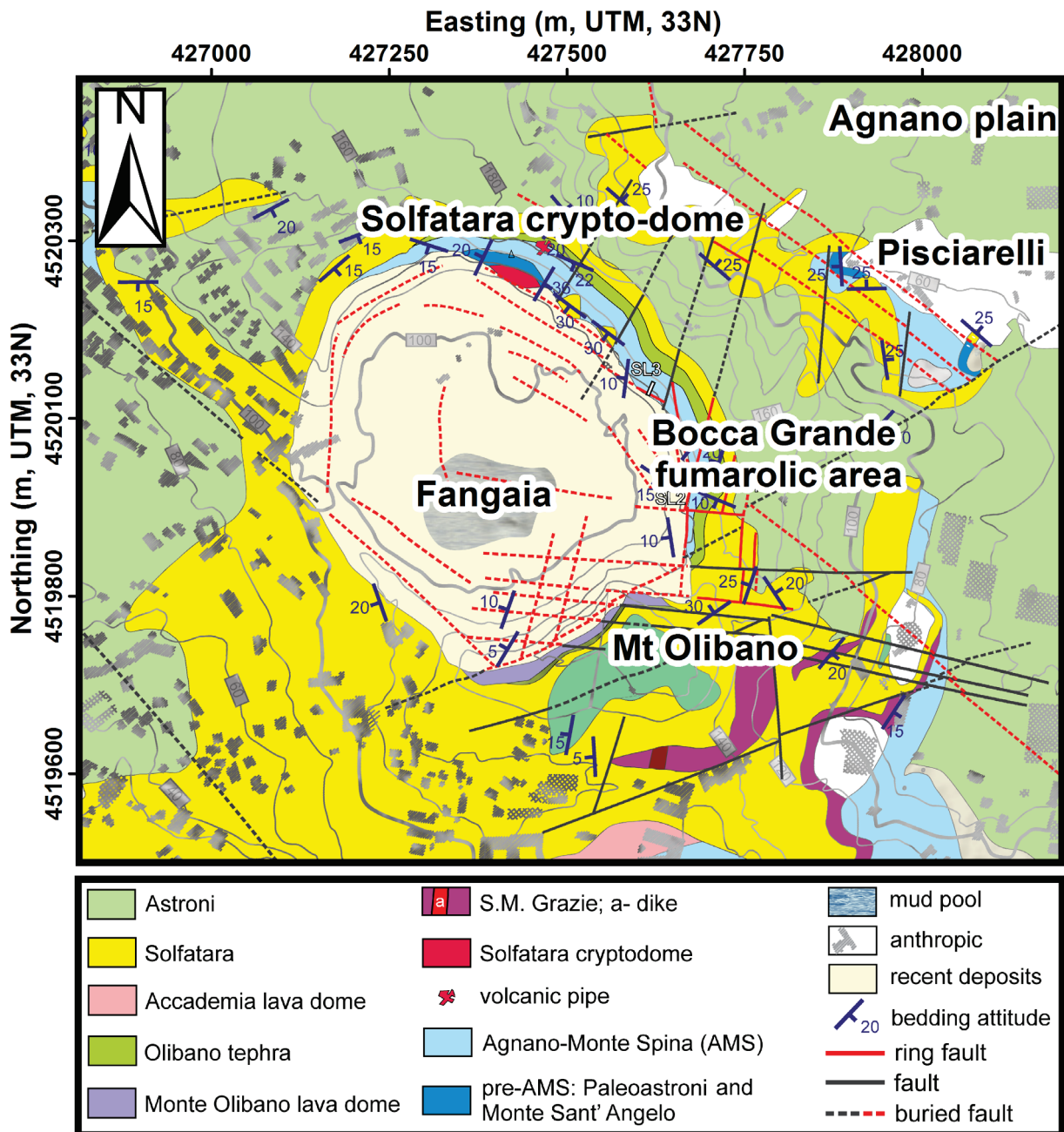


Figure 3-4 : Carte géologique de la Solfatara de Pozzuoli (modifiée d'après Isaia et al. [2015])
Les principaux dépôts de tephras y sont représentés: Astroni, Solfatara, Olibano, Agnano-Monte Spina, Paleoastroni, ainsi que les deux dômes de lave : Accademia and Olibano. Le cryptodome de la Solfatara est visible sur la partie nord du cratère, ainsi qu'un conduit volcanique. Les principales failles et fractures (Nord-Ouest/Sud-Est et Nord-Est/Sud-Ouest) sont également représentées.

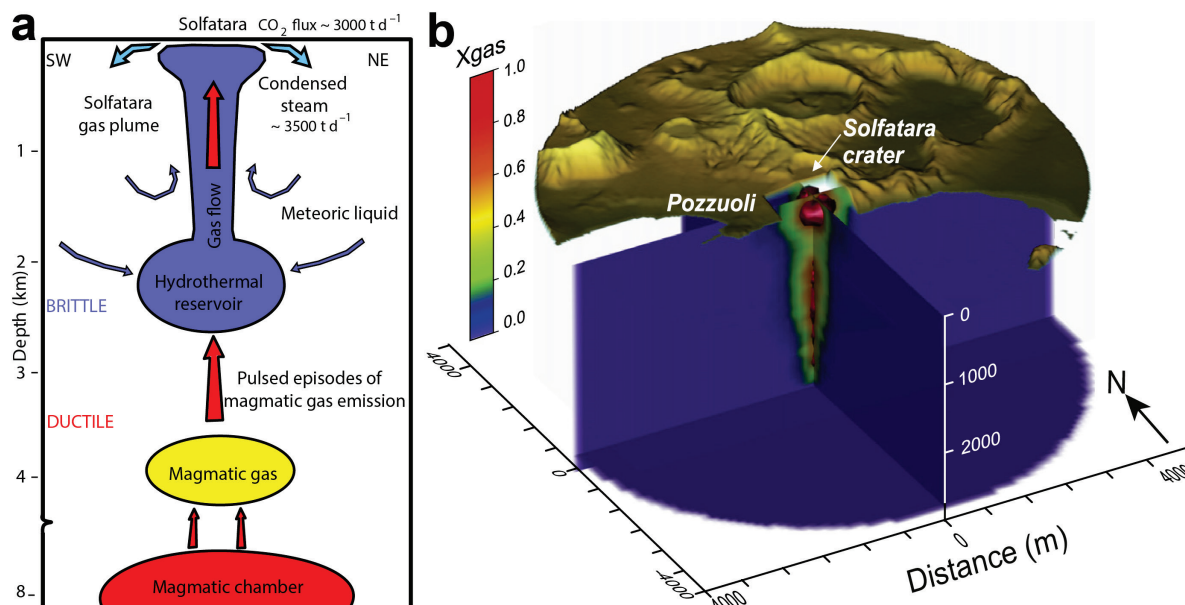


Figure 3-5 : Système hydrothermal des Champs Phlégréens. **(a)** Modèle conceptuel du système hydrothermal sous la Solfatara (modifié d'après Chiodini et al. [2016]). Les gaz exsolvés de la chambre magmatique située à 8 km de profondeur s'accumulent dans un réservoir à 3-4 km. Dans ce réservoir intermédiaire, ces gaz se mélangent avec les apports météoriques, puis remontent vers la surface. Ils se composent essentiellement de vapeur et de CO₂. **(b)** Modélisation 3-D du panache de gaz sous la Solfatara d'après Petrillo et al. [2013].

3.3 Manifestations de l'activité hydrothermale

3.3.1 Dégazage diffus et champs fumeroliens

La Solfatara est la plus importante zone fumerolienne des Champs Phlégréens mais aussi d'Europe avec ~3000 tonnes de CO₂ et ~3 500 tonnes d'H₂O émises par jour [Chiodini et al., 2016; Cardellini et al., 2017], équivalant à une puissance thermique de plus de 140 MW (Chiodini et al., 2001 ; Granieri et al., 2010). Ce volume de gaz libéré dans l'atmosphère est similaire à celui d'une éruption volcanique de faible à moyenne ampleur [Chiodini et al., 2012]. Toutefois ce flux est relativement constant à la Solfatara depuis plusieurs centaines d'années, bien que ce volcan ne soit pas en éruption.

Le dégazage du panache est concentré sur la partie Est du cratère, traversée par les failles Nord-Ouest/Sud-Est (Figure 3-4). Dans ce secteur, la majeure partie du dégazage s'effectue de manière diffuse au travers du sol. Toutefois, trois fumerolles sont particulièrement actives (Figure 3-6a,b) ; Bocca Grande (BG), Bocca Nuova (BN) et Pisciarelli avec des températures respectives de 165, 148, et 115°C (en 2014, d'après Chiodini et al. [2015]). Ces températures, au-delà du point d'ébullition de l'eau, sont le signe d'un sous-sol à dominante gazeuse.

Le flux de ses fumeroles a été mesuré en 2013 avec un dispositif MultiGAS [Aiuppa et al., 2013]. Le secteur de Bocca Grande, comporte un flux global de CO₂ de $558 \pm 190 \text{ t.j}^{-1}$ dont $57 \pm 27 \text{ t.j}^{-1}$ et $158 \pm 35 \text{ t.j}^{-1}$ à BN et BG respectivement. A Pisciarelli, le flux de CO₂ total est estimé à $307 \pm 115 \text{ t.j}^{-1}$.

Deux mares de boue à Pisciarelli et à la Fangaia sont également le siège d'une remontée d'un panache hydrothermal à dominante liquide (Figure 3-6a,c).

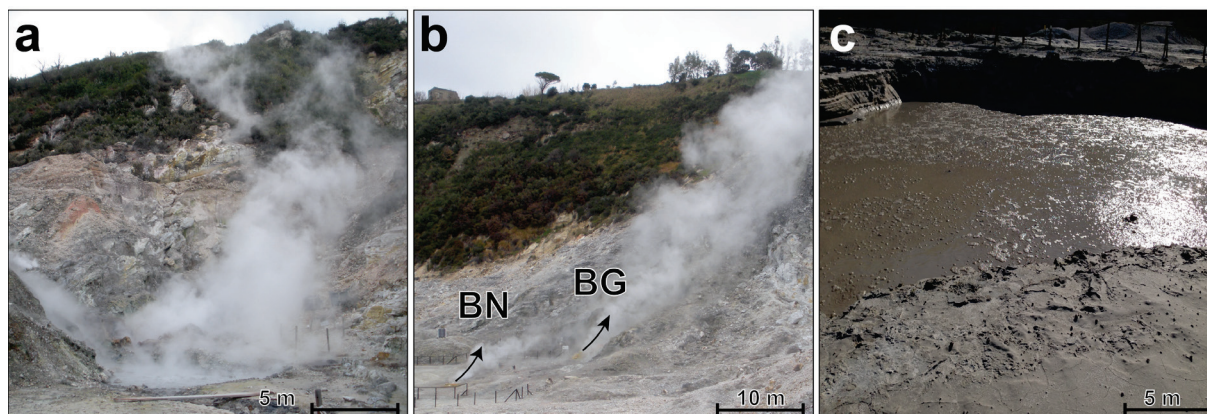


Figure 3-6 : Principales manifestations de l'activité volcanique et hydrothermale à la Solfatara. (a) Fumeroles et mare de boue, sur le flanc est du cratère à Pisciarelli, vue du Nord-Est. (b) Fumeroles BG et BN à l'intérieur du cratère, vue de l'Ouest. (c) Mare de boue de la Fangaia, vue du Nord (Images personnelles).

3.3.2 Crises de bradyséisme

Dans les anciennes caldeiras actives (e.g. Yellowstone, Rabaul, Sierra Negra, Champs Phlégréens), les crises de bradyséisme sont des phénomènes répandus et très énergétiques témoignant de l'évolution de l'activité volcanique [Acoccella *et al.*, 2015]. Ce sont des épisodes successifs de surrection du sol de plusieurs mètres se produisant durant quelques mois à quelques années, marqués par une augmentation de l'activité sismique, du flux de dégazage ainsi qu'une modification de la composition géochimique des gaz émis [Bonafede, 1991; Chiodini *et al.*, 2003]. Entre chaque crise, une période de subsidence est généralement observée. L'explication à l'origine de ces phénomènes reste encore aujourd'hui débattue entre scientifiques. Aux Champs Phlégréens, une des hypothèses les plus communément admises impliquerait une double origine [Chiodini *et al.*, 2015; Chiodini *et al.*, 2016] :

- i Une pressurisation du réservoir de gaz à 3-4 km de profondeur due à une accumulation de gaz provenant de la chambre magmatique.
- ii Des injections temporaires de ces gaz dans le système hydrothermal, entraînant la pressurisation et la dilatation thermique de ce dernier.

Les crises de bradyséisme peuvent être observées par des variations gravimétriques, des mesures de déformation du sol par nivellement, GPS et INSAR* [Pingue *et al.*, 2000; Vilardo *et al.*, 2010; D'Auria *et al.*, 2012]. Aux Champs Phlégréens, ces effets sont connus depuis l'époque romaine, puisque les variations du niveau des sols ont fortement modifié le trait de côte, influençant l'activité anthropique.

L'exemple historique le plus marquant illustrant le bradyséisme est visible sur le Temple de Sérapis à Pozzuoli, l'ancienne place du marché romain appelée *macellum* (Figure 3-7).



Figure 3-7 : Surrection du Temple de Serapis à Pozzuoli entre (a) 2009 et (b) 2013, vue du Sud-Ouest (images C. Raso, et Settemuse.it).

En effet, les multiples surrections et déflations du sol ont plusieurs fois submergé partiellement cet édifice en bord de mer. Durant ces périodes, des mollusques lithophages ont attaqué les colonnes du temple. Aujourd'hui, la datation de ces organismes au radiocarbone a permis de reconstituer la déformation du sol à Pozzuoli depuis 2200 ans (Figure 3-8).

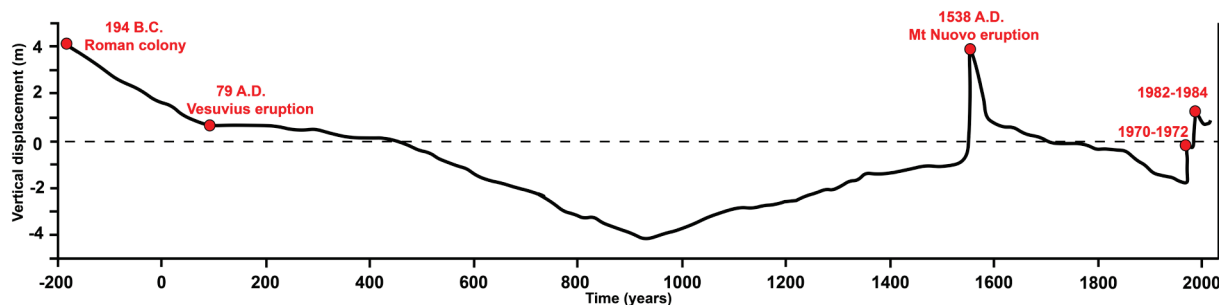


Figure 3-8 : Déplacement vertical du sol (m) mesuré à Pozzuoli depuis 2200 ans, [modifié d'après Morhange et al., 1999; Vanorio and Kanitpanyacharoen, 2015 et les références qu'ils contiennent]. Le niveau de déplacement témoin a été arbitrairement choisi à l'année 1970.

Ainsi de -200 ans av J-C jusqu'à 900 ans A.D., le sol fut affecté par une lente subsidence de ~8 m, suivie d'une surrection de 3 m pendant 500 ans. Après cette période relativement calme, un regain d'activité sismique et hydrothermale eut lieu au travers de deux crises majeures, 1470-1472 et 1503-1508, sans toutefois culminer par une éruption. Celle-ci se produisit 30 ans plus tard avec le Mt Nuovo, après une accélération de la déformation du sol de ~6 m en quelques mois, combinée à un regain de l'activité hydrothermale, du trémor volcanique, et de nombreux séismes [Guidoboni and Ciuccarelli, 2011]. A l'issue de l'éruption du Mt Nuovo, une nouvelle phase de subsidence se poursuivit jusqu'en 1950.

3.4 Evolution récente de l'activité

La déformation récente des Champs Phlégréens est principalement centrée sous le port de Pozzuoli, à proximité de la Solfatara. Deux crises majeures de bradyséisme se sont récemment produites en 1969-1972 et 1982-1984. La première entraîna un soulèvement du sol de 1,7 m à Pouzzoles tandis que la seconde provoqua une surrection de 1,8 m [Del Gaudio et al., 2010] accompagnée d'un millier de séismes localisés à ~4 km de profondeur (Figure 3-9b,c), forçant

les autorités à faire évacuer les 40 000 habitants de Pouzzoles par crainte d'une éruption imminente [Barberi *et al.*, 1984]. Toutefois celle-ci n'eut pas lieu, et de 1985 à 2003 les Champs Phlégréens retournèrent dans une phase de subsidence entrecoupée de soulèvements mineurs. Depuis 2004, la surrection du sol a repris et s'accélère avec actuellement 360 mm enregistrés depuis cette date (Figure 3-9b,d).

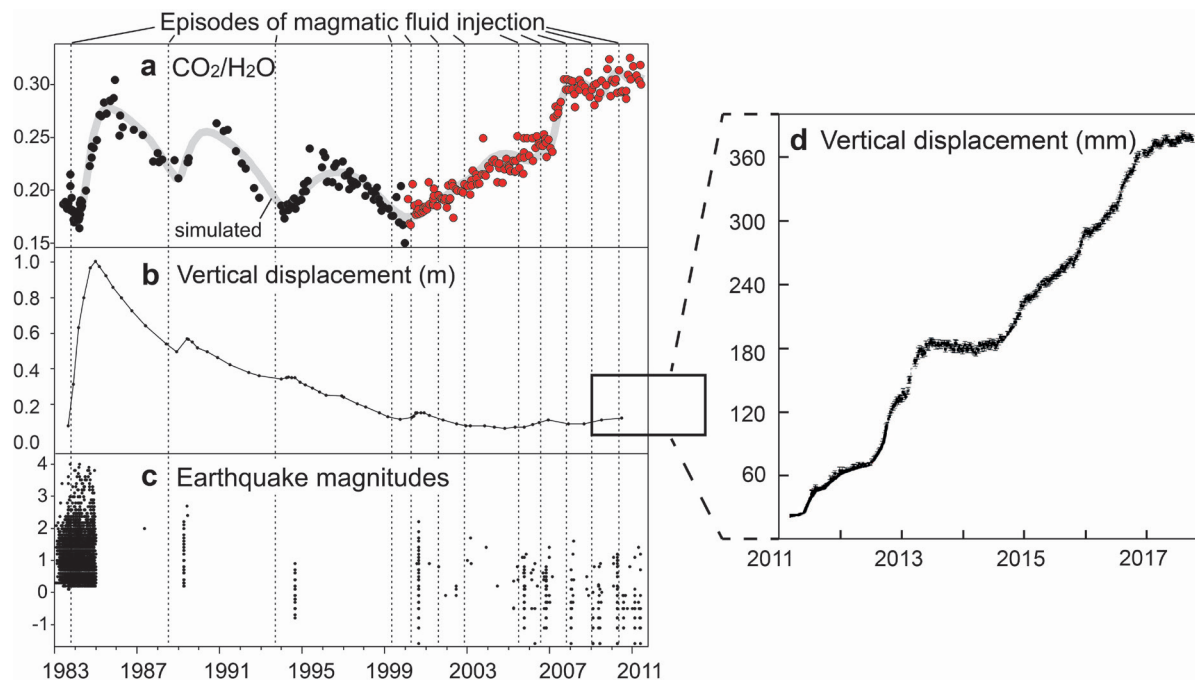


Figure 3-9 : Crises de bradyséisme à la Solfatara entre 1983 et 2017. **(a)** Rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ mesuré (points noirs et rouges) et simulé (ligne grise) des principales fumeroles, **(b)** surrection du sol (m) à Pozzuoli entre 1983 et 2011 avec **(c)**, nombre et magnitude des séismes enregistrés et **(d)** surrection du sol (mm) à Pozzuoli entre 2011 et 2017 (modifié d'après Chiodini *et al.* [2012]; et données de l'INGV, 2017).

Les données géochimiques indiquent une augmentation constante de la teneur en CO_2 , la température et le flux des fumeroles de la Solfatara depuis 2004 (Figure 3-9a). Ces trois indicateurs mettent en évidence un accroissement progressif de la fraction de fluides magmatiques dans le système hydrothermal ainsi qu'une dépressurisation du réservoir de gaz sous-jacent [Chiodini *et al.*, 2016]. La fréquence des microséismes augmente également depuis 2000 (Figure 3-9b), et la surface de la zone de dégazage diffus de la Solfatara a triplé depuis 2003 [Chiodini *et al.*, 2015; Cardellini *et al.*, 2017], avec notamment l'intensification du secteur fumerolien de Pisciarelli depuis 2009.

Plusieurs simulations numériques ont permis de reproduire les variations récentes du rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ mesuré sur les principales fumeroles, ainsi que la déformation du sol observée [Todesco *et al.*, 2010; Chiodini *et al.*, 2016] (Figure 3-9a). Ces modèles considèrent des épisodes répétés d'injection de fluide magmatique à la base du système hydrothermal. D'après ces études, la nouvelle période d'activité pourrait, si elle se poursuivait, conduire vers un état critique menant à une éruption.

Bien que la probabilité d'une éruption majeure, comme celle de l'Ignimbrite, soit très faible, une éruption de moindre envergure serait aussi problématique. En effet, les éruptions explosives

sont majoritaires dans la chronologie des Champs Phlégréens [Orsi *et al.*, 2009]. Ces effets seraient dévastateurs puisque la caldeira des Champs Phlégréens abrite plus de 360 000 habitants. L'agglomération Napolitaine, composée de plus de trois millions d'habitants, est également susceptible d'être affectée par des retombées volcaniques et des écoulements pyroclastiques. De surcroît, Naples est également située dans un rayon de 15 km au Nord-Ouest du Vésuve, inactif depuis 1944. L'impact économique d'une éruption explosive (Champs Phlégréens ou Vésuve) dans la plaine campanienne est estimé entre 20 et 90 Milliards d'euros, selon la durée et l'intensité de l'évènement [Zuccaro *et al.*, 2013].

Ainsi, à cause de la densité d'urbanisation, l'agglomération napolitaine (~20-30 000 habitants/km²) représente une région dans laquelle le risque volcanique est l'un des plus élevés au monde.

Chapitre 4

Tomographie de résistivité électrique 3-D du cratère de la Solfatara : implication sur la structure d'écoulement multiphasique du système hydrothermal

4 Tomographie de résistivité électrique 3-D du cratère de la Solfatara : implication sur la structure d'écoulement multiphasique du système hydrothermal

Marceau Gresse^{1*}, Jean Vandemeulebrouck¹, Svetlana Byrdina¹, Giovanni Chiodini², André Revil¹, Timothy C. Johnson³, Tullio Ricci⁴, Giuseppe Vilardo⁵, Annarita Mangiacapra⁵, Thomas Lebourg⁶, Jacques Grangeon¹, Pascale Bascou¹ and Laurent Metral⁷.

¹ Université Savoie Mont Blanc, ISTerre, CNRS, IRD, Le Bourget du Lac, France.

² Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Bologna, Italy.

³ Pacific Northwest National Laboratory, Energy and Environment Directorate, Richland, Washington, USA.

⁴ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Roma, Italy.

⁵ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Osservatorio Vesuviano, Napoli, Italy.

⁶ Géosciences Azur UMR 6526, Nice Sophia-Antipolis, France.

⁷ Université Grenoble Alpes, ISTerre, Grenoble, France.

Ce chapitre regroupe les études sur la tomographie de résistivité électrique que j'ai conduites dans ma thèse, dont la majeure partie reprend l'article *Gresse et al.* [2017b] accepté, dans la revue *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. Il comporte aussi trois sections complémentaires à cette étude, correspondant chacune à des extraits d'articles auxquels j'ai collaboré : *De Landro et al.* [2017], paru dans *Nature, Scientific Report*, *Serra et al.* [2016], publié dans *Geophysical Journal International* et *Montanaro et al.* [2017], accepté dans *Bulletin of Volcanology*.

4.1 Contexte et enjeu de l'étude

La zone volcanique des Champs Phlégréens est entrée dans une nouvelle phase d'activité depuis 1950, caractérisée par une accélération marquée de la déformation du sol, de l'activité sismique et hydrothermale au cours de la dernière décennie (Chapitre 3). Cette évolution est préoccupante et nécessite la mobilisation de la communauté scientifique afin d'améliorer la compréhension de cette structure volcanique, et ainsi anticiper les signes précurseurs d'une éventuelle éruption. Le cratère de la Solfatara est la principale zone où se concentre cette reprise d'activité. Dans ce chapitre, une approche pluridisciplinaire rigoureuse a été mise en place afin de comprendre précisément la structure et le fonctionnement du système hydrothermal superficiel de ce volcan.

Dans un premier temps, nous avons réalisé la première tomographie de résistivité électrique 3-D couvrant la totalité de la Solfatara et le secteur fumerolien de Pisciarelli. C'est à ce jour, la tomographie comportant la plus haute résolution sur un édifice volcanique. L'interprétation du modèle de résistivité a été effectuée grâce à de nombreuses mesures complémentaires du sol :

flux de CO₂, température, pH, CEC, perméabilité et potentiel spontané. Ces travaux ont été menés grâce au financement du projet européen MEDSUV (<http://med-suv.eu/>).

Dans un second temps, nous avons comparé, à proximité de la mare de boue de la Fangaia, le modèle de résistivité électrique haute résolution avec deux modèles distincts de vitesses (V_p et V_s) obtenus respectivement par *De Landro et al.* [2017] et *Serra et al.* [2016], lors de la campagne RICEN (Repeated Induced Earthquake and Noise) du projet européen MEDSUV.

Enfin, la dernière étude de *Montanaro et al.* [2017] présente les processus d'altération de sub-surface liés à l'activité hydrothermale de la Solfatara. Dans celle-ci, nous avons effectué une tomographie de résistivité électrique très haute résolution d'une zone imperméabilisée afin d'imager précisément sa structure superficielle.

4.2 Abstract

The Solfatara volcano is the main degassing area of the Campi Flegrei caldera, characterized by 60 years of unrest. Assessing such renewal activity is a challenging task because hydrothermal interactions with magmatic gases remain poorly understood. In this study, we decipher the complex structure of the shallow Solfatara hydrothermal system by performing the first 3-D, high-resolution, Electrical Resistivity Tomography (ERT) of the volcano. The 3-D resistivity model was obtained from the inversion of 43,432 resistance measurements performed on an area of 0.68 km². The proposed interpretation of the multiphase hydrothermal structures is based on the resistivity model, a high-resolution infrared surface temperature image, and 1,136 soil CO₂ flux measurements. In addition, we realized 27 soil Cation Exchange Capacity (CEC) and pH measurements demonstrating a negligible contribution of surface conductivity to the shallow bulk electrical conductivity. Hence, we show that the resistivity changes are mainly controlled by fluid content and temperature. The high-resolution tomograms identify for the first time the structure of the gas-dominated reservoir at 60 m depth that feeds the Bocca Grande fumarole through a ~10-m-thick channel. In addition, the resistivity model reveals a channel-like conductive structure where the liquid produced by steam condensation around the main fumaroles flows down to the Fangaia area within a buried fault. The model delineates the emplacement of the main geological structures: Mt Olibano, Solfatara crypto-dome, and tephra deposits. It also reveals the anatomy of the hydrothermal system, especially two liquid-dominated plumes, the Fangaia mud pool and the Pisciarelli fumarole, respectively.

Keywords: electrical resistivity tomography, hydrothermal system, Solfatara volcano, Campi Flegrei caldera, fumarole

4.1 Introduction

Hydrothermal systems associated with active volcanoes involve fluids and heat transfer across porous and fractured rocks. Depending on temperature-pressure conditions, these systems can be either “liquid-dominated” or “vapor-dominated” [White *et al.*, 1971]. In the latter, near-surface gas condensation produces a large amount of water channeled into the ground, and often released through acid streams [Hochstein and Sudarman, 1993].

For long-lived calderas, volcanic unrest is generally characterized by a pressurization of the hydrothermal system [Acoccella *et al.*, 2015; Chiodini *et al.*, 2016] leading to ground uplift, and to changes in the composition and degassing rate of fumaroles [Caliro *et al.*, 2014]. Hydrothermal systems constitute therefore a critical element widely used to assess and monitor a renewal activity [Chiodini *et al.*, 2002; Gottsmann *et al.*, 2007; Chiodini, 2009; Chiodini *et al.*, 2012; Werner *et al.*, 2012; Tassi *et al.*, 2013b]. Unravelling the shallow volcanic structure is of primary importance to properly assess the complexity of hydrothermal systems because knowledge of fluid pathway geometry can help to decipher a systematic hydrothermal response to magmatic activity.

Electrical Resistivity Tomography (ERT) and Magnetotellurics (MT) are classical geophysical methods used to image shallow and deep hydrothermal systems thanks to the sensitivity of the electrical resistivity to the presence of thermal fluids and alteration [Finizola *et al.*, 2004; Revil *et al.*, 2004; Aizawa *et al.*, 2005; Hase *et al.*, 2005; Revil *et al.*, 2011; Byrdina *et al.*, 2014]. The electrical resistivity (or its inverse, the electrical conductivity) of rocks is influenced by two contributions, one associated with electrical conduction in the bulk pore fluid and one associated with the presence of an electrical double layer surrounding the grains. The first contribution depends on saturation, the ionic strength and temperature of pore water [Ussher *et al.*, 2000; Roberts *et al.*, 2001; Revil *et al.*, 2002]. The second contribution, called surface conductivity is mainly related to their Cation Exchange Capacity (CEC) [Revil *et al.*, 2017a; Revil *et al.*, 2017b]. High CEC values are generally associated with the formation of secondary minerals, such as clays, due to host-rock-alterations processes [Revil *et al.*, 2017a; Revil *et al.*, 2017b]. Knowing which contribution between surface conductivity versus pore fluid conductivity dominates the observed conductivity response is a recurrent issue when interpreting electrical resistivity tomograms. Understanding resistivity images also requires soil temperature and CO₂ flux mappings in order to delineate the surficial extents of hydrothermal systems [Revil *et al.*, 2008; Revil *et al.*, 2011]. In addition, self-potential measurements allow inference of the direction and the dynamics of hydrothermal circulations [Ishido, 2004; Revil *et al.*, 2011; Villasante-Marcos *et al.*, 2014] (see Supporting Information, Text S1).

Most volcanic edifices are polygenetic structures, compositing inherited geological and tectonic features, which lead to complex spatial changes in both fluid circulations and geochemical processes. In the last decade, progress has been made to improve 3-D imaging and interpretation using ERT [Revil *et al.*, 2010; Rosas-Carbajal *et al.*, 2016]. However, to date,

studies have used low spatial resolutions (20 m or more between each measurement) to cover large areas, and therefore, cannot account for local effects and complex geometry.

In this study, we focus on the Solfatara volcano for the following reasons. Campi Flegrei caldera is presently experiencing unrest activity [Chiodini *et al.*, 2016], characterized by an intense degassing, with ~2000 tons of CO₂ and some thousands of tons of H₂O released per day at the Solfatara [Chiodini *et al.*, 2015], which can be compared to a small-scale volcanic eruption [Chiodini *et al.*, 2012]. The geochemical evolution of the fumaroles suggests an increase of temperature of the hydrothermal reservoir, while extension of the degassing area, ground uplift, and seismic swarms are still ongoing [Chiodini *et al.*, 2016]. This activity renewal needs to be better understood and assessed since ~half million inhabitants live within the Campi Flegrei caldera. Moreover the Solfatara volcano is the most probable area of a future explosive eruption [Neri *et al.*, 2015] that may be associated with very short precursor signals [Jolly *et al.*, 2014]. Finally, the small size of this crater with a diameter of ~700 m, extending on 0.35 km² allows such high-resolution spatial imagery.

Here, we present the first 3-D ERT model of the shallow hydrothermal system of the Solfatara volcano in the Campi Flegrei caldera (Italy). This 3-D model includes new high-resolution ERT data, thermal and soil CO₂ flux maps, and uses self-potential and ERT data from Byrdina *et al.* [2014]. The purpose of this work is to precisely recognize the main geological and hydrothermal structures, with a resolution up to one meter, in order to understand the multiphase fluid circulation within the crater. We also aim to evaluate the contribution of grain surface conductivity with respect to fluid conductivity, in order to separate liquid-dominated structures from clay-rich areas.

4.2 Geological settings

Extending over ~65 km², the volcanic region of the Campi Flegrei is located in the western metropolitan area of Naples (Italy). The Campi Flegrei is a long-lived nested caldera formed over the last 50 ky by two major eruptions: the Campanian Ignimbrite and the Neapolitan Yellow Tuff respectively at ~39 ky and ~12 ky (Figure 4-1) [De Vivo *et al.*, 2001]. After the Neapolitan Yellow Tuff eruption, more than 70 mainly explosive eruptions, occurred during three main epochs: 15.0 - 10.6, 9.6 - 9.1, and 5.5 -3.8 ky [Vito *et al.*, 1999; Orsi *et al.*, 2004; Smith *et al.*, 2011]. Monte Nuovo was the last historical eruption, which occurred in 1538 A.D.. It was preceded by a ground uplift of several meters over few decades [Guidoboni and Ciuccarelli, 2011]. The present unrest activity started in the 1950s, with three main uplift episodes in the years (1950–1953, 1970–1972, and 1982–1984), each one accompanied by seismic swarms, with a cumulated ground uplift of ~3 m [Del Gaudio *et al.*, 2010]. This typical activity known as bradyseism has a double origin. The first one is related to the pressurization of a magmatic gas accumulation at 3-4 km depth [Chiodini *et al.*, 2015]. Its second origin is due to repeated CO₂-rich magmatic fluids injections from the magmatic gas reservoir into the hydrothermal system at 2 km depth inducing its pressurization and heating [Chiodini *et al.*, 2016].

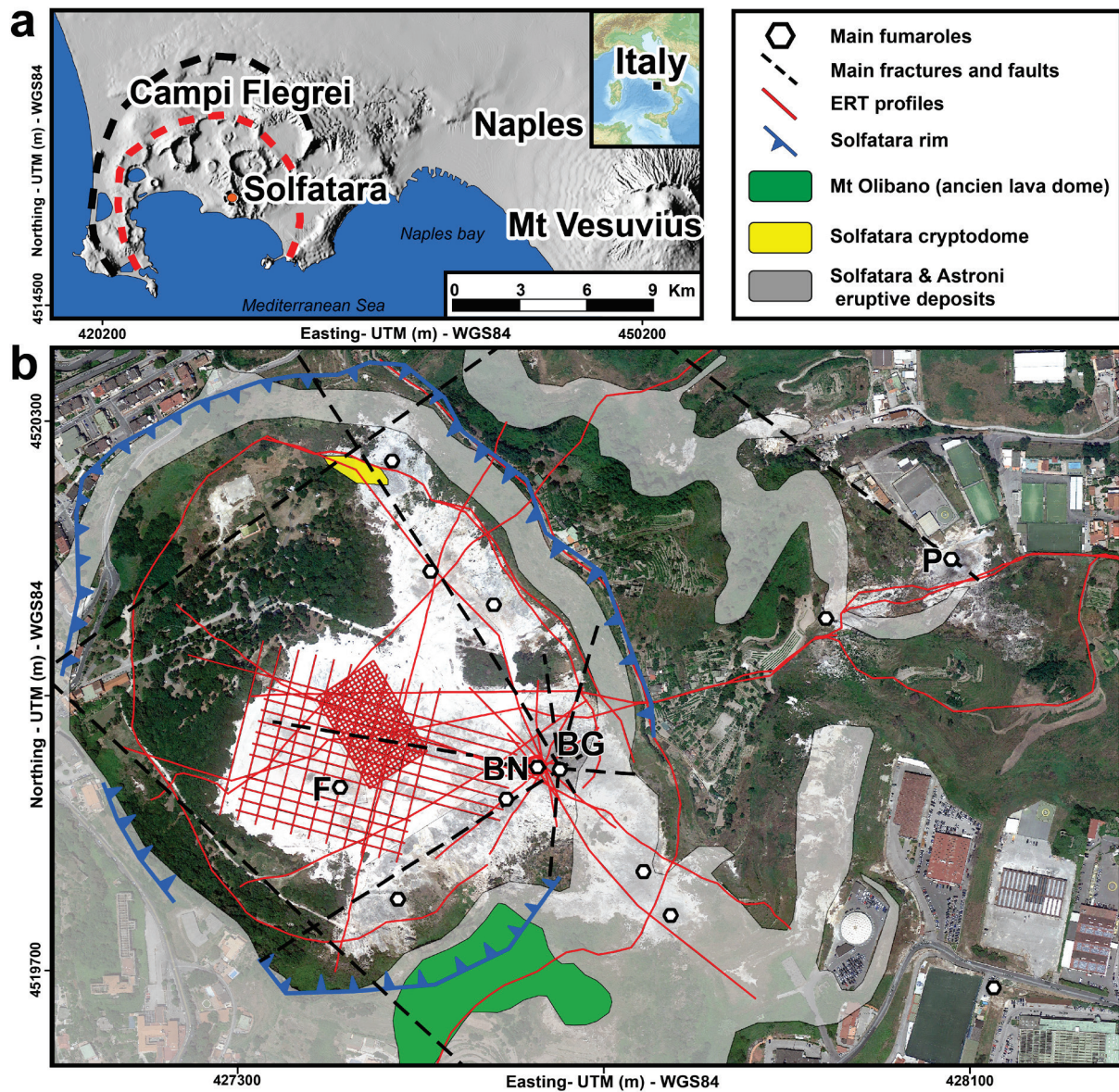


Figure 4-1 : Map of the studied area and location of the ERT profiles. **(a)** The Solfatara crater inside the Campi Flegrei, in the Neapolitan urban area (GIS database from Bechtold et al. [2005]). Two major eruptions formed nested calderas, Campanian Ignimbrite and Neapolitan Yellow Tuff calderas (black and red dotted line). **(b)** Solfatara satellite map (2014) with ERT profiles (red lines) crossing main geological units: Mt Olibano, Solfatara crypto-dome and eruptive deposits, after Isaia et al. [2015]. Black dotted lines indicate the major fractures/faults, after [D'Antonio et al. [1999]; Petrosino et al. [2012]]. Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, Fangaia mud pool (F) and the Pisciarelli fumarolic area (P).

The Solfatara volcano, located at the center of the Campi Flegrei caldera, was formed 4.2 ky ago by a series of phreatic and phreato-magmatic eruptions [Isaia *et al.*, 2015]. It was built over the Mt Olibano lava dome and several tephra deposits (Figure 4-1b) [Isaia *et al.*, 2009; Isaia *et al.*, 2015]. This volcano lies on the top of a hydrothermal plume driving a large amount of fluids towards the surface [Chiodini *et al.*, 2001]. These hot fluids - mainly H₂O and CO₂ - exsolve from a magmatic body at a depth of 8 km, then mix with meteoric components in a hydrothermal reservoir at 3-4 km depth [Zollo *et al.*, 2008] (Figure 4-2). Finally, these fluids are released through diffuse and direct degassing at the surface of the Solfatara crater, a permeable maar-diatreme* structure [Isaia *et al.*, 2015], crossed by NW–SE and NE–SW ring faults [Rosi *et al.*, 1983; Dvorak and Gasparini, 1991; Chiodini *et al.*, 2015]. The main surface hydrothermal features comprise the Fangaia mud pool, Bocca Grande and Bocca Nuova fumaroles, and a currently evolving fumarolic area at Pisciarelli (Figure 4-1b, 4-2 and 4-3).

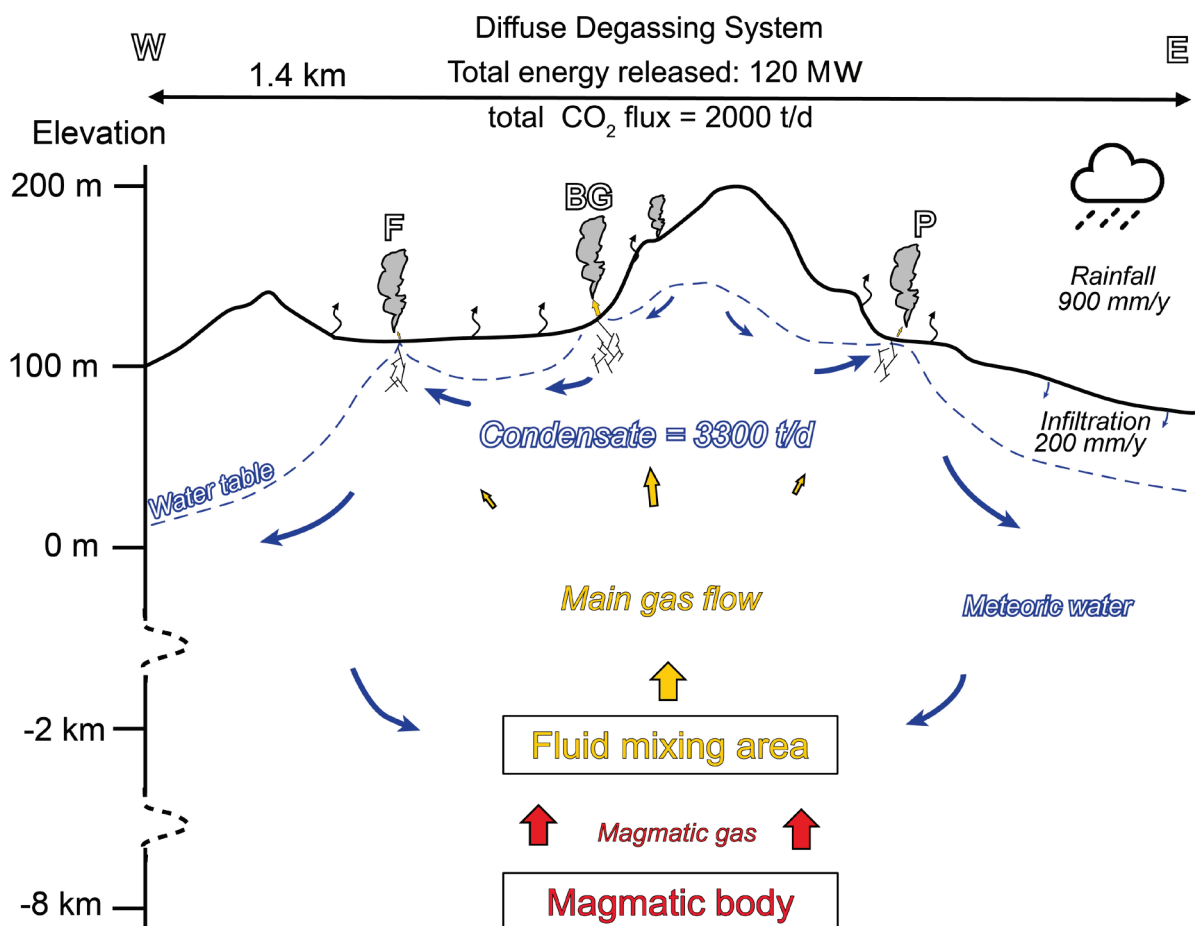


Figure 4-2 : Conceptual model of the Solfatara hydrothermal system (modified after [Chiodini *et al.* [2001]; Ducci and Tranfaglia, 2005; Bruno *et al.*, 2007; Zollo *et al.* [2008]; Petrosino *et al.* [2012]; Caliro *et al.* [2014]; Isaia *et al.* [2015]]). This E-W model crosses the main fumarolic areas of Bocca Grande (BG), Pisciarelli (P) and the Fangaia mud pool (F).

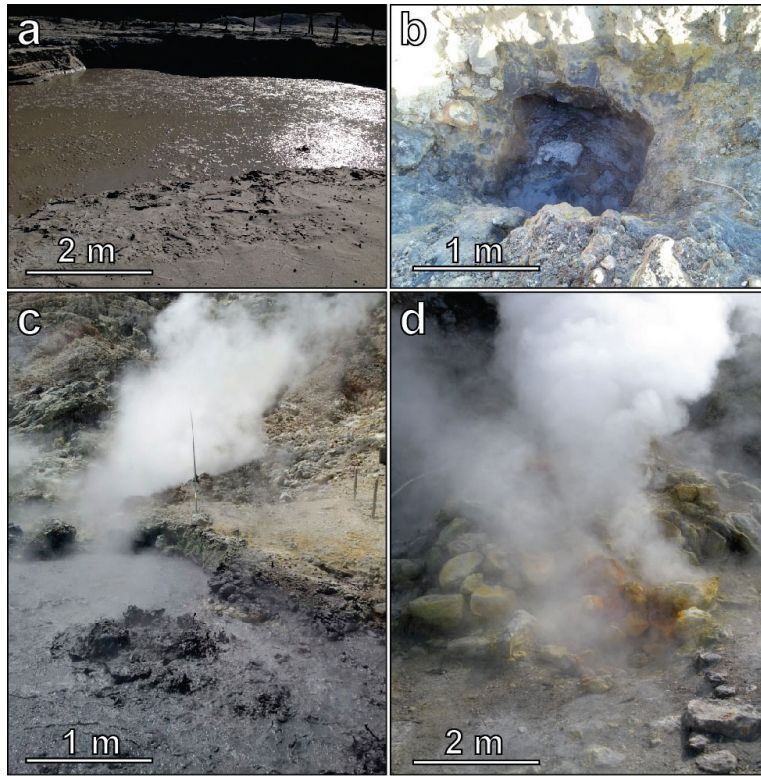


Figure 4-3 : *Hydrothermal manifestation at the Solfatara volcano: (a) the Fangaia mud pool (b) the “Nuova Fangaia”, (c) the Pisciarelli fumaroles with mud pool, and (d) the Bocca Grande fumarole. These mud pools are identified with green stars on Figure 4-5, 4-6 and 4-15 fumaroles are shown with black circles.*

4.3 Material and Methods

4.3.1 Electrical Resistivity Tomography: acquisition processing and inversion

During each ERT measurement, an electric current is injected into the ground between two current electrodes (A, B). This current generates an electrical field. The resulting electrical potential distribution is sampled between two voltage electrodes (M, N). Transfer resistance R (in Ω) is then calculated using Ohm's law: $R = \Delta V / I$, where ΔV denotes the electrical potential difference between M and N and I is the injected current between the current electrodes A and B.

In order to characterize the subsurface electrical conductivity of the Solfatara volcano, 73,987 transfer resistances were collected along 63 ERT profiles between 2008 and 2016 (Surveys information in Table S1 and the reliability of data with time investigated in Supporting Information, Text S1). We performed fourteen profiles crossing the crater rim and the main faults (Figure 4-1b). The density of the measurements was increased around the two major hydrothermal areas corresponding to the Bocca Grande fumarole and the Fangaia mud pools. Electrode spacing varies from 2 m on dense profiles, to 10 m and 20 m for the 0.95 km and 1.26 km-long profiles, respectively. For each ERT profile, we used either the Wenner or the Wenner-Schlumberger arrays because of their good signal-to-noise ratio. In addition, Pole-

Pole and Gradient configurations were realized on several profiles for a greater depth of investigation and a quick acquisition time, respectively.

Electrode coordinates were obtained using a real-time kinematic Global Positioning System (GPS) with 2 cm-accuracy. On some remote locations, a handheld GPS with a 2-m precision was used. Electrode elevations were recovered after a linear interpolation using a precise 1-m resolution Digital Elevation Model (DEM) to ensure a common elevation baseline for all electrodes.

Each transfer resistance value was obtained by stacking 3 to 7 individual measurements. Only measurements with a standard deviation below 5 % were retained for the inversion. Furthermore, it appeared that in the globally conductive area of the Solfatara crater, an injection current below 50 mA was not high enough to ensure robust resistance measurements, consequently we removed these data. At the end of the filtering process, 43,432 transfer resistance were kept for the inversion.

An unstructured mesh of the Solfatara volcano was constructed with 902,919 tetrahedral elements and 180,211 finite-element nodes using TetGen algorithm [Si, 2015]. The mesh was delimited by electrical resistivity surveys and covers a 0.68 km² ovoid area. The surface topography was integrated using the 1-m-accuracy DEM (Supporting Information, Figure 4-12). Mesh refinement was achieved near the electrodes location to improve the numerical accuracy [Johnson *et al.*, 2010]. In addition, five specific domains were defined to apply either distinct inversion options or a specific mesh refinement depending on the measurements density. The bottom of the mesh was set to 50 m b.s.l., based on the maximum depth investigation reached by the 1.26 km-long ERT surveys. Finally, an external domain was created by extending the mesh 20 km both laterally and at depth to avoid boundary effects.

The inversion of the electrical conductivity was performed using the E4D inversion code [Johnson *et al.*, 2010]. Regularization was done using classical first-order isotropic spatial derivative with deterministic smoothing constraints. Solving the inverse problem consists in minimizing the Occam's type objective function:

$$\Phi = \Phi_d(\mathbf{u}_d) + \beta \Phi_m(\mathbf{u}_m) \quad , \quad (4.1)$$

with $\mathbf{u}_d$ and $\mathbf{u}_m$ given by:

$$\mathbf{u}_d = \mathbf{W}_d(\mathbf{d}_{obs} - \mathbf{d}_{pred}) \quad , \quad (4.2)$$

$$\mathbf{u}_m = \mathbf{W}_m(\mathbf{m}_{est}) \quad , \quad (4.3)$$

where $\mathbf{d}_{obs}$ and $\mathbf{d}_{pred}$ are respectively the observed and simulated transfer resistance values, $\mathbf{W}_d$ is a diagonal data weighting matrix, which contains the reciprocal of the standard deviations of the measurements along the diagonal, and Φ_d represents the Euclidian L2 norm of $\mathbf{u}_d$.

In the model constraint term, $\mathbf{m}_{est}$ represents the estimated natural logarithm of the conductivity distribution, $\mathbf{m}_0$ represents a prior conductivity model, and $\mathbf{W}_m$ is the regularization matrix. Finally Φ_m is the Euclidian L2 norm of $\mathbf{u}_m$. The regularization matrix is formulated to impose

smoothly varying structure in the inverse solution when Φ_m is minimized. The regularization parameter (or tradeoff parameter) β determines how much weight is placed on minimizing Φ_m in comparison to Φ_d when minimizing the overall objective function. At the first iteration β starts at a large value, thereby imposing smoothness on the solution. As the inversion progresses, β is systematically reduced to enable reduction in Φ_d (i.e. to improve the data fit) by allowing greater heterogeneity in the resistivity distribution. By default, the β value is conservatively decreased by half of its previous value when the total objective function Φ decreases by less than 5 % compared to the previous iteration. At each iteration, data points whose weighted residual error exceeds three standard deviations from the mean weighted residual error are considered as outliers and removed (Supporting Information, Figure 4-14b). Note that outliers are defined at each iteration, which means that removed values can be reused in the next iteration. If the data are appropriately weighted, the inversion converges when the normalized χ^2 statistic (i.e. the squared RMS) reaches 1:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{d_{pred,i} - d_{obs,i}}{\sigma_i} \right)^2, \quad (4.4)$$

where N is the total number of transfer resistance data and σ_i is the standard deviation of the transfer resistance given by the following criteria proposed by *LaBrecque and Yang* [2001]:

$$\sigma_i = M d_{obs,i} + \gamma, \quad (4.5)$$

Here, $M = 0.05$, is a 5% error set for all data while $\gamma = 0.001 \Omega$ is considered as the instrument precision, and prevents measurements with excessively small transfer resistance magnitudes from dominating the inversion. We used $M = 5\%$ because 1) filtered data standard deviations are often lower than forwarding modelling errors, such that forward modeling errors determine the appropriate convergence criteria, and 2) forward modelling errors are typically no more than 5% of transfer resistance magnitude. Under these assumptions, the data may be slightly under-fit when $\chi^2 = 1$, but not over-fit, and therefore free from over-fitting induced artifacts.

The ERT inversion is a highly non-unique problem unless Occam's type regularization is used to constrain the solution [*Loke and Barker*, 1996]. Hence, additional constraints and a priori information have to be implemented to better constrain the sub-surface structure [*Doetsch et al.*, 2012; *Johnson et al.*, 2012; *Zhou et al.*, 2014]. We incorporated two prior constraints. First, the electrical conductivity of water in the Fangaia mud pool, is regularly measured around 1 S m^{-1} (Heiko Woith, personal communication, 2017). Hence, we defined a small mesh domain according to the spatial extent of this liquid area (70 m^2 , 2 m deep), and then fixed its electrical conductivity value during the inversion process [*Johnson et al.*, 2012]. In addition, a prior conductivity distribution was used as a starting model. It was obtained by interpolation of the 3-D resistivity model from Audio-Magnetotellurics (AMT) data inversion with a spatial resolution of $\sim 50 \text{ m}$ (Figure 4-4 and Supporting Information Text S3). These electromagnetic data were combined with a conductivity model, for the six first meters, derived from an EM-31 apparent conductivity data (Supporting Information Text S3 and Figure 4-13).

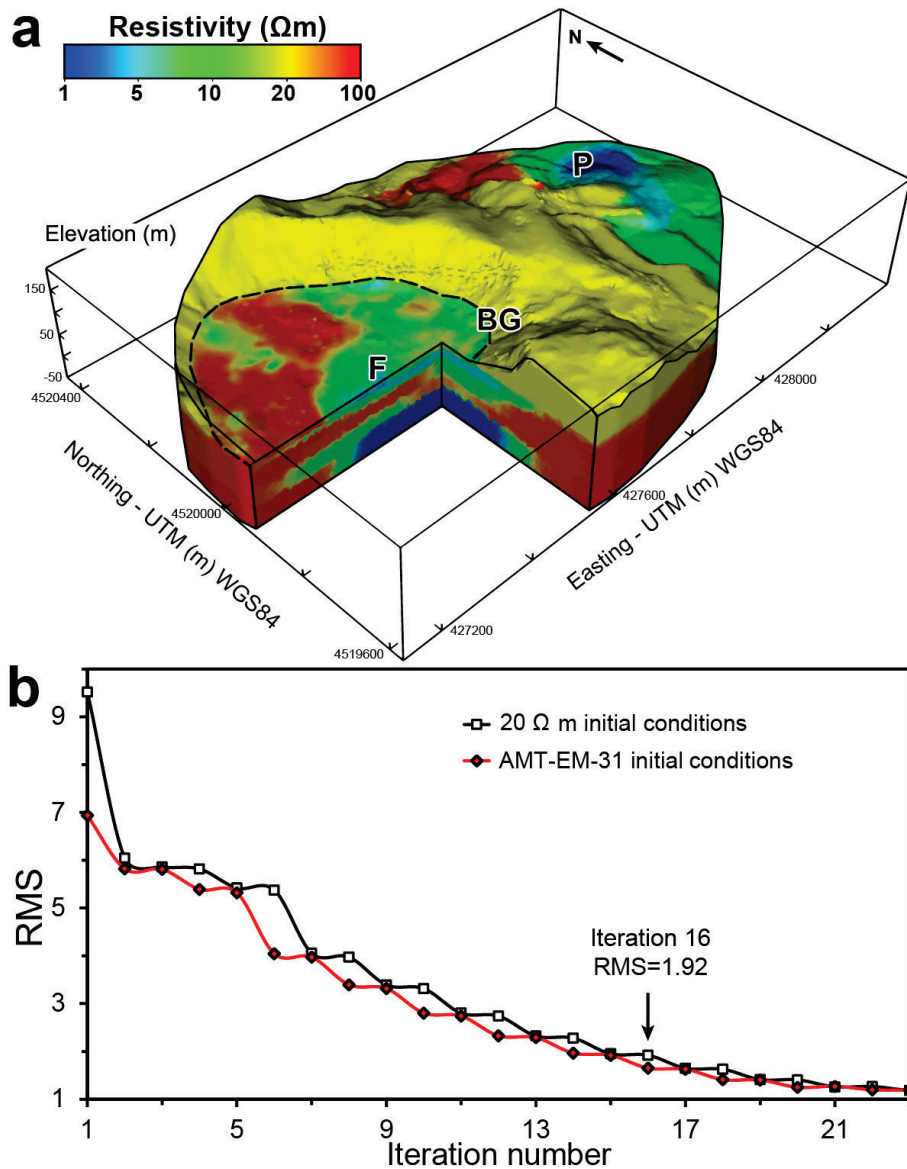


Figure 4-4 : Inversion of ERT data. **(a)** Initial electrical resistivity model (Ωm) derived from the interpolation of resistivity values found from inversion of electromagnetic data on the 902,919 elements of the mesh. Surface resistivity down to 6 meters is obtained after electromagnetic EM-31 data (inside the dotted line area, see Figure 4-4, 4-13 and Supporting Information Text S3 and). The deeper resistivity layers are taken from the Audio-Magnetotelluric surveys (AMT). In regions without AMT or EM-31 data, the resistivity has been fixed to the average value of 20 Ωm . Main locations are: Fangaia pool (F), the Bocca Grande fumarole (BG), and the Pisciarelli area (P). **(b)** Decrease of the RMS at each iteration for the two inversions: homogeneous initial model (20 Ωm) and heterogeneous initial condition derived from AMT and EM-31 conductivity surveys with prior constraints (see Supporting Information Figure 4-14c for RMS relative comparison). The AMT-EM-31 inversion has converged after 16 iterations with a RMS of 1.92. The AMT-EM-31 initial model slightly enhances the data fitting compared with the homogeneous one, especially in the earlier iterations. Consequently, we decided to present this model in the paper. However, the homogeneous model displays a similar structure but is less resolved in areas without ERT data.

In regions where no AMT or EM-31 data were available, the electrical resistivity was assigned to a value of 20 Ω m corresponding to the mean resistivity value of the 63 tomograms. As stated before, the convergence criterion of the inversion is given by a target value of the normalized chi-square in equation (4-4), which was determined assuming modeling errors are greater than measurement errors. After viewing the inversion results at each iteration, and as an extra precaution against over fitting the data, we opted to terminate the inversion before the normalized chi-squared reached unity. Under these conditions, the 3-D resistivity model of the Solfatara converged after 16 iterations, with a RMS of 1.92 (Figure 4-4b and Supporting Information Figure 4-14).

4.3.2 Temperature and CO₂ flux mapping

An infrared thermal image of the Solfatara crater and its surroundings was captured, using an Airborne Multispectral sensor Daedalus 1268 ATM Enhanced [Borfecchia *et al.*, 2013] on 19 December 2013, 04:00 (UTC). We orthorectified and geo-referenced this 1-m-ground-resolution image with 70 benchmark-points (Figure 4-5a).

Soil CO₂ flux measurements were carried out using the accumulation chamber method [Chiodini *et al.*, 1996] with an infrared gas analyzer LI-COR LI 800. Repeatability of field measurements is around 10 % [Chiodini *et al.*, 1998] and CO₂ saturation value of the detector is 20,000 ppm. The dataset includes 1,136 measurements that were interpolated using a geo-statistical ordinary kriging method (isotropic Gaussian semi-variogram model) to provide a mapping of soil diffuse CO₂ flux. In addition, we collected 2,085 soil temperatures at 30 cm depth using a thermal probe (K thermocouple) and used the same geo-statistical process to produce a soil temperature map (Figure 4-5b, c). Since both CO₂ flux and temperature surveys were collected between 2008 and 2016, we investigated their reliability with time which showed no significant changes of the main anomalies over the years (Supporting Information, Text S2).

4.3.3 Soil pH and CEC measurements

Accurate interpretation of self-potential signals (Supporting Information, Text S1) and electrical resistivity in terms of geological structures, fluid or clay content requires the knowledge of petrophysical properties. To this end, we performed soil measurements of CEC and pH on 27 representative samples inside the Solfatara crater (Figure 4-6).

In-situ soil pH measurements followed the protocol detailed by [Hendershot *et al.*, 2008] using a Woltcraft pH-meter PHT-01 ATC. In practice, 10 grams of soil are added into a beaker with 50 ml of deionized water. The suspension of soil is stirred intermittently for 30 min and left to rest 1 hour. Finally, pH measurement is realized on the supernatant.

The CEC was determined following the method proposed by Aran *et al.* [2008]. We adapted the protocol in order to keep a good precision and reproducibility for low values (< 2 meq 100 g⁻¹). For this purpose, we increased the soil mass from 2 to 10 grams and decreased the cobaltihexamine chloride concentration from 0.05 N to 0.01 N. In practice, 10 grams of dry soil are added into a propylene tube with 40 ml of 0.01 N cobaltihexamine chloride solution.

After 1 hour of shaking, supernatant is filtered on a 0.22 μm . Finally, absorbance is measured at 472 nm using a spectrophotometer. CEC is calculated with the following formula:

$$CEC_{A472} = \left[\frac{(A472_{0.05N} - A472_{sample})}{A472_{0.05N(sample)}} \right] \times 10 \frac{V}{m} 100, \quad (4.6)$$

where $A472_{0.05N}$ and $A472_{sample}$ are the absorbencies at 472 nm of 0.01 N cobaltihexamine chloride solution and of sample supernatant respectively, V is the volume (L) of cobaltihexamine chloride solution added to soil sample and m is the weighed dry soil (g). Repeatability of measurement was tested with 5 measurements performed on two samples and differences were lower than 10 %.

4.4 Results

4.4.1 Main degassing structure imaged by the ground temperature and soil CO₂ flux mappings.

The surficial extent of the Solfatara hydrothermal zone is well delimited on the maps of diffuse soil CO₂ flux and ground temperature, showing a clear spatial correlation (Figure 4-5). The main temperature and flux anomalies ($T > 40$ °C, at 30 cm depth, and soil CO₂ flux > 500 g m⁻² day⁻¹) are clustered inside the Solfatara crater and on its eastern flank, near Pisciarelli (Figure 4-5a). This diffuse degassing structure [Chiodini *et al.* [2001] of ~0.5 km² area coincides with the main SW-NE and N-S regional faults. This degassing activity leads to strong hydrothermal alteration with the formation of secondary minerals [Mayer *et al.*, 2016]. In this region, alteration results in a whitish to reddish color of the ground and the lack of any vegetation. The diffuse degassing structure can be subdivided in three main parts:

- (i) Diffuse degassing area in the central part of the crater, at the Solfatara crypto-dome and around main fumaroles with intense soil CO₂ flux from ~1,000 up to ~20,000 g m⁻² d⁻¹. The ground temperature (at 30 cm depth) can reach 98°C, which is close to the boiling temperature.
- (ii) Direct intense degassing at the main fumaroles; Bocca Grande (~165 °C, ~150 t d⁻¹ of CO₂), Bocca Nuova (~148 °C, ~50 t d⁻¹ of CO₂), and Pisciarelli (~115°C, ~300 t d⁻¹ of CO₂ after Aiuppa *et al.* [2013]). These vents lie on ring and buried faults after Isaia *et al.* [2015].
- (iii) Mud pools, where CO₂ and steam are bubbling through hot water (from 50 to 90 °C), marked by green stars on Figure 4-5. They are located inside the crater at the Fangaia, but also close to the Solfatara crypto-dome and at the Pisciarelli fumarole (Figure 4-3).

4.4.2 Petrophysical investigations

Maps of soil CEC and pH are shown on Figure 4-6. These parameters are correlated and display very low values ($CEC < 1$ meq 100 g⁻¹ and $pH < 2.5$) inside the crater, with minimum values in the Fangaia mud pool and close to the main fumaroles. Highest values ($CEC > 5$ meq 100 g⁻¹ and $pH > 3$) are located in vegetated areas and mainly related to the presence of organic matter, clearly visible in these samples.

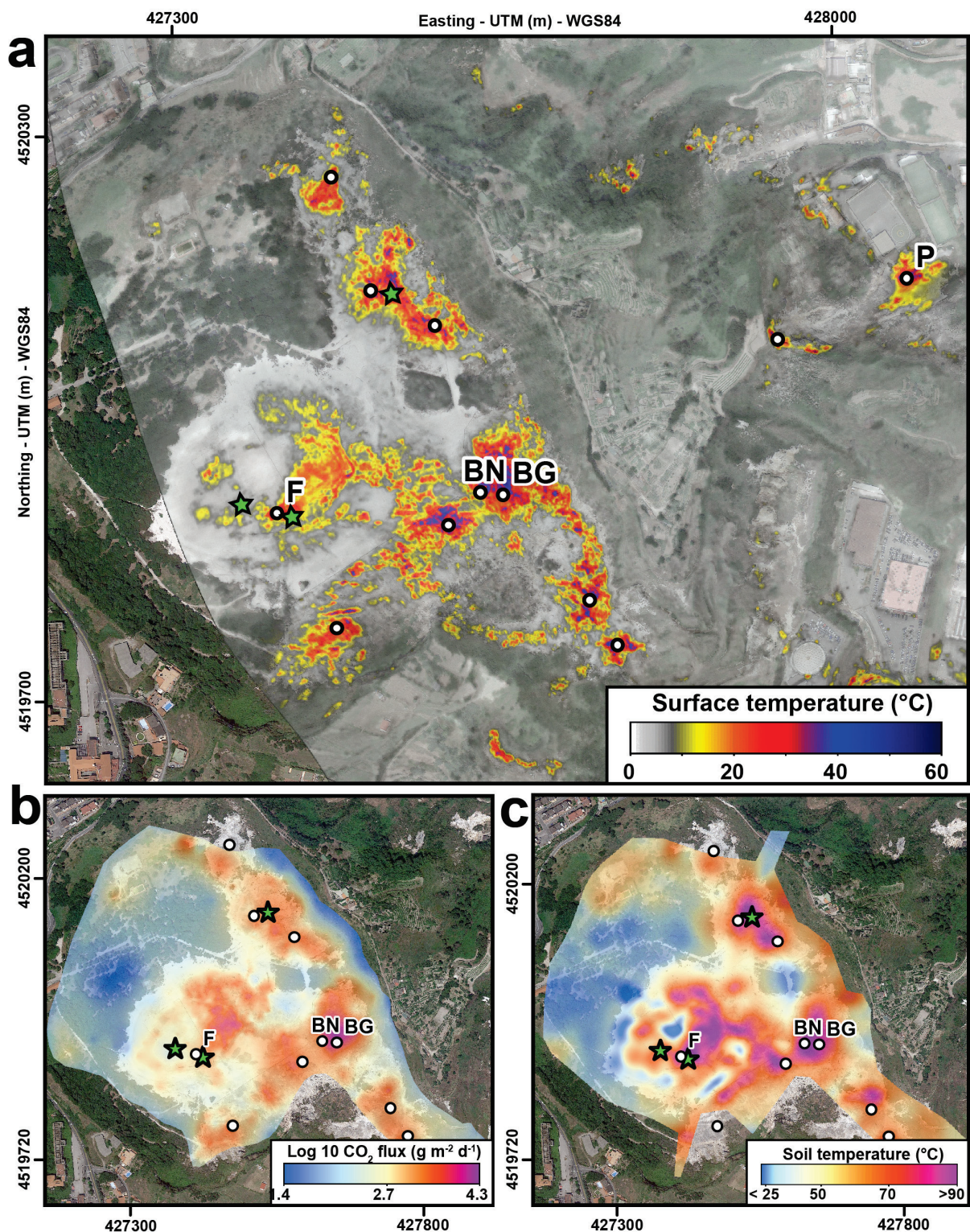


Figure 4-5 : Solfatara satellite image (2014) draped with (a) surface infrared thermal image (°C), (b) soil CO₂ flux (g m⁻² d⁻¹), and (c), and soil temperature (°C) at 30 cm depth. These values were interpolated using a geo-statistical ordinary kriging method (isotropic Gaussian semi-variogram model). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars.

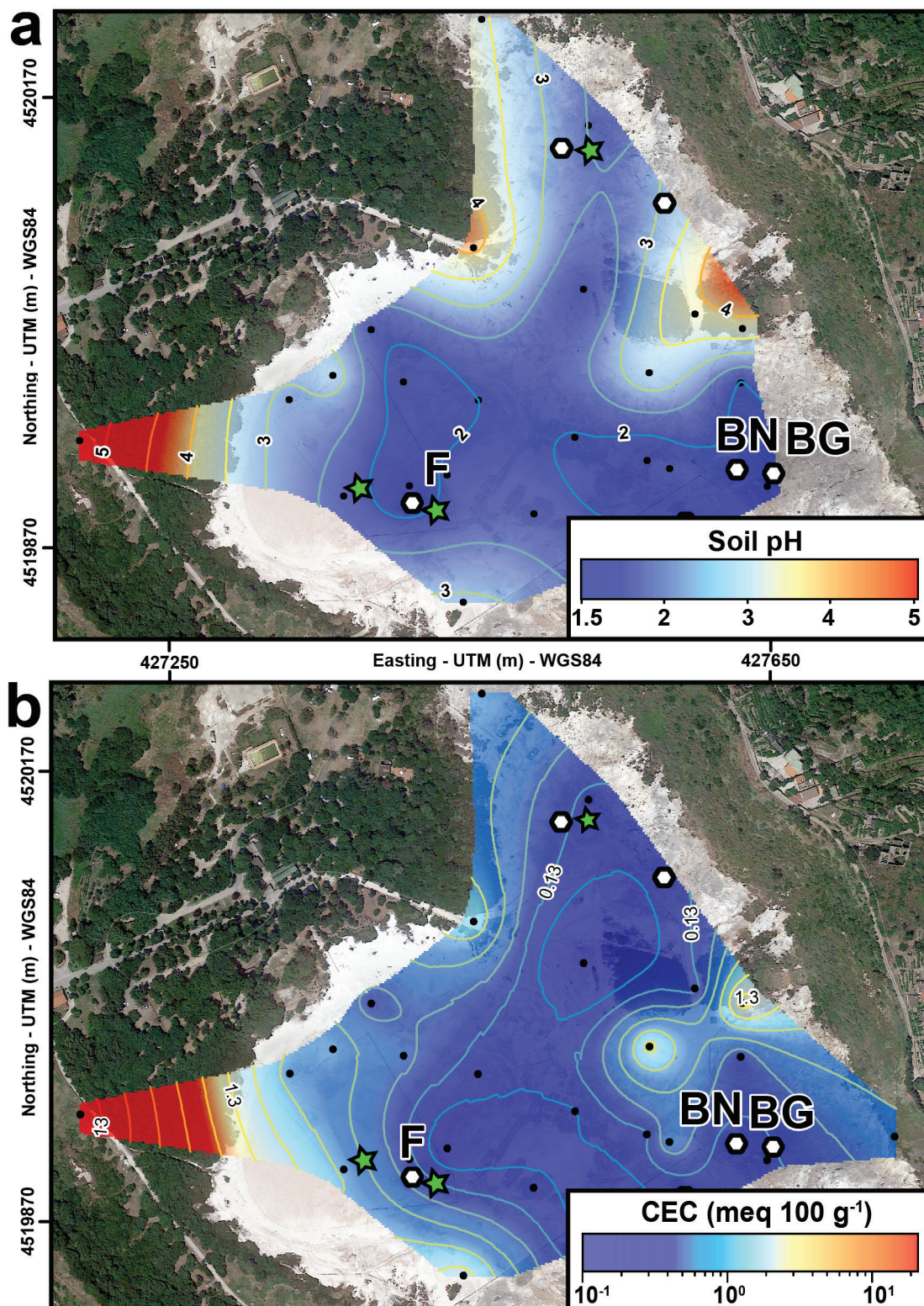


Figure 4-6 : Solfatara satellite image (2014) draped with a mapping of (a) soil pH, and (b) CEC values (meq 100 g⁻¹) for the 27 soil samples (black dots). These values were interpolated using geo-statistical ordinary kriging method (isotropic Gaussian semi-variogram model). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars.

4.4.3 3-D Resistivity model of Solfatara

The 3-D resistivity model of the Solfatara crater and Pisciarelli is characterized by low values ranging from 1 to 150 Ω m and thus, appears as globally more conductive than other volcanic edifices [Revil *et al.*, 2010; Revil *et al.*, 2011; Rosas-Carbajal *et al.*, 2016; Byrdina *et al.*, 2017]. The observed resistivity range is in good agreement with previous 2-D ERT studies [Bruno *et al.*, 2007; Byrdina *et al.*, 2014; Isaia *et al.*, 2015] and 2-D AMT surveys performed at the Solfatara [Troiano *et al.*, 2014]. It is also consistent with borehole resistivity measurements carried out in the Campi Flegrei caldera [Rabaut *et al.*, 2003; Giberti *et al.*, 2006]. The sensitivity of our model is satisfactory down to 150 m below the surface (50 m b.s.l.) in the center of the crater, and to 100 m below the surface (sea level) on outer edges and at Pisciarelli. Beneath sea level, the whole structure is conductive, with electrical resistivity $< 5 \Omega$ m, in good agreement with the AMT model. This low resistivity structure is mostly related to ERT surveys. However, in areas that are not covered by these surveys (e.g. N-E of the volcano), the AMT resistivity model provides additional constraints at depth, whereas the EM-31 resistivity model brings a minor contribution in the shallow sub-surface of the crater. Thanks to very high density measurements (43,432 points expanded on 0.68 km²), the model resolution at shallow depths reaches 1-2 m in the main fumarolic area, 4 m at the Fangaia, and 10 to 20 m close to the long ERT profiles.

To support our results, we present cross-sections of the 3-D resistivity model, overlain with maps of temperature, soil CO₂ flux, self-potential (from Byrdina *et al.* [2014]) as well as 3-D representations of electrical resistivity isovalues. Two resistivity cross-sections are shown on Figure 4-7 and 4-8 together with a surface temperature image, soil CO₂ flux and self-potential. The Pr1 cross-section is roughly W-E oriented, 1.2 km-long and passes through the main structures as the Fangaia mud pool, the hummocks area, the Bocca Grande fumarole, then finally crosses the Solfatara eastern rim and reaches the Pisciarelli fumarole. The Pr2 cross-section is N-S oriented, 800-m-long and crosses the Solfatara crypto-dome, the hummocks area, and finally the Mt Olibano lava dome. Location of the two resistivity cross-sections, Pr1 and Pr2, are represented by purple lines on Figure 4-7e together with the geological map after Isaia *et al.* [2015]. Both cross-sections have an investigation depth of 150-200 meters below the surface. The corresponding electrical resistivity sensitivity maps are shown on Figure 4-7d and 8c. The sensitivity is optimal around the Bocca Grande fumarole with values higher than 10⁻³. For values below 10⁻⁶, the resistivity model can be considered as poorly constrained and, consequently, the resistivity cross-section has been cut out according to this threshold.

4.4.4 Hydrothermal structures

Our resistivity model highlights several hydrothermal structures denoted by lowercase letters in Figure 4-7 and 4-8. The cross-section Pr1 shows a resistive structure of 20-40 Ω m labeled 'g' (as gas-dominated). This unit is located ~60 m beneath the Bocca Grande fumarole, and is directly connected to the vent by a ~10-m thick resistive channel. On the same profile, the Fangaia mud pools and Pisciarelli are both imaged as conductive bodies.

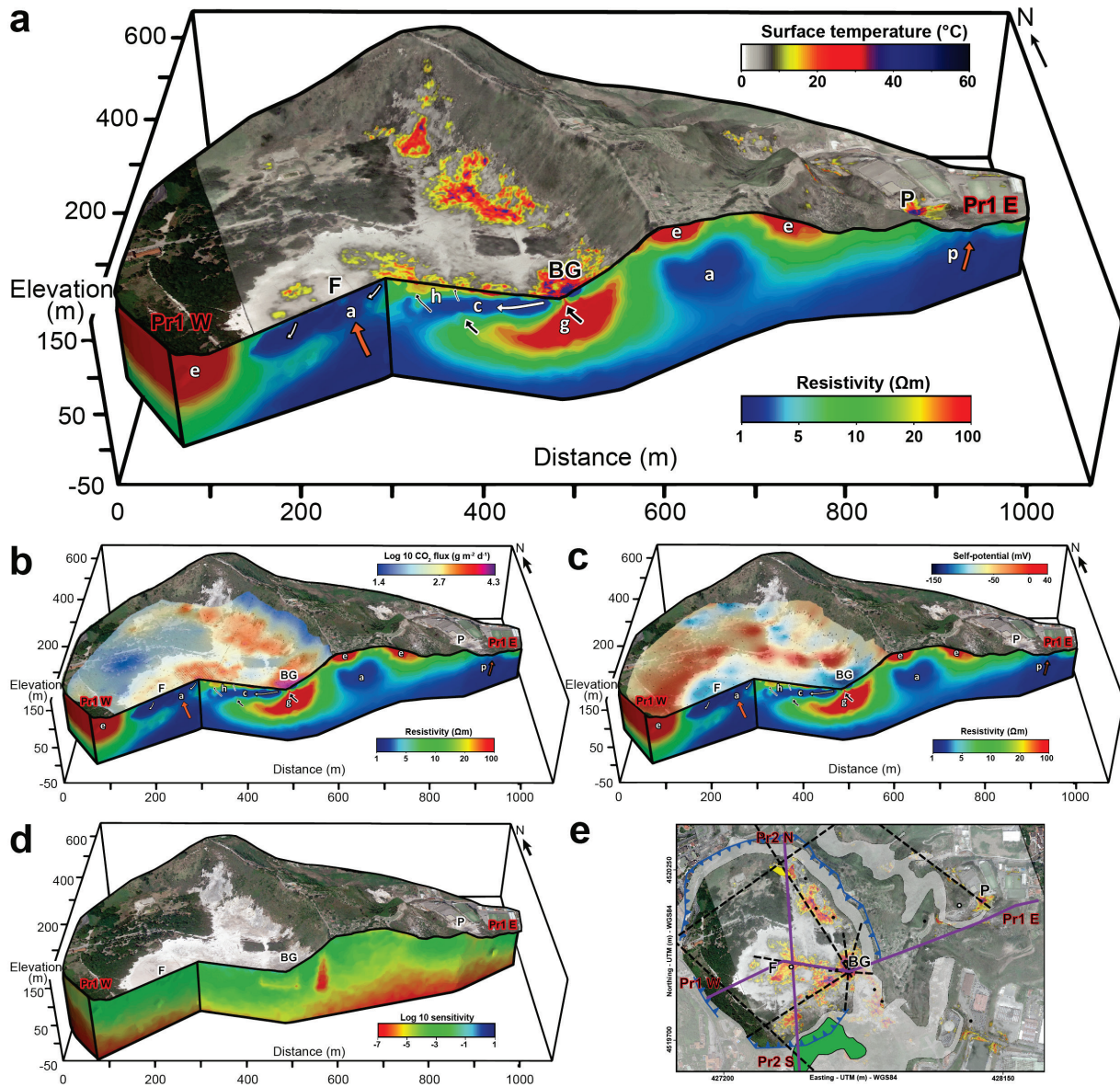


Figure 4-7 : Resistivity cross-section Pr1 overlapped with (a) surface temperature image (°C), (b) soil CO₂ flux (g m⁻² d⁻¹), (c) self-potential (mV) mapping (black dots indicate the measurements location), (d) Location of the two resistivity cross-sections Pr1, and Pr2 (purple lines) on Satellite image overlapped with geological map presented in Figure 4-1b, and (e) sensitivity of the 3-D cross-section. Pr1 crossing the Fangaia pool (F), the Bocca Grande fumarole (BG), and the Pisciarelli area (P). Principal units are 'g' = gas-dominated reservoir with a thin conduit towards Bocca Grande, 'p' = liquid-dominated plume, 'c' = area of formation, and circulation of condensate, 'e' = eruptive deposits (see results section for explanations), orange arrow = convective plume, black arrow = gas flow, and white arrow = liquid-dominated flow.

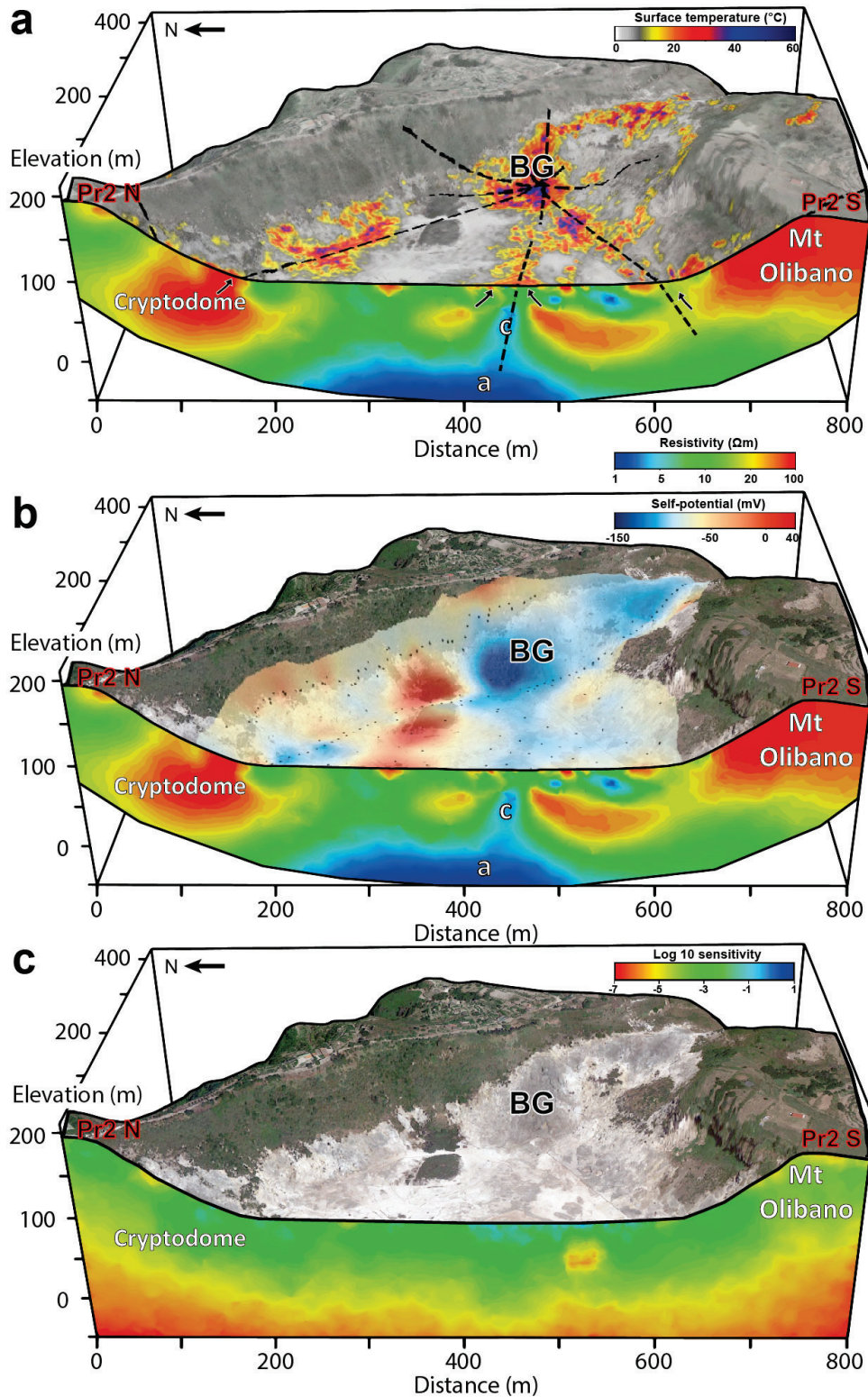


Figure 4-8 : Resistivity section Pr2 (see Figure 4-7e for location), crossing from N to S the Solfatara crypto-dome, and Mt Olibano draped with (a) surface temperature (°C), and (b) self-potential (mV) maps (black dots indicate the measurements location). Principal units are: 'a'=liquid-saturated, and or clay-rich area, 'c'=area of formation, and circulation of condensate, 'g'=gas-dominated reservoir; black arrow = gas flow, and white arrow = liquid-dominated flow. Black dotted lines indicate at the surface the main faults/fractures (as in Figure 4-1), and their prolongation at depth. The sensitivity of the 3-D cross-section is represented in (c).

At Pisciarelli, a conductive 'p' unit (as plume) of 5-10 Ω m reaches the surface on the eastern flank of the Solfatara crater. It is located in a high diffuse degassing area, near the Pisciarelli vent (Figure 4-3c). The Fangaia mud pool area appears as the most conductive region within the Solfatara crater, with resistivity ranging between 1 to 5 Ω m, and is denoted by 'a' (as Fangaia aquifer). At its surface, a 5 Ω m conductive layer extends over $\sim$ 400 m² and surrounds hot acidic mud pools. We used isovalues of electrical resistivity to image this 3-D structure beneath the Fangaia (Figure 4-9). It reveals a fairly symmetrical conical shape enlarging at depth toward the northwestern side, whose resistivity values progressively decrease in the central part and at depth reach a minimal value of 1 Ω m. On Pr1, a 1-10 Ω m inclined layer labeled 'c' (condensate flow) lies between the Bocca Grande fumarole and the Fangaia. Using a 7 Ω m resistivity isovalue, we delineate a $\sim$ 20 m-thick cylindrical channel sloping toward the Fangaia. This 'c' unit is also connected to two other intense degassing areas in the inner east and south crater flank (Figure 4-9).

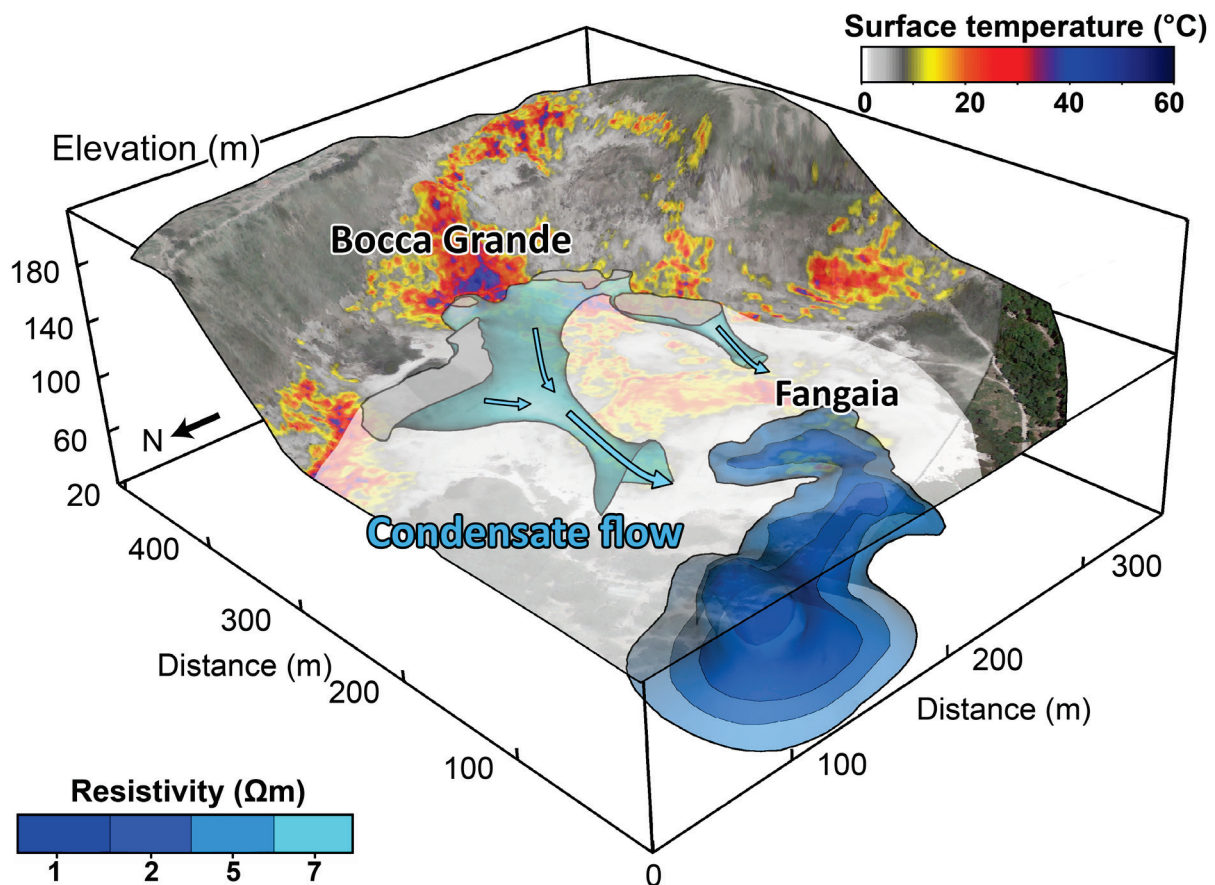


Figure 4-9 : Surface temperature ($^{\circ}$ C) map of the Solfatara crater with several 3-D electrical resistivity isovalues. The 7 Ω m isovalue in light blue, indicates the condensate flow ('c' unit), originates from main hot degassing areas, and flows toward the Fangaia mud pool. The Fangaia liquid-dominated plume is represented with 3 blue isovalues from 1 to 5 Ω m, and highlights the conical plume shape feeding the mud pool.

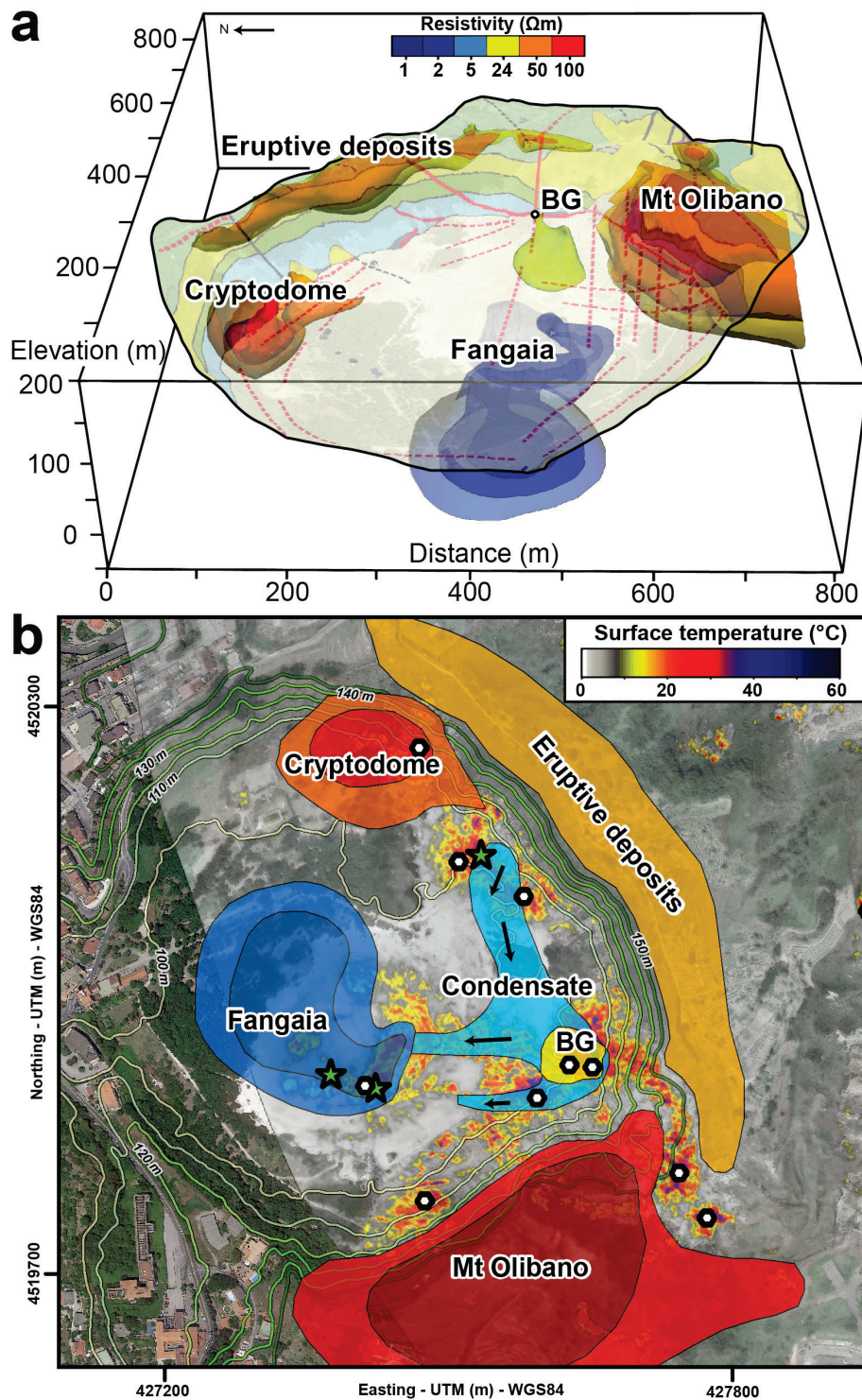


Figure 4-10 : Extent of the main resistivity isovalues at the Solfatara crater compared with, (a) the 3-D geological map, after Isaia et al. [2015], and (b) surface infrared thermal image ($^{\circ}C$) with the resistivity isovalues projection. The main resistivity structures are: Solfatara cryptodome Mt Olibano (50-150 Ωm , orange-red), eruptive deposits (20-50 Ωm yellow-orange), and hydrothermal structures: gas-dominated reservoir feeding the Bocca Grande fumarole (24 Ωm , yellow), condensate flow (7 Ωm light blue) and Fangaia mud pool plume (1-5 Ωm , blue). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars.

Comparing the resistivity tomograms with the geological map (Figure 4-10a) allows us to distinguish two volcanic structures presented in Pr2 and Pr1 cross sections. The first resistive structure of 50-150 Ω m is located in the S-SE part of the Solfatara crater on Pr2 (Figure 4-8), and corresponds to the ancient Mt Olibano lava dome. The latter extends from the surface down to 50 m b.s.l., at the bottom boundary of the model. Thermal anomalies are observed in the northern part of Mt Olibano, where there are buried faults. A second structure, with similar electrical resistivity values (50-100 Ω m), is found in the N-E part of the crater on Pr2 and represents the shallow part of the Solfatara crypto-dome [Isaia *et al.*, 2015].

On Pr1, an intermediate resistivity structure (20-50 Ω m) of ~30-m thickness, labeled 'e' unit (eruptive deposits), lies on the top of the crater rim and vegetated areas (Figure 4-7 and 4-10). This region does not display any thermal or gas flux anomalies, but clearly corresponds to the recent Solfatara and Astroni tephra deposits [Isaia *et al.*, 2015]. Two movies slicing the 3-D electrical resistivity model from W to E, and as a function of depth, are available in the supporting information (Supporting Information, Movies S1 and S2). Both movies are combined with the surface temperature map of the crater.

4.5 Discussion

4.5.1 Alteration and low-resistivity at the Solfatara crater

Geology at Solfatara is mainly composed of tephra deposits and ancient lava domes [Petrosino *et al.*, 2012; Isaia *et al.*, 2015]. These two types of volcanic materials generally display distinct resistivity signatures. For instance at Vulcano and Stromboli volcanoes, the electrical resistivity of massive lava ranges between 2000-5000 Ω m, which is 1-2 orders of magnitude higher than the tephra deposits one measured on the same volcanoes [Revil *et al.*, 2008; Finizola *et al.*, 2009]. Here, we observe lower electrical resistivity values (50-150 Ω m) at the Solfatara crypto-dome and Mt Olibano lava dome, which can probably be explained by the presence of fluids and possibly be associated to host-rock hydrothermal alteration. Indeed, the Solfatara crater has been hosting a sustainable hydrothermal system for the last ~4,000 years without eruptions [Isaia *et al.*, 2009]. Chemical weathering and leaching produced by the circulation of hot acid hydrothermal fluids, and meteoric water infiltration, are well-known processes with the capacity to almost completely alter volcanic rocks [Keller, 1980; Thien *et al.*, 2015].

4.5.2 Resistive gas-dominated reservoir feeding Bocca Grande fumarole

The resistive 'g' structure of 20-40 Ω m, is located at 60 m below the Bocca Grande fumarolic area (Figure 4-7a and 4-10) and intersects several faults at the Bocca Grande vent (Figure 4-8a), where soil temperature and soil CO₂ diffuse degassing are very high (> 98 °C and > 15,000 g m⁻² d⁻¹, respectively). We suggest it represents a gas-dominated reservoir feeding the Bocca Grande fumarole, for the following reasons:

The depth of 'g' unit is consistent with vapor-dominated conditions, considering a hydrostatic pressure at its top (6 bars) with a temperature larger than the vent (165°C).

The higher resistivity of this unit can be explained by the presence of steam in a porous medium, as the resistivity depends on fluid saturation of pore space [Roberts et al., 2001; Milsch et al., 2010]. Indeed, we calculated an increase of electrical resistivity from $\sim 1 \text{ } \Omega \text{ m}$ to $24 \text{ } \Omega \text{ m}$, when pore liquid fluid is substituted by a partial gas-saturation at 165° C (see Supporting Information, Text S4).

A $\sim 10\text{-m}$ thick resistive channel directly connects the gas-dominated reservoir to the vent. This conduit could be a fluid-filled fracture discharging at Bocca Grande fumarole. It is important to note that due to the dense ERT measurements in this area, the model resolution is sufficiently high to resolve this channel (Figure 4-7d).

The minimum of self-potential distribution in the crater (-150 mV) is correlated with the Bocca Grande fumarole (Figure 4-7c, 4-8b and Supporting Information Figure 4-15). Here, these negative streaming potential anomalies at fumaroles and the Fangaia mud pools are explained by a positive zeta-potential [Revil and Pezard, 1998] (Supporting Information Text S1), as the soil shows acidic pH (< 2) (Figure 4-6a and 4-15). Hence, in this case, an upwelling of fluids can generate negative self-potential values.

Using 2-D ERT surveys, Byrdina et al. [2014] recognized a resistive body underneath the Bocca Grande fumarole, as well as Troiano et al. [2014] with MT soundings (a comparison between MT and ERT models is presented in Supporting Information, Figure 4-16). We confirm this structure to be a gas-dominated reservoir as our present 3-D model is able to prove its connection to Bocca Grande fumarole (Figure 4-7). The location of the conduit is consistent with the maximum soil temperature, CO_2 flux, and negative self-potential anomalies. The volume of this vapor-dominated reservoir can be estimated to be around $25,000 \text{ m}^3$ using the $24 \text{ } \Omega \text{ m}$ resistivity isovalue (see Supporting Information Text S4). According to Fournier [2006], gas-dominated regions are under-pressurized with respect to the local hydrostatic gradient. Thus, a narrow low-permeability 'barrier' is needed at the top of the gas-reservoir to separate the vapor-static from the hydrostatic overlying region [Ingebritsen and Sorey, 1988], as observed in this study.

4.5.3 Channel of condensate water inferred from electrical resistivity

Although the emitted gas is mainly released into the atmosphere, a significant part of steam condenses at the Solfatara crater (few thousands of tons) when approaching the surface, due to atmospheric cooling [Chiodini et al., 2004]. The presence of water at the surface is obvious at the Fangaia mud pool, at the Pisciarelli fumarole and was recently observed in the inner N-E side of the crater (Figure 4-3b). Interestingly, no observations of such condensed water have been ever identified so far in Bocca Grande area. However, lying between the resistive gas-dominated reservoir 'g', and the surface, a conductive 'c' unit ($1\text{-}10 \text{ } \Omega \text{ m}$) could represent a

liquid-saturated layer formed by steam condensation. However, it should be noted that for a given temperature, the conductivity of this 'c' unit can be either attributed to surface conductivity, or fluid saturation and salinity.

Here, the very low soil CEC values ($< 2 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$, Figure 4-6b) measured in the crater, prove the surface conductivity represents a minor contribution with respect to the fluid conductivity. According to the power law relationship between CEC and surface conductivity [Revil *et al.*, 2017], the CEC of the 'c' unit corresponds to surface conductivities lower than 10^{-3} S m^{-1} . This value is one or two orders of magnitude lower than the measured electrical conductivity at the Solfatara (10^{-2} S m^{-1} up to 1 S m^{-1}). Consequently, the low resistivity values of the 'c' unit cannot be directly attributed to high surface conductivity.

The absence or the low content of such clay minerals was already attested at the Solfatara crater [Zimbelman *et al.*, 2005; Mayer *et al.*, 2016]. Indeed, in very acidic environments ($\text{pH} < 2$), such as the Bocca Grande fumarole and the Fangaia mud pool (Figure 4-6a), the formation of conductive clays is limited or does not take place, the alteration products being rather alunite and amorphous silica [Zimbelman *et al.*, 2005]. Hence, we demonstrate here that the shallow resistivity variations of the central zone of the Solfatara crater are essentially related to fluid content and temperature changes.

Consequently, we suggest that resistivity contrasts between 'g' and 'c' units are related to a sharp phase transition between a vapor-dominated area and a liquid-saturated zone. In absence of surface conductivity, the minimum electrical resistivity calculated for a full water saturation of tuff rocks at 105°C is about $\sim 2.5 \Omega \text{ m}$ (see Supporting Information Text S4). The resistivity observed near the Bocca Grande fumarole is consistent with this value (Figure 4-7). By choosing a higher resistivity ($7 \Omega \text{ m}$) as an isovalue of its boundaries, we highlight the shape of a pipe-like structure channelizing the condensate (Figure 4-9). This channel, of $\sim 30\%$ slope, drives the condensed water produced in the vicinity of the hottest degassing areas toward the Fangaia mud pool (Figure 4-10b). Interestingly, the channel is precisely oriented along a NW-SE buried fault inferred by Isaia *et al.* [2015] (Figure 4-8a), taking advantage of this high-permeability zone.

In order to study the condensate flow evolution along this channel, we extracted the 'c' unit resistivity values from the Pr1 resistivity cross-section (Figure 4-7). Results show the resistivity increases as the condensate flows downwards to the Fangaia (Figure 4-11). Therefore, to investigate if these resistivity variations could be due to an increase of temperature and gas content along the path, we have calculated the gas-saturation associated to the extracted electrical resistivity values (equations given in Supporting Information Text S4), considering the following assumptions:

(i) The fluid inside the condensed channel 'c' is characterized by saturation temperature of water (considering hydrostatic pressure) due to the buffering effect of steam present at boiling

point. This hypothesis is physically necessary to explain a two-phase region indirectly inferred previously and (ii) the tuff properties remain homogeneous along the 'c' units.

Near the Bocca Grande fumarole, results indicate that the condensate flow (at 105 °C) is liquid-saturated. Then, gas proportion increases in the downward channel to reach a saturation value of 0.5, close to the Fangaia. This increase in gas-saturation together with the high diffuse soil CO₂ flux measured at the surface (Figure 4-11) likely indicates that hot gases percolate through the channel. In addition, self-potential measurements along the profile show a decrease from the Bocca Grande area (-110 mV) towards the Fangaia (-80 mV). This positive variation of 30 mV is interpreted as a downward fluid flow from the Bocca Grande fumarole to the Fangaia.

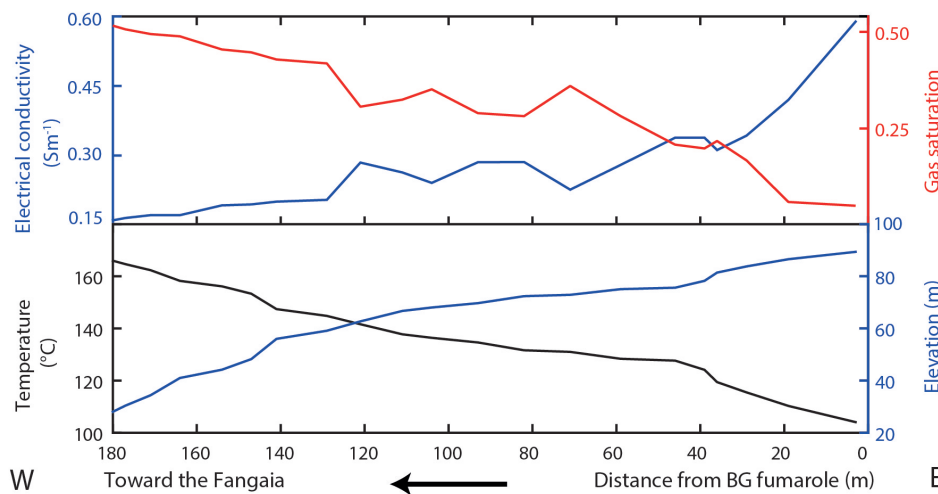


Figure 4-11 : Change in gas-saturation along the condensate unit 'c' shown in Figure 4-7 and 4-10 calculated from the electrical conductivity of the model assuming the temperature follows the saturation temperature curve vs. depth (see discussion 4.5.3 for explanations and Supporting Information Text S4 for equations).

4.5.4 Hummocks structures

In the central region of the crater, several hummocks ('h' units) are characterized by high temperature and soil CO₂ flux (> 80 °C and > 5000 g m⁻² d⁻¹ respectively, Figure 4-7a,b). An intense hydrothermal alteration has been identified in this area by Mayer *et al.* [2016], with formation of a thin (few cm-thick) layer of secondary minerals, including alunite and amorphous silica. The secondary mineralization, due to self-sealing processes, leads to a decrease of the permeability, which in turn impedes the degassing. This interpretation is confirmed by field observations: when a hole created by an electrode crosses this narrow impermeable layer (usually a few cms are necessary), a small fumarole appears and lasts a few hours, suggesting that a certain amount of gas was trapped at a shallow depth below alunite layers. Therefore, we suggest that the intermediate electrical resistivity values observed within the hummock unit (25-70 Ω m) are related to a partially gas-saturated porous rock. Since, this resistive area is also the site of the main thermal and soil CO₂ flux anomalies, we suggest a positive correlation between the presence of impermeable secondary minerals and gas-saturated area.

4.5.5 The Fangaia plume

The Fangaia mud pool collects distinct sources of condensed and meteoric water. First, the condensate flow is mainly produced at the Bocca Grande fumarolic area but it also originates from the Fangaia area itself, caused by high diffuse degassing. Second, rainwater flowing inside the Solfatara crater and carrying altered deposits, converges in the Fangaia topographical depression. Over time, this last process has created a flat area characterized by the lowest soil permeability identified inside the volcano (10^{-15} to 10^{-16} m², Cristian Montanaro, personal communication, 2017). The presence of altered deposits at Fangaia raises here the question about the origin of low resistivity values ($< 5 \Omega \text{ m}$). A liquid-saturated plume was proposed by *Byrdina et al.* [2014] to explain such values, however the statement whether electrical resistivity is associated either to clay or to fluid content was not really assessed. New evidence clearly characterizes the Fangaia mud pool as a liquid-dominated plume. Indeed, the negative self-potential anomalies demonstrate the upwelling of fluids (Figure 4-7). Moreover, the 3-D conical shape of the Fangaia mud pool (Figure 4-9) perfectly matches the mud pool location, high soil temperature and diffuse CO₂ flux area ($> 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and $> 5000 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ respectively). The electrical conductivity of the mud pool water ($\sim 1 \text{ S m}^{-1}$) is comparable with the values observed in the central part of the conical structure. This conductive area cannot be directly related to the presence of high surface conductivity (usually associated with the presence of high CEC-clay minerals) because of the very low CEC and pH values ($0.1\text{-}0.5 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$, and $\text{pH} < 2$, Figure 4-6). Our interpretation of a liquid plume is also consistent with results of *Serra et al.* [2016] who performed a 3-D active seismic tomography in the Fangaia area. The abrupt attenuation of S-wave in the eastern part of the Fangaia was interpreted as a sharp transition between an unsaturated medium and the Fangaia liquid-saturated plume. The latter was also identified by *De Landro et al.* [2017] with 3-D P-wave velocity model, and by *Pilz et al.* [2017] using noise-based Rayleigh and Love wave 3-D inversion. It is worth noting that the deep structure of Fangaia conical plume is shifted to the West compared to the surface degassing structure, and points to the lowest elevations of the crater rim (Figure 4-10b), indicating fluid flow is driven by the topography.

4.5.6 Pisciarelli area

The Pisciarelli fumarole has a lower discharge temperature than the Bocca Grande fumarole ($\sim 115^{\circ}\text{C}$ vs. $\sim 165^{\circ}\text{C}$) despite its high, almost double, degassing rate. A large amount of steam condenses in this rapidly evolving fumarole of Campi Flegrei caldera (Figure 4-3c). Therefore, the conductive structure ($5\text{-}10 \Omega \text{ m}$) identified at depth can be interpreted as a liquid-dominated plume (Figure 4-7). No resistive body was found underneath the fumarole, probably because of the low resolution of the resistivity model near the Pisciarelli area (20 m inter-electrode spacing), and because a temperature of 115°C is too low to form a shallow gas-reservoir.

4.6 Conclusion

We have performed a high-resolution 3-D electrical resistivity imaging of the Solfatara volcano with 43,432 transfer resistance measurements. For the first time, we have imaged together the Solfatara crater with the Pisciarelli fumarolic area, and highlighted the main geological structures, lava domes and tephra deposits (Figure 4-10). The metric-resolution obtained around Bocca Grande fumarole allowed us to accurately decipher its shallow anatomy. This vent is connected through a ~ 10 -m-thick conduit to a gas-dominated reservoir whose volume can be estimated $\sim 25,000 \text{ m}^3$. The intense degassing activity around the fumaroles produces a large amount of condensed water which flows inside a buried NW-SE fault towards the Fangaia mud pool. The Fangaia and the Pisciarelli areas appear as two conductive liquid-dominated plumes where a significant quantity of water condenses, explaining the presence of mud pools.

We solved a long-discussed ambiguity concerning the nature of the shallow low conductive body below the Solfatara crater. Indeed, the low soil CEC values measured in the crater suggest a negligible contribution of surface conductivity, mainly attributed to clay-rich sediments. This interpretation is supported by low soil pH value (< 2) measured within the crater, as alteration processes cannot lead to the formation of conductive clay minerals in such an acidic environment. Hence, we conclude the shallow variations of resistivity are mainly related to fluid content and temperature.

At larger depths, from 0 to 50 m b.s.l., the globally conductive area ($< 5 \Omega \text{ m}$) underneath the Solfatara could correspond to a clay-rich cap rock, common on geothermal areas. Indeed, in this anoxic region, H_2S cannot be oxidized into sulfuric acid. Consequently, pH values should be higher and conductive clay minerals can be formed. This conductive layer at depth could be similar to the maar-diatreme structure of the Suoana crater (Myakejima volcano, Japan) studied by *Geshi et al.* [2011], where an altered zone at 200 m below the crater floor is interpreted as a clay-rich region, as we suppose for the Solfatara crater.

The present study highlights the complex multiphase 3-D structure of the shallow Solfatara hydrothermal system. The approach used in our work is relevant to understand better the dynamics of hydrothermal systems in calderas, and brings a new insight into modeling and assessing the present unrest activity at the Campi Flegrei caldera.

4.7 Acknowledgements

Most of the computations presented in this paper were performed using the Froggy platform of the CIMENT infrastructure (<https://ciment.ujf-grenoble.fr>), which is supported by the Rhône-Alpes region (GRANT CPER07_13 CIRA), the OSUG@2020 labex (reference ANR10 LABX56) and the Equip@Meso project (reference ANR-10-EQPX-29-01) of the programme Investissements d'Avenir supervised by the Agence Nationale pour la Recherche. This research was supported by Med-Suv project. MED-SUV has received funding from the European Union's Seventh Program for research, technological development and demonstration under the

call FP7 ENV.2012.6.4-2 and grant agreement No 308665. Both the data and input files necessary to reproduce the figures are available from the authors upon request (marceau.gresse@gmail.com). We sincerely thank Agata Siniscalchi and co-workers, for sharing their resistivity data obtained from a magnetotelluric survey of the Solfatara-Pisciarelli area. We are grateful to Heiko Woith from GFZ Postdam for kindly sharing electrical conductivity data of water at the Fangaia mud pool. We are also grateful to Cristian Montanaro from Auckland University, for providing us soil permeability data. The 1-m DEM used in this study was acquired thanks to a high-resolution airborne LiDAR, performed in 2009 by the Province of Naples council in the framework of the CECOSCA Project.

4.8 Supporting Information

4.8.1 Text S1 interpretation of self-potential signals on volcanoes

Self-Potential (SP) measurements allows to infer the direction and the dynamics of hydrothermal circulations [Aizawa *et al.*, 2005; Finizola *et al.*, 2009; Revil and Jardani, 2013]. On volcanoes, SP mainly measures the electrical potential created by the migration of excess charges in the electrical diffuse layer of minerals (streaming current). The SP method has been used to highlight the rising of hydrothermal fluids, usually characterized by positive SP anomalies, as well as the downward of fluids along the volcanic edifices slopes [Finizola *et al.*, 2003; Ishido, 2004; Revil *et al.*, 2011; Villasante-Marcos *et al.*, 2014]. SP depends however on a multitude of parameters and its interpretation is not straightforward. In particular, both amplitude and polarity of SP depends on a pH-value of the pore filling water [Revil and Pezard, 1998]. Hence, for low pH values ($\sim 3-4$) the sign of the SP can be inverted and consequently the signal has negative values associated to a rising of fluids.

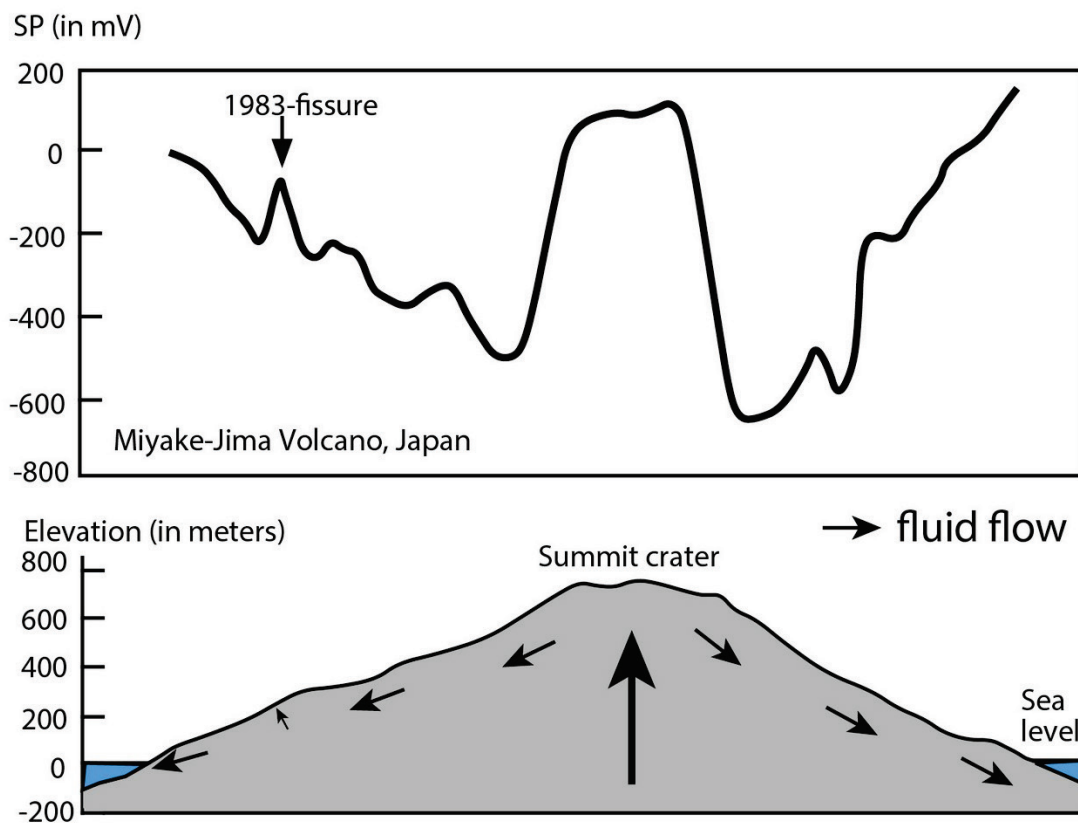


Figure: Self-potential anomaly recorded at the Miyake-Jima volcano (adapted from Revil *et al.*, 2002, with data from Sasai *et al.* [1997]). Here the upward flow of the ground water produces the positive SP anomaly.

4.8.2 Text S2. Data stability with time

3-D Electrical Resistivity Tomography (ERT)

Our field campaigns were carried out between 2008 and 2016, during the period of unrest of Campi Flegrei caldera, therefore the temporary changes of the hydrothermal system and consequently, of the resistivity model, could not be excluded. The Figure below compares two small-scale 3-D ERT models of the same central area in Solfatara crater taken seven years apart. The striking similarity of both ERT inversions suggests that the temporary variations of the resistivity structure can be neglected in our study.

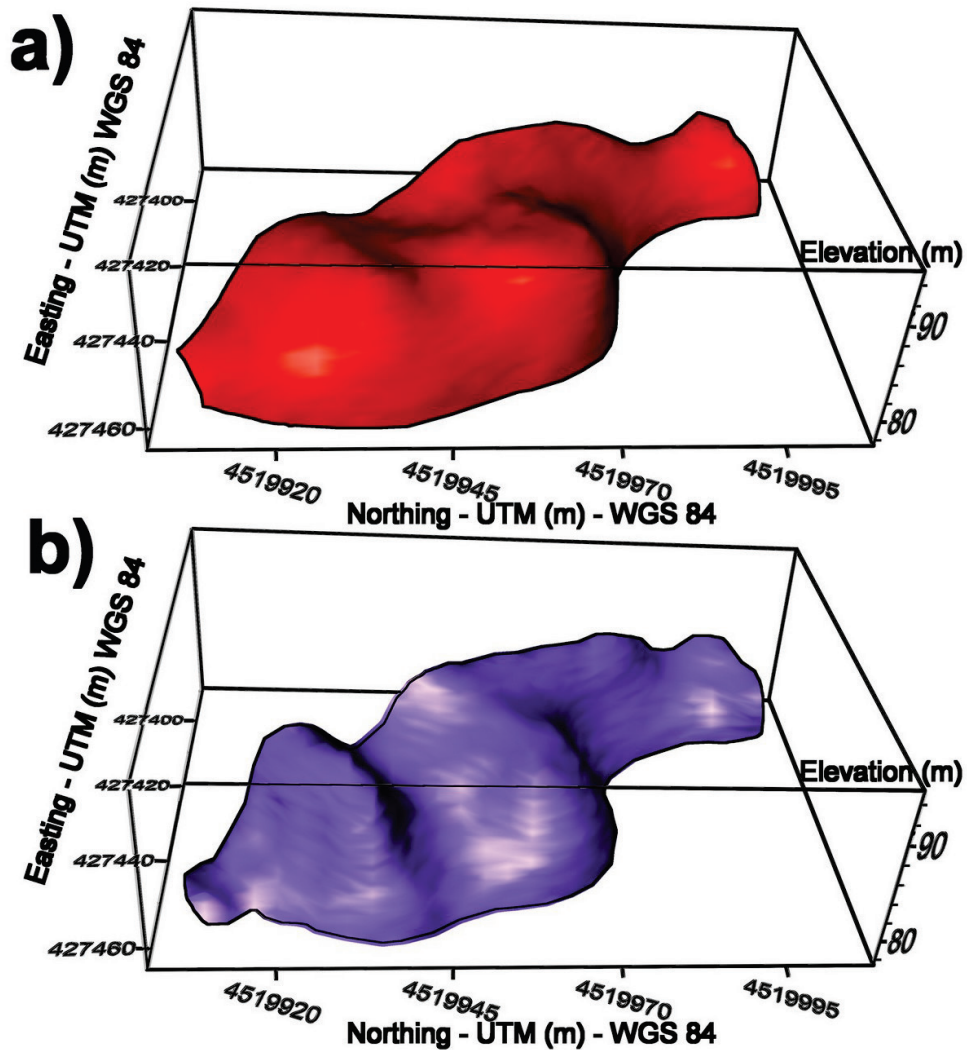


Figure : 5 Ω m electrical resistivity isosurface obtained from two ERT campaigns in the eastern part of the Fangaia mud pool. Red color in (a), indicates this isosurface in March 2014 whereas purple color in (b), display it in March 2008. The two dataset were filtered with the same criterion and independently inverted with RES3DINV [Loke, 2002] using smoothness-constrained least-squares algorithm. The choice of the 5 Ω m resistivity isosurface is associated to the liquid-dominated area of the Fangaia plume as explained by [Byrdina et al., 2014]. Boundaries of the conductive body underneath the Fangaia are very similar for the two ERT dataset, with slight resistivity differences about 1 Ω m amplitude.

Soil CO₂ and temperature

An increase of the diffuse degassing structure is observed at Solfatara crater since more than 10 years [*Chiodini et al.*, 2010; *Chiodini et al.*, 2015]. Our soil CO₂ flux and temperature maps (containing 1136 and 2085 points, respectively) are produced with data measured over seven years, therefore temporary variations of both data sets should be discussed. To this end, we compare the infrared thermal image captured in 2014, with soil CO₂ flux and temperature maps acquired five years earlier (Figure 4-5). A positive correlation between soil CO₂ flux and temperature is expected because of latent heat released during condensation of steam [*Chiodini et al.*, 2005]. The three maps display indeed a clear positive correlation on the main anomalies, despite the time lapse between the data acquisitions. Therefore we conclude that the soil CO₂ flux and temperature mapping realized at the Solfatara are not strongly distorted by temporal degassing fluctuations, and are sufficiently sampled to clearly reproduce qualitatively the main degassing anomalies, which is the intended goal.

4.8.3 Text S3. Calculation of true electrical conductivity from EM-31 soundings and 3-D AMT survey.

AMT survey

3-D AMT survey is an unpublished work realized by Siniscalchi et al. (University of Bari, Italy) in 2014 in the vicinity of the Solfatara crater and Pisciarelli. 43 soundings were recorded between 0.1-105 Hz with two distinct sensors, using a Stratagem EH4 system. More information are available on the MED-SUV Report Summary – CORDIS (http://cordis.europa.eu/result/rcn/191839_en.html).

Calculation of true conductivity from EM-31 soundings

EM-31 horizontal sounding reflects the mean apparent conductivity (σ_a) of the 6 first meters of the subsurface soil, but not the true bulk conductivity. We thus used the shallow resistivity values below the ERT profiles (σ_{ERT}) to ensure the calibration of EM31 data. The latter is estimated using a linear regression between EM-31 σ_a and σ_{ERT} . The linear regression indicates a reasonably good correlation between σ_a and σ_{ERT} ($r^2=0.66$). Calculated σ (derived from EM-31 survey) has a higher resolution in the six first meters than the AMT resistivity model. For these reason, we decided to replace the AMT resistivity data by the calculated σ into the mesh. This interpolation process was realized up to 6 meters depth (see Figure 4-4a), because it corresponds to the limit sensitivity of EM-31 methods.

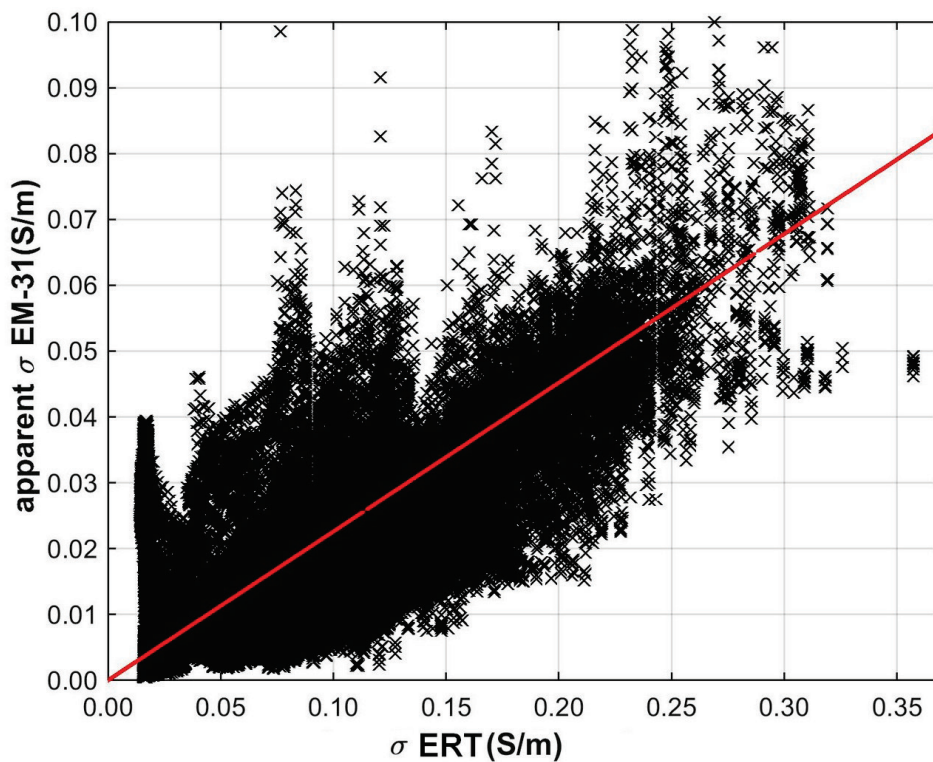


Figure : apparent EM-31 conductivity σ_a function of the shallow σ_{ERT} . Red line indicates the linear regression $y=4.42*x$ with $r^2=0.66$ for 69,265 elements of the mesh located up to 6 meters beneath the surface.

4.8.4 Text S4. Calculation of electrical conductivity value associated to tuff porous rocks.

We have estimated the electrical conductivity of subsurface rocks using the following equation from [Revil *et al.*, 2017c and references therein]:

$$\sigma' = \frac{1}{F} S_w^n \sigma_w + \left(\frac{1}{F\phi} \right) S_w^{n-1} \rho_g \beta_{(+)} (1 - f) CEC , \quad (4.7)$$

with σ' the bulk electrical conductivity, ϕ is the medium porosity, F the intrinsic formation factor associated to the connected porosity by Archie's law [Archie, 1942] $F = \phi^{-n}$, with n , the saturation exponent assumed equal to 2. S_w is the pore volume space fraction occupied by liquid (with a residual value of 0.05), with the following relation $\phi^m = \phi^m S_w^n$ [Waxman and Smits, 1968] considering $m=n$. σ_w is the electrical conductivity of the pore fluid assumed constant at 0.1 S m^{-1} , $\beta_{(+)}$ the ionic mobility of cations in the bulk pore water ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$) assumed here equal to 5.19 for a fluid with NaCl. CEC is the Cations Exchange Capacity (C kg^{-1} , with $1 \text{ meq}/100\text{g} = 963.20 \text{ C.kg}^{-1}$), ρ_g represents the grain density supposed equal to 3000 kg m^{-3} for volcanic rocks, and f (dimensionless) denotes the partition coefficient (fraction of counterions in the Stern layer) equal to 0.95. The following terms are temperature dependent after Revil and Pezard [1998]:

$$\sigma_w(T) = \sigma_w(T_0) [1 + \alpha_f (T - T_0)] , \quad (4.8)$$

$$\beta_{(+)}(T) = \beta_{(+)}(T_0) [1 + \alpha_{(+)} (T - T_0)] . \quad (4.9)$$

T_0 is the reference temperature equal to 300 K, the two coefficient $\alpha_f \approx 0.023 \text{ K}^{-1}$, and $\alpha_{(+)} \approx 0.037 \text{ K}^{-1}$, are temperature independent.

Numerical applications for tuff homogeneous rock properties:

We used homogeneous rock properties: with a porosity of 0.4, consistent for Campi Flegrei tuffs formation after Vanorio *et al.* [2002]. The CEC value is assumed equal to $0.1 \text{ meq}/100\text{g}$, an average value of the Solfatara area according to Figure 4-6b.

The hypothesis of homogeneous rock properties remains a strong assumption here, since the Solfatara is a highly heterogeneous region. However, no data of rock properties are available at depth (only on superficial layers) in the Solfatara crater. Hence, the resistivity and gas-saturation calculation presented here, should be considered as a first order estimation and not as true values.

Resistivity calculation for the gas-dominated reservoir beneath Bocca Grande ('g' unit)

The electrical resistivity of the gas-dominated reservoir located underneath Bocca Grande was calculated considering a rock temperature of 165°C and a partial gas-saturation ($S_g=0.75$ with $S_g = 1-S_w$). Hence, we obtained an electrical resistivity of 24 Ω m, and used it to plot and assess the volume of the gas-dominated reservoir ($\sim 25,000$ m³, labeled 'g' unit in the paper) feeding Bocca Grande vent. It is of note that without this gas-saturation ($S_g=0.05$), the resistivity calculated would be much lower: 1.5 Ω m.

Resistivity calculation for the condensed water ('c' unit)

In order to infer the electrical resistivity related to the condensate flow ('c' unit), we considered a temperature of 105°C without initial gas-saturation ($S_g=0.05$). The electrical resistivity calculated is then 2.5 Ω m, and matches with resistivity measured at the beginning of the condensate 'c' unit (Figure 4-7a and 4-9). As the condensate water flows and is heated toward the Fangaia, the gas-saturation increases. Consequently, resistivity also increase during its path, with 7 Ω m close to the Fangaia. Finally, we used this 7 Ω m resistivity isovalue to plot the condensate flow.

Resistivity calculation for the Fangaia liquid-dominated plume ('a' unit)

The electrical resistivity related to the Fangaia liquid-dominated plume (Figure 4-9) has been calculated considering tuffs at 75°C and liquid-dominated ($S_g=0.05$). The resulting electrical resistivity value was 5 Ω m and has been used to plot the 'a' unit of the Fangaia plume. The following table summarizes all the resistivity calculations presented above:

Table: Parameters used for resistivity calculation of the main hydrothermal structures at the Solfatara crater.

	ϕ	CEC (meq/100g)	S_g	$T(^{\circ}\text{C})$	ρ (Ω m)
Bocca Grande gas-dominated	0.4	0.1	0.76	165	24
Bocca Grande without gas saturation	0.4	0.1	0.05	165	1.5
Condensat isovalue - beginning path	0.4	0.1	0.05	105	2.5
Condensat isovalue - end path	0.4	0.1	0.55	165	7
Fangaia liquid-dominated plume	0.4	0.1	0.2	60	5

4.8.5 Supplementary Figures

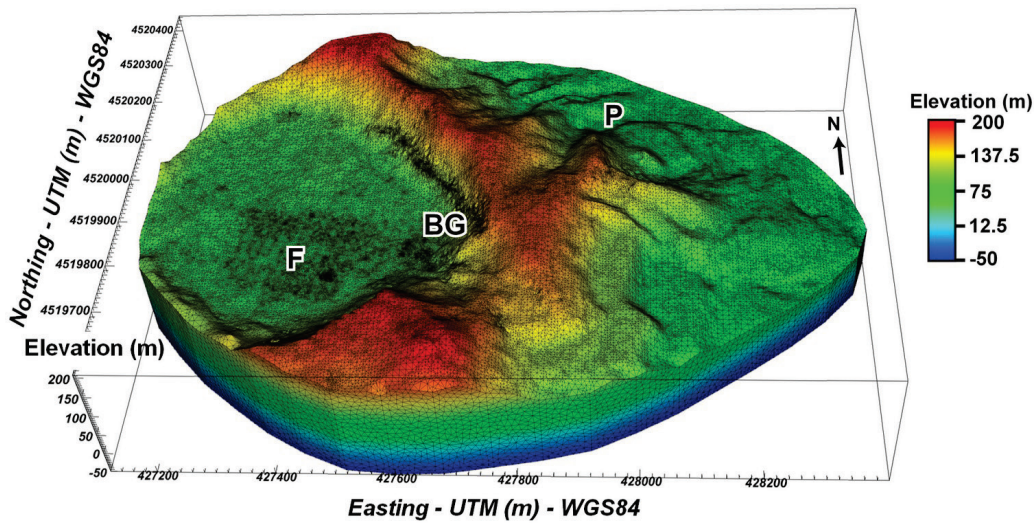


Figure 4-12 : Central section of the Solfatara mesh with 813,353 tetrahedral elements used for the resistivity inversion. The volume of elements ranges between 5 and 500 m³ in the central section, whereas it reaches 3.27 x 10⁶ m³ in the external area. Indeed, the mesh extends 20,000 m both laterally and at depth, with 89,566 non-central elements to avoid boundary effects (not shown here). Main locations are: the Fangaia mud pool (P), Bocca Grande (BG), and the Pisciarelli area (P).

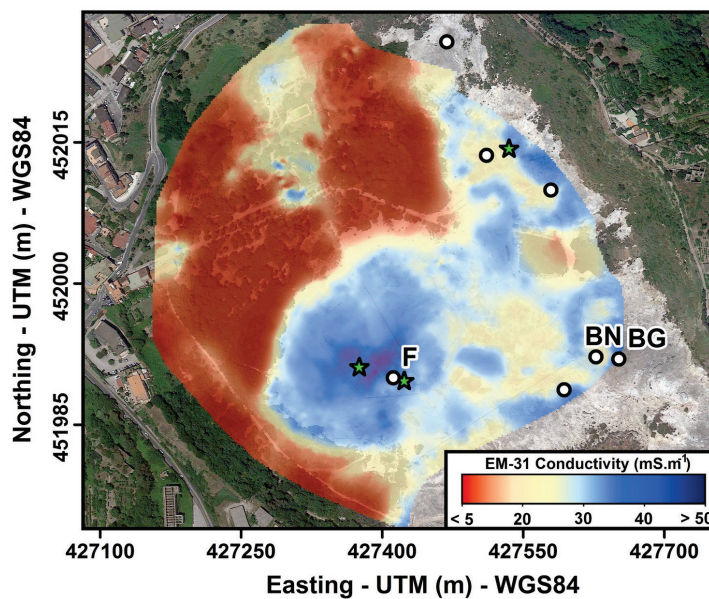


Figure 4-13 : Solfatara satellite map (2014) draped with EM-31 apparent conductivity (Ωm) (vertical sounding). The apparent conductivity averaged over the 6 first meters of subsurface was measured in May 2014, using electromagnetic slingram method. Measurements were automatically recorded at 2 Hz, thanks to a Geonics EM 31-MK2 (vertical sounding, 9.8 kHz, McNeill [1980]) connected to a field computer and a GPS antenna (Allegro MX). The 19,465 data were interpolated using geo-statistical ordinary kriging method (isotropic Gaussian semivariogram model). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars.

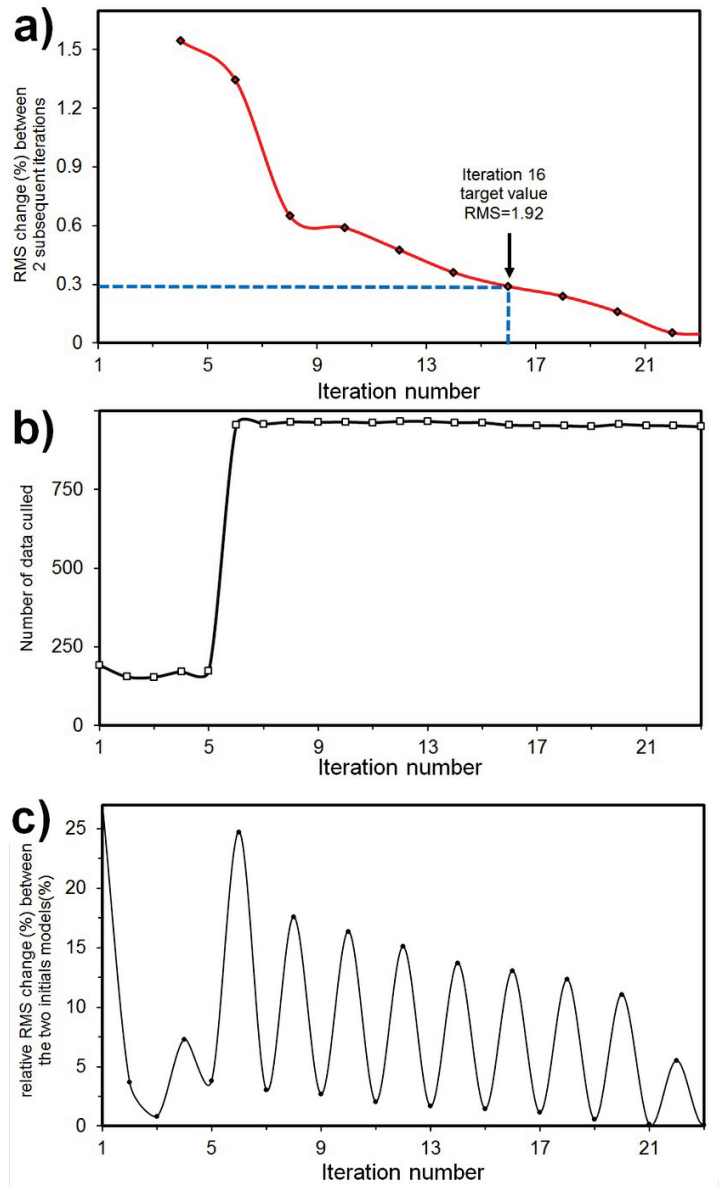


Figure 4-14 : (a) RMS change (%) between two subsequent iterations derived from the AMT-EM-31 initial model, only at iteration where β is reduced. The blue dotted line, indicates that the inversion has converged after 16 iterations. (b) Number of data culled for AMT-EM-31 initial model. (c) Relative RMS change (%) between AMT-EM31 initial model and homogeneous initial model (20 Ω m). Oscillations are due to the reduction of β which does not occur at the same iteration for both models.

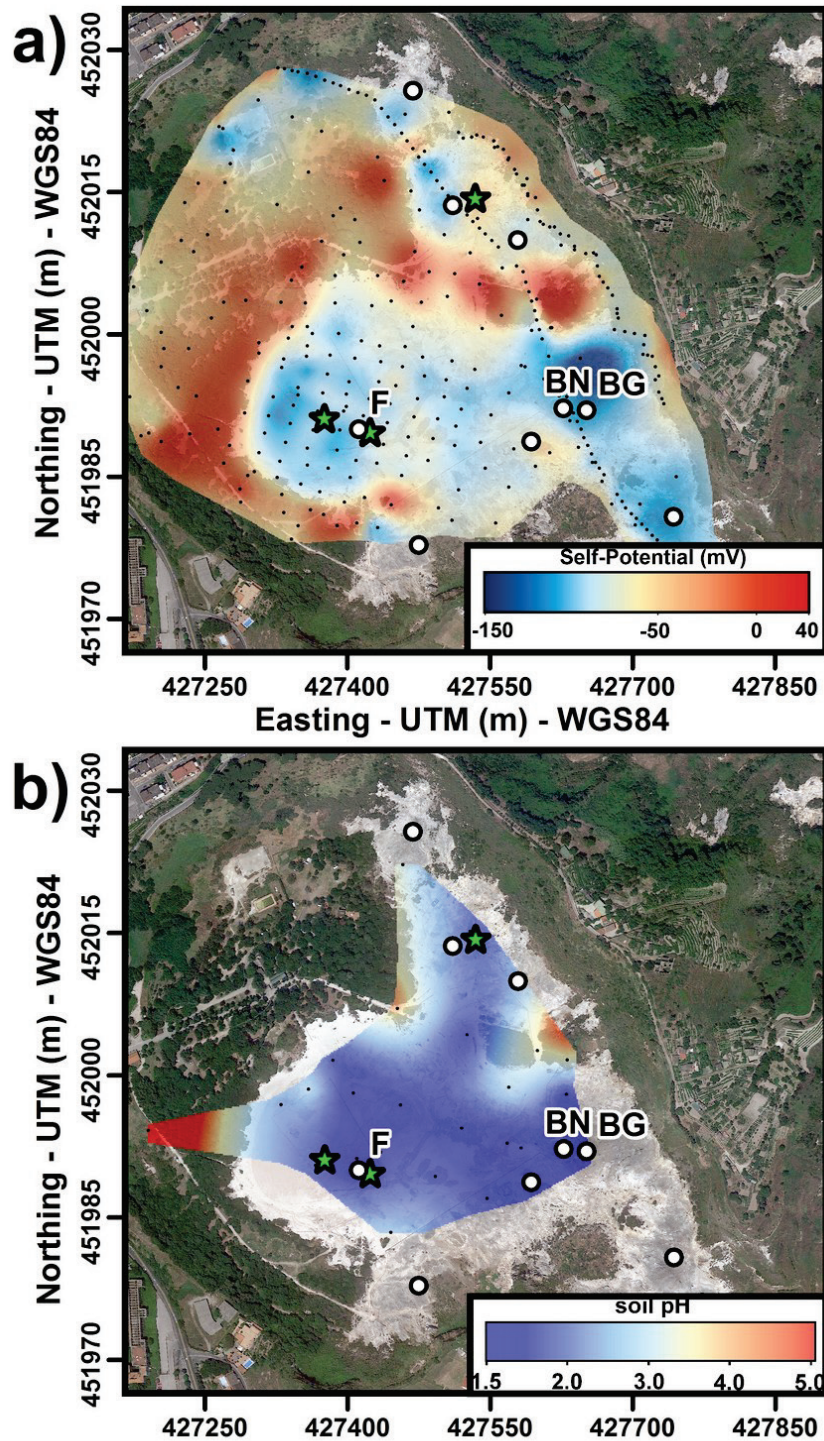


Figure 4-15 : Solfatara satellite image (2014) draped with a mapping of **(a)** self-potential (mV) (328 measurements from Byrdina et al., [2014], black dots), and **(b)** CEC values ($\text{meq } 100 \text{ g}^{-1}$) for the 27 soil samples (black dots). These values were interpolated using geo-statistical ordinary kriging method (isotropic Gaussian semi-variogram model). Main vents are indicated with black circles: Bocca Grande (BG), and Bocca Nuova (BN) fumaroles, and the Fangaia mud pool (F). Location of surface liquid water is represented with green stars. Two main SP negatives values observed at F and BG are associated with very acidic soil pH and indicate an upwelling of fluids, since the zeta-potential sign is reversed (See Supporting Information Text I).

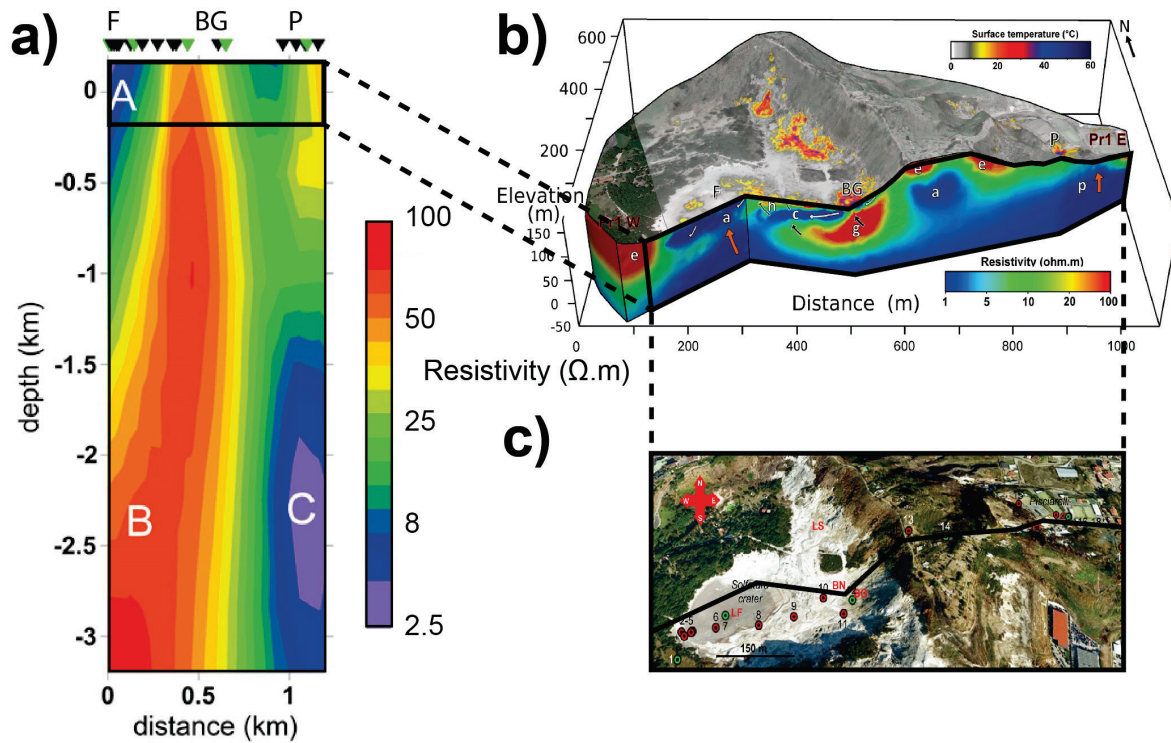


Figure 4-16 : Resistivity transects crossing the Fangaia pool (F), the Bocca Grande fumarole (BG), and the Pisciarelli area for: **(a)** MT soundings from Troiano et al. [2014], and **(b)** 3-D ERT from this study. Black line indicated in **(c)** represents the location of the ERT cross-section and is reported along red and green circles for CSAMT and combined CSAMT–MT sounding stations respectively. Both cross-sections have different depth-resolution: MT model show a 1 km-long and 3 km deep resistivity-section without accounting for topography (± 150 m) while the 3-D ERT model has a lower depth of investigation (150-250 m), but is more accurate and includes topography. Nevertheless, both models show the following coherent features: 1. The resistive structure B (50–100 Ω m) underneath the Bocca Grande area has been interpreted by Troiano et al. [2014] as a deep gas saturated zone. Our ERT model images the top of this 3-D structure as a resistive unit ‘g’. 2. Noteworthy, liquid rich areas of Fangaia region and Pisciarelli appear as conductive bodies in both cross-sections (< 10 Ω .m).

4.8.6 Supplementary Table and Movies

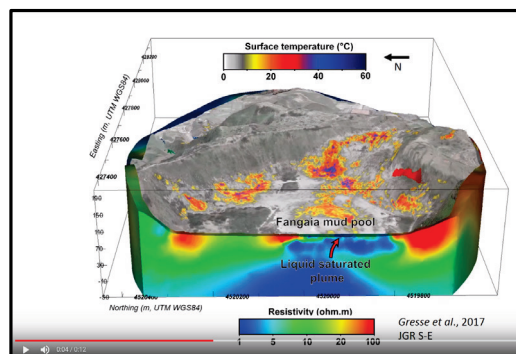
These supplementary materials will be available online, in the AGU journal.

Temporary link: https://drive.google.com/open?id=0B5OG_Pfh7PykU0hMSIJCeDRiRHc

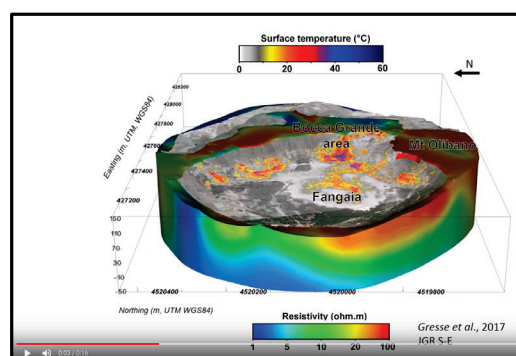
Table S1 : Number, name, date, number of raw and filtered measurements, number of electrodes and their spacing, and array configuration collected for each electrical resistivity profile performed at the Solfatara. W-S = Wenner-Schlumberger, W = Wenner, PP = pole-pole and G = gradient.



Movie S1: 3-D electrical resistivity model of the Solfatara crater (Ωm), draped over a surface temperature ($^{\circ}C$) map. The video slices the volcano from W to E and reveals the Fangaia liquid-dominated plume, Mt Olibano, Solfatara crypto-dome, eruptive deposits at the top of the rim, and the resistive gas-dominated reservoir feeding the BG fumarole through a 10-m thick resistive channel.



Movie S2 : 3-D electrical resistivity model of the Solfatara crater (Ωm), draped with a surface temperature ($^{\circ}C$) mapping. The video shows horizontal slices of the model as a function of depth and reveals the Fangaia liquid-dominated plume, Mt Olibano, Solfatara crypto-dome, eruptive deposits at the top of the rim, and the resistive gas-dominated reservoir feeding the BG fumarole.



4.9 Comparaison du modèle de résistivité avec les modèles de vitesse V_p et V_s

4.9.1 Introduction

Une campagne de sismique active (nommée RICEN) utilisant un camion vibreur a été accomplie par l'INGV entre septembre 2013 et novembre 2014. Celle-ci avait pour objectif de fournir une image haute résolution de la structure superficielle de la Solfatara et ainsi suivre les éventuels changements des propriétés du sous-sol entre les deux campagnes. Dans cette expérience, 240 géophones ont été positionnés sur la partie Est de la Fangaia et couvrent une zone de 90×115 m. Le réseau de station comporte 10 lignes 2-D de 24 capteurs chacune, inter-distant de 5 m, avec un espacement interligne de 10 m (Figure 4-17). Au total plus de 75 000 sismogrammes ont été enregistrés durant cette campagne.

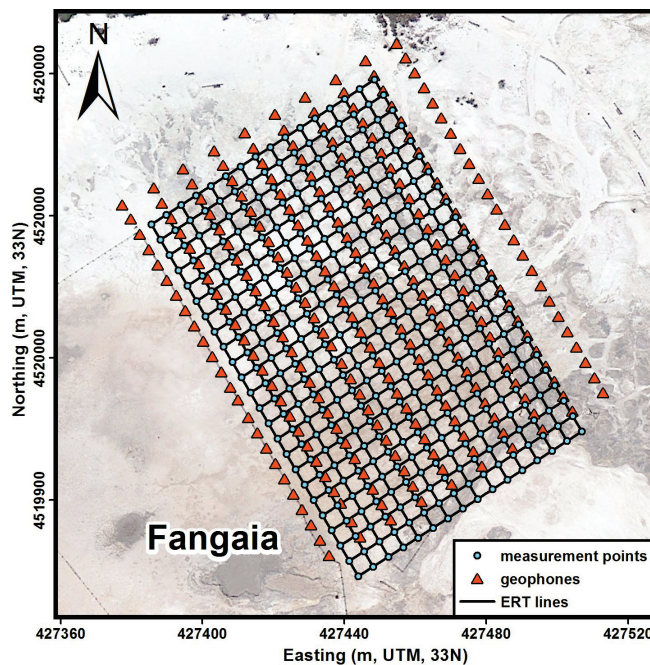


Figure 4-17: Localisation des géophones (triangles orange), des profils ERT (lignes noires) et des points de mesure de CO_2 et de température du sol (points bleus) effectués dans le cadre de l'expérience RICEN sur la partie Est de la Fangaia, dans le cratère de la Solfatara.

La sous-section suivante présente un extrait de l'article de *De Landro et al.* [2017] où une tomographie sismique 3-D très haute résolution a été effectuée après avoir pointé ~19 000 arrivées d'ondes P. La seconde sous-section est un extrait provenant de l'article de *Serra et al.* [2016] dans lequel les courbes de dispersion des vitesses et des groupes de phases sont conjointement inversés en 1-D avec le logiciel Geopsy [*Wathelet et al.*, 2004] afin de construire un modèle de vitesse 3-D des ondes S. Des informations plus détaillées sur le traitement des données, la stratégie d'inversion, et la résolution des modèles de vitesse V_p et V_s obtenus sont présentés dans les articles respectifs.

Afin de mieux appréhender ces deux modèles de vitesse, nous avons réalisé une tomographie de résistivité électrique 3-D sur le même secteur au printemps 2014 avec : 16 profils ERT de 115 m de longueur orientés Nord–Ouest/Sud–Est et 24 profils orthogonaux de 75 m de longueur

(Figure 4-17). Ces profils ERT ont été complétés par des mesures de température du sol à 30 cm de profondeur et de flux de CO_2 sur chaque position d'électrodes, soit 384 mesures. Toutes ces mesures font partie intégrante du modèle 3-D de résistivité électrique de la Solfatara, dont le traitement, l'inversion et l'interprétation sont présentés précédemment dans ce chapitre.

4.9.2 3D ultra-high resolution seismic imaging of shallow Solfatara crater in Campi Flegrei (Italy): New insights on deep hydrothermal fluid circulation processes (extrait de *De Landro et al. [2017]*)

4.9.2.1 P-wave velocity model

In Figure 4-18, we show the 3D P-wave velocity model obtained with the finest parameterization ($10 \times 10 \times 5 \text{ m}^3$). The plane view of the model shows a depth-increasing P-wave velocity structure within the shallower 13–14 m depth, with velocity values ranging from 200 to 700 m/s. Between 13 and 15 m depth an abrupt increase of velocity is observed, from 500 m/s to 1000 m/s. Moreover, around these depths the model shows a significant lateral variation. From 15 m to 22 m depth, in the western part of the model, a low velocity anomaly trending NW–SE is imaged. Its P-wave velocity is about 800 m/s and its areal extension decreases with depth. From 22 m to 30 m depth, a NW–SE interface separates two distinct zones characterized by different compressional velocity values. The Western depth section has a velocity ranging between about 900 m/s and 1200 m/s, and the Eastern one has higher velocity values of about 1200–1500 m/s. Finally, a well confined, lens-shaped, high P-wave velocity zone is imaged in the deepest part of the model, with velocity values higher than 1500 m/s.

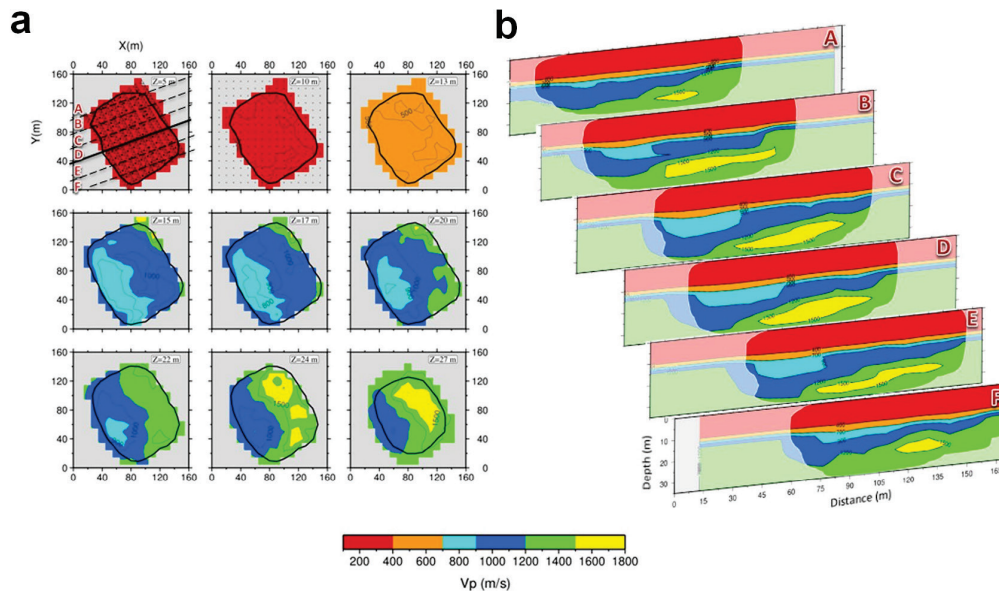


Figure 4-18: P-wave velocity model. (a) Horizontal slice of P-wave velocity model at different depths. The grey regions in each slice represent areas not covered by rays. (b) P-wave velocity model projected onto the SW–NE cross-sections located in Figure 4-18a. The blurred regions in each slice represent areas not resolved.

The SW–NE cross-sections shown in Figure 4-18b allow us to better delineate the shape and areal extension of the features which were already identified in the plane view representation. First of all, the intermediate layer, with velocity ranging between 1000 and 1100 m/s, progressively deepens toward SW. Moreover, it quickly rises again at the interface with the mud pools (Figure 4-18b). Then, the low velocity anomaly, included in the previous layer, is more extended in the central part of the model (see section B-C-D in Figure 4-18b), and reduces towards the northern and southern edges of the grid (see section A-E-F in Figure 4-18b). Finally, the same behaviour is observed in the deep high velocity anomaly, which becomes thinner and thinner at the edges of the grid and completely disappears in the “F” section in Figure 4-18b.

4.9.2.2 Discussion

In this study, we obtained a new 3D, high-resolution image of P-wave velocity of the Solfatara crater through an inversion strategy based on a *multiscale* approach. We suggest that the retrieved subsoil velocity images can be explained in terms of the interaction between structural patterns and degassing dynamics within shallow hydrothermal circulation cells [Bruno *et al.*, 2007]. According to the geochemical analysis of the Solfatara fumarolic gases performed by Caliro *et al.* [2007], this degassed flux is composed by deep magmatic CO₂-rich fluids mixed with hydrothermal liquids of meteoric origin.

The Solfatara shallow stratigraphy consists of eruption deposits, *tephra*, which are hydrothermally altered and mainly composed of alternating fine to coarse ash deposits with limited distribution, scoria layers, and lavas [Isaia *et al.*, 2015]. In detail, the first 10–15 m are composed by recent, unconsolidated deposits; beneath this layer, the deeper 20–30 m thick deposits have a dominant composition of Astroni tephra, i.e. sandwave, ash surge and fallout deposits with variable degrees of consolidation [Isaia *et al.*, 2015]. The retrieved velocity values, $V_p < 1800$ m/s, are consistent with the ones found in other volcanic areas for the tephra deposits [Sissons and Dibble, 1981; Mora *et al.*, 2006]. In particular, in the first 10–15 m the P-wave velocity values range from 200 m/s to 700 m/s, which correspond to aerated tephra [Mora *et al.*, 2006]. On the other hand, the higher velocity values in the deeper zone (V_p up to 1800 m/s) can be related to the tephra deposit, which are more consolidated and possibly saturated [Sissons and Dibble, 1981; Mora *et al.*, 2006].

Taking into account that the presence of fluids and their circulation may greatly affect the rock volume, and therefore the average compressional wave velocity, we expect that the tomographic images can constrain the possible location and phase of permeating fluids [Toksoz *et al.*, 1976]. For this purpose, we compared our seismic tomography with 2D cross sections of resistivity (ρ) and with temperature and CO₂ flux measurements. Serra *et al.* [2016] show how the integration of velocity images with resistivity tomography provides a more complete interpretation of the complex Solfatara system.

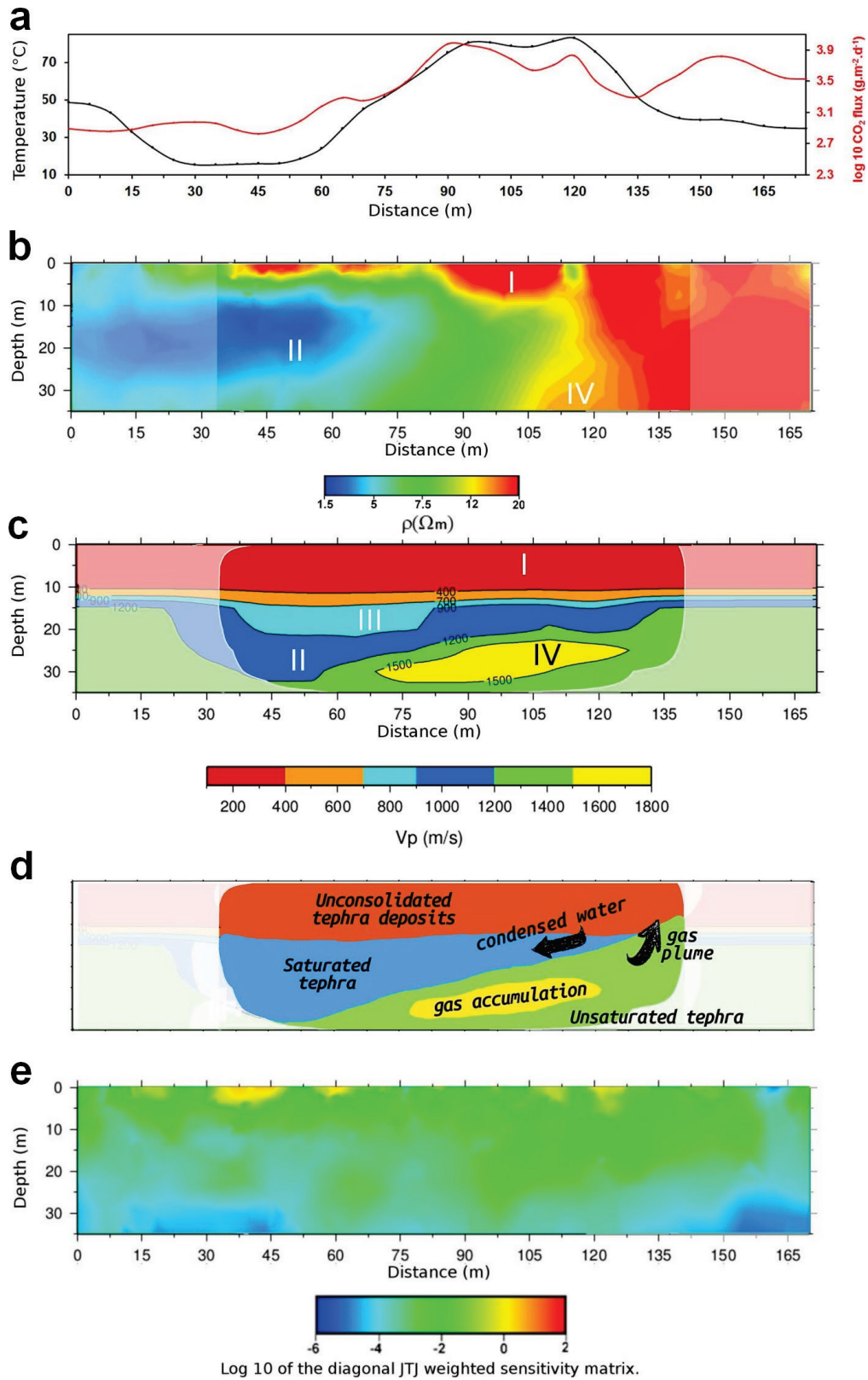


Figure 4-19: Comparison between temperature (black line) and CO₂ flux (red line) in (a), resistivity cross section in (b) and P-wave velocity model projected onto the cross-section D in Figure 4-18, in (c). (d) Schematic representation of geological features and fluid flux direction, discussed in the interpretation. (e) The diagonal of $\mathbf{J}_T \mathbf{J}$ matrix shows the sensitivity of the bulk electrical conductivity values with respect to the data. This cross section shows a very good resolution up to 25–30 m depth (green and light blue in the figure) whereas at the bottom corner a lower resolution is observed.

The resistivity tomogram shown in Figure 4-19b has a 7.5% rms error after 5 iterations. The same section of the sensitivity map, which shows a very good resolution up to 25–30 m depth, is shown in Figure 4-19e. The electrical conductivity can be written as the sum of the surface conductivity, which is prominent in the case of clay-rich minerals produced by hydrothermal alteration, and bulk conductivity, which in our case mainly depends on hydrothermal fluid saturation and temperature [Revil and Florsch, 2010]. The CO₂ flux has been measured using the Accumulation Chamber Method [for details, see Chiodini *et al.*, 1996], whereas the soil temperature was recorded at 30 cm depth by using a type K thermocouple. Both measurements have been carried out at each electrode location during the electrical resistivity tomography survey. The studied area includes the second largest diffuse degassing spot at Solfatara after the fumarolic area, with CO₂ flux values ranging from 700 to 10 000 g.m⁻².day⁻¹. This high CO₂ flux anomaly is accompanied by a significant thermal anomaly, with soil temperature up to 80 °C at 30 cm depth, due to the latent heat transfer that occurs during steam condensation at the surface.

The resistivity values of the SW–NE cross-section range between 1.5 and 20 Ωm, thus indicating a globally conductive subsurface for Solfatara (Figure 4-19b), in agreement with the previous results [Byrdina *et al.*, 2014; Isaia *et al.*, 2015]. The model clearly highlights a sharp horizontal contrast between a resistive structure (20 Ωm) beneath the eastern part of the cross section and a conductive body (< 5 Ωm) on the western part, towards the liquid-saturated Fangaia mud pool.

With reference to Figure 4-19c, the superficial layer “I”, with a P-wave velocity lower than 700 m/s, can be related to the shallow resistive zone “I” in Figure 4-19b, with resistivity $\rho > 12$ Ωm, located at the top of the resistivity section. The same resistive upper layer was obtained by Byrdina *et al.* [2014] and can be interpreted as unsaturated recent deposits [Bruno *et al.*, 2007; Isaia *et al.*, 2015]. This layer is affected by a high CO₂ degassing (Figure 4-19a) higher than 1000 g.m⁻².d⁻¹, and by an elevated surface temperature (> 40 °C, Figure 4-19a). A passive seismic survey performed by Letort *et al.* [2012], identified this area as the source of the ambient seismic noise generated by hydrothermal processes. The 3D velocity sections (Figure 4-18) allow us to delineate this layer, which extends through the entire central area of the crater.

The second layer “II” shows P-velocity values ranging from 900 m/s to 1200 m/s and is about 10 m thick. It progressively deepens toward the SW part of the crater, becoming shallower at the interface with the mud pool (Figure 4-19c). This structure corresponds to the eastern part of Fangaia, an area saturated with mineralized liquids [Byrdina *et al.*, 2014]. Here, the resistivity image shows at 10–30 m depth a body (“II”) saturated with conductive liquid (Figure 4-19b), with $\rho < 5$ Ωm, getting deeper in the Fangaia direction like the velocity layer “II”. The slope of the liquid-saturated body is explained by a pronounced influence of local topography [Byrdina *et al.*, 2014].

On these grounds, we suggest that steam condensation is produced on the eastern part (“IV” and above) in a gas dominated structure that is characterized by both high diffuse degassing

and high surface temperature. This steam produces hot condensate water, which is channelled within the “II” layer and finally reaches the Fangaia mud pool in the western part.

This fluid directionality is also inferred from the Self-Potential mapping by *Byrdina et al.* [2014]. Indeed, in their paper Self Potential anomalies decrease from -40 mV in the eastern part to -100 mV in the Fangaia area. In a volcanic area, the streaming potential is the main source of current. It is associated with the drag of the excess of charge in the pore water of fluids. Consequently, above the isoelectric point of pH (which is the case in the Fangaia survey, with a soil pH above 5), an advective flow can be inferred from a decrease of the streaming potential.

In Figure 4-19c, the low velocity anomaly “III”, with values between 700 and 900 m/s, is characterized by the same conductive properties already described for the body “II” in Figure 4-19. There, we expect to find a region saturated with the liquid flow of the Fangaia area. However, inasmuch this body has velocity values lower than the “II” layer, we suggest, in agreement with the lithology [*Isaia et al.*, 2015], that it is composed by less consolidated tephra sediments than the layer “II”. Therefore the velocity variation between the “III” and the “II” zone may identify a gentle discontinuity in the degree of consolidation of rocks.

The shape of this anomaly, which has the maximum extension in the central area and decreases going towards the NW and SE directions (Figure 4-18b), could be due to the accumulation of deposit materials in a low of the most compact layer “II”.

The previous results are in agreement with what was found in *Serra et al.* [2016]. The retrieved 3D S-wave velocity model, obtained from a combination of 1D velocity models in array sub-grids and resolved up to 15 m, showed two main domains: the S–W one, closest to the Fangaia, is slower than the N–E one. This feature is common to all the depths. In order to interpret the low S-wave velocity domain at SW, the authors qualitatively hypothesized a manifestation of an unconsolidated layer at shallow depths and a water aquifer at greater depths. The P-wave velocity model obtained in this work not only has a much higher resolution, but also covers an area that is about twice the one of the S-wave velocity model obtained by *Serra et al.* [2016]. These features allowed us to be in agreement with the previously results, but also to considerably increase the knowledge and characterization of the deeper anomalies of the Solfatara hydrothermal system. The water aquifer, mentioned by *Serra et al.* [2016] is imaged and better characterized through the interpretation of layer “II”, located at 15–20 m depth.

Finally, we will try to interpret the high velocity anomaly “IV” in Figure 4-19c. It is located between 25 and 30 m depths and it constitutes a novelty with respect to the S-wave velocity model by *Serra et al.* [2016] since no resolution was achieved in this cited work. This high velocity anomaly is characterized by values that range between 1500 and 1800 m/s. The anomaly “IV” does not have a perfect match in the ERT section, but could be located in resistivity tomography at depth between the resistive and conductive bodies. The high-velocity body appears at the beginning of the degassing structure on the eastern border of Solfatara crater, where major NW–SE directed fractures [*Isaia et al.*, 2015] enhance the up-flow of the water steam and the CO₂ flux. This interpretation is consistent with the high CO₂ flux and

ground temperature measured in the same area [Byrdina *et al.*, 2014]. From the resistivity images (Figure 4-19b) it can be clearly seen that the conduit of the rising gas plume on the NE direction is located where the “II” layer saturated with condensed water is thinner (Figure 4-19c). Therefore, the anomaly found in our velocity images can represent an area of gas accumulation, trapped by the liquid saturated “II” layer, located immediately above and not completely resolved by the resistivity images due to its location below a conductive area. In order to summarise our interpretation, we provide in Figure 4-19d schematic representation of the discussed features and the direction of gas and condensed water fluxes.

The velocity tomographic model obtained for the Solfatara allows us to image with a high resolution the shallow area of the crater and to understand the processes taking place inside. These processes are part of a complex dynamics triggered by the interaction between structural patterns and degassing within shallow hydrothermal circulation cells. Then, at the shallow investigated depths, we can see the effect of deep processes affecting the caldera, and our investigated area can be interpreted as the surface evidence of deeper processes.

4.9.3 A strongly heterogeneous hydrothermal area imaged by surface waves: the case of Solfatara, Campi Flegrei, Italy (extrait de Serra *et al.*, [2016])

4.9.3.1 S-wave velocity model

Figure 4-20 (right-hand panel) shows the velocity model for fixed depths, from 4 to 12 m below the Solfatara surface (at an altitude of 97 m) with a step of 2 m. This model is compared with the resistivity model obtained on the same area (see below). We do not represent the velocity model above 4 m because with this range of velocities (100–600 m s⁻¹), we do not have a good resolution of the lateral variation.

We note that the two NW and SE anomalies observed in the phase-velocity maps, clearly appear as high-velocity bodies at all depths. Specifically, the NW anomaly is a clear spot that emerges at 4 m and becomes more evident in terms of the velocity contrast at greater depths. The SE anomaly appears at 8 m and preserves its shape with increasing depth. We also note that the SW domain is slower at all depths, compared to the NE domain. This area is the side closest to the Fangaia, where the water outcrops, and it might be the manifestation of an unconsolidated layer at shallow depths and of a water aquifer at greater depths. This statement is confirmed by Figure 4-21, where we plot different isosurfaces of velocity (100, 150, 200 and 300 m s⁻¹) and an isosurface of resistivity at 8.5 Ω m. The isoresistivity surface shows low-level resistivity near the Fangaia, which therefore indicates a soil rich in water. Indeed, at the same time, the isovelocity surfaces show a clear decreasing gradient toward the Fangaia side. As the resistivity curve goes down following the aquifer, the shear wave velocity decreases close to the surface, due to the presence of water. Figure 4-21 is obtained using the same data as in Figure 4-20, with a spatial filter that smooths the short-range velocity contrast. This filter allows us to focus on the average trend observed with the velocity gradient at lower frequencies toward the Fangaia mud pool.

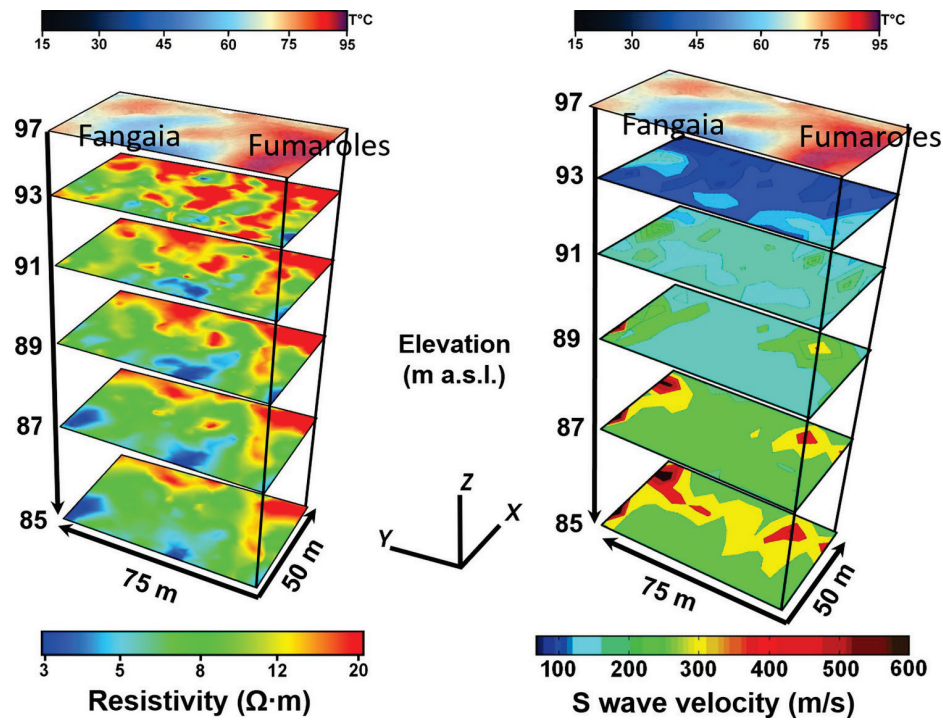


Figure 4-20: Spatial versus depth representation of S -wave velocity map (right) and comparison with geoelectric resistivity measurements (left) on the same spatial grid. The altitude of the Solfatara area is 97 m and the depth is plotted downwards from this reference. The temperature map with the position of mud pool and fumaroles is shown at the top.

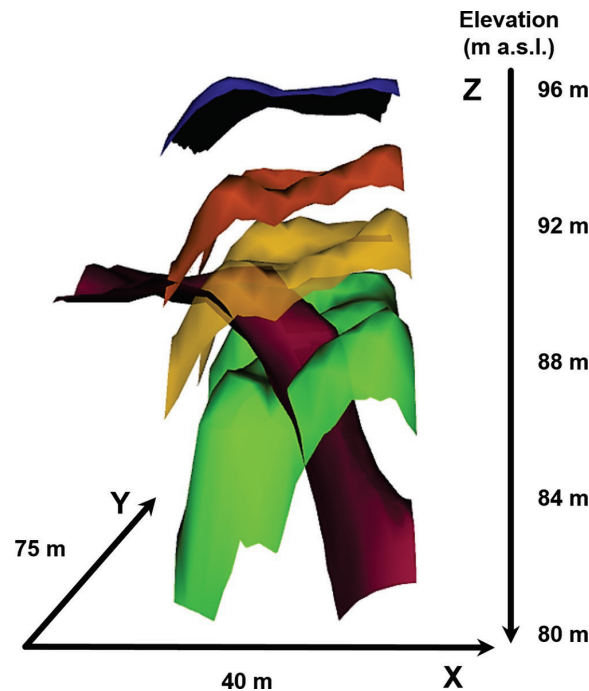


Figure 4-21: Representation of the isovelocity surfaces for velocities of 100 m s^{-1} (blue), 150 m s^{-1} (orange), 200 m s^{-1} (yellow) and 300 m s^{-1} (green). Purple surface, isoresistivity at $8.5 \Omega\text{m}$. The same low-order spatial filter was applied to smooth the short-scale spatial heterogeneities (see Figure 4-20) and to reveal any global trend of the shear velocity and resistivity gradients. This figure has the same orientation of Figure 4-20.

4.9.3.2 Discussion

The goal of the RICEN experiment at Solfatara is to determine whether combined active and passive seismic measurements can be used to accurately characterize the structure of an active hydrothermal area and its changes with time. This first study is aimed at defining the very shallow structure of the area, down to 12–15 m, using Rayleigh waves. These data are complementary to velocity models obtained from the inversion of P -wave traveltimes, which explore greater depths. The P waves generated by active experiments in the area [Bruno *et al.*, 2007] cannot define the features of this very shallow region, because body-wave rays have an almost vertical incidence below the stations, due to the strong velocity gradient. The time delay is indeed integrated over the first 10–15 m beneath the station, independent of the source position, and it eventually appears as a residual contribution in the traveltime difference between synthetics and observations. Moreover, the measure of the P wave at very short source–station distances (< 10 m) is not accurate, because the minimum wavelength in the source time function is comparable with such a distance. On the contrary, the surface waves can correctly explore the features of this shallow region. Due to the strong velocity gradient, the low-frequency (7–25 Hz) Rayleigh waves are trapped in this very shallow domain beneath the Solfatara. Additionally, the cross-crossing of the seismic rays from the large number of stations and the source position increases the horizontal resolution in the models.

To have a complete description of the investigated area, seismic models are compared to the results from the electrical resistivity tomography, which has good resolution in the discrimination of media that are rich or poor in water and gas. Resistivity maps are represented on the left side of Figure 4-20, at the same depths as the S -wave velocity maps. The temperature field is added on the top of the resistivity and seismic profiles.

In the temperature field, there is a cold region at about 50–60 °C in the central part of the area, beside the Fangaia, which is surrounded by a hot domain with spots that reach 90–95 °C, where the fumaroles emerge at the surface. The resistivity model in the first 4 m is correlated with the temperature field, with resistive bodies that correspond to high-temperature regions. Hence, high-temperature regions/high resistive bodies are likely to be related to the presence of rock filled with high-temperature gases. These regions also correspond to low-velocity domains very close to the surface in the seismic model, although there is no clear correlation between the S -wave model at 4 m with the temperature field, as can be seen in the resistivity map at the same depth. Nevertheless, shallow velocity anomalies are mostly related to the temperature gradient. Hence, a change in the temperature can be associated with a rheological/lithological transition between rocks with different properties, such as with different degrees of water or vapor saturation. Between 8 and 10 m in depth, there are two strong anomalies at the boundary of the model, with an increase in the S -wave velocity by a factor of 2–3. These two anomalies also appear in the resistivity maps as a transition between an upper resistive, probably gas-rich, domain to a less resistive region, which appears to be representative of rock with significantly lower gas content. At greater depths, this anomaly appears to extend over a broader region,

although it is probably a smearing effect due to loss of resolution as the investigation depth increases. Finally, at 12 m in depth, we observe a separation of the SW domain from the NE domain, with the NE domain significantly faster in terms of S -wave velocity. This boundary clearly appears in the resistivity profile as a transition to a conductive region ($5 \Omega\text{m}$) close to the Fangaia mud pool, which is interpreted as a water-saturated layer [Byrdina *et al.*, 2014]. As the water emerges at the Fangaia, we expect that the water layer at depths of 10–12 m in the SW domain of the investigated area stops or sharply deepens when moving towards the NE. This is also observed clearly by the isosurfaces of the velocity and resistivity that show a complementary trend; in the area where there is low resistivity, the S waves are slower than where there is high resistivity.

4.9.4 Conclusion et perspectives

L'interprétation conjointe des modèles haute-résolution de résistivité électrique et de vitesse du sous-sol met en évidence la complexité spatiale du système hydrothermal superficiel de la Solfatara. Dans ces travaux, nous avons identifié des interactions entre le panache de la Fangaia à dominante liquide, et une zone de fort dégazage située à l'Est de ce dernier. La zone frontière entre ces deux structures hydrothermales apparaît distinctement grâce aux deux techniques (Figure 4-21) qui montrent des gradients cohérents dans leur direction mais de sens opposés ; la résistivité électrique augmentant lorsque la vitesse sismique diminue.

Toutefois les méthodes sismiques et électriques utilisées n'ont pas la même résolution et ne sont pas sensibles aux mêmes propriétés du milieu. Par conséquent, il n'est pas possible d'imager exactement les mêmes structures avec ces deux méthodes. De fait, la comparaison entre la résistivité et les modèle V_p et V_s reste ici principalement qualitative (e.g. Figure 4-19b et c).

Ainsi, la communauté scientifique se tourne depuis plus d'une dizaine d'années vers différentes stratégies d'inversions collaboratives [e.g. Bouchedda *et al.*, 2012], jointes [Gallardo and Meju, 2004; Günther and Rucker, 2006; Karaoulis *et al.*, 2012; Jardani *et al.*, 2013], ou plus récemment en apportant des informations à priori [Zhou *et al.*, 2014]. Dans ce contexte, nous travaillons actuellement avec le concours de P.P. Bruno, et F. Lavoué, sur des inversions de résistivité électrique à la Solfatara, guidées par l'information de la structure du sous-sol provenant de la sismique réfraction (Figure 4-22).

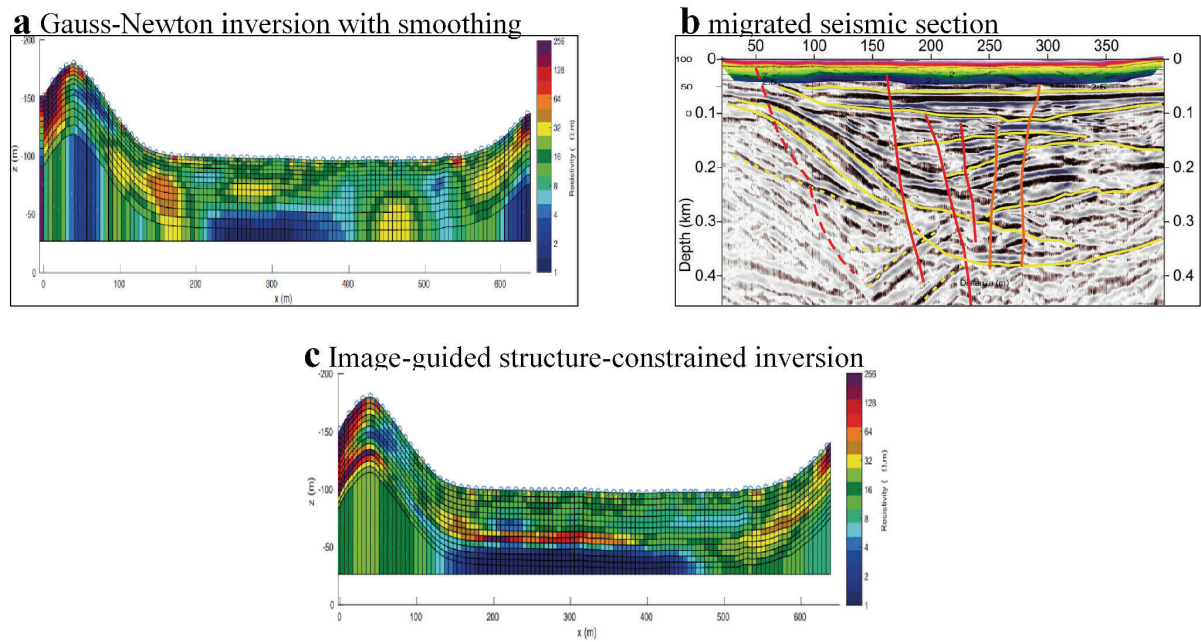


Figure 4-22 : Présentation de l'inversion par guide d'image en cours de réalisation à la Solfatara. **(a)** Inversion Gauss-Newton "classique", d'un profil 2-D de tomographie de résistivité électrique avec **(b)** la section sismique migrée sur le même transect. **(c)** Exemple préliminaire d'une inversion de résistivité électrique guidée par la structure sismique.

4.10 Alteration superficielle liée à l'activité hydrothermale

4.10.1 Introduction

L'activité hydrothermale se manifeste par de nombreux phénomènes superficiels d'altération liés à la circulation de fluides et le transfert de chaleur au travers de la roche. Cette altération est contrôlée par un grand nombre de paramètres provenant de la matrice rocheuse (e.g. lithologie, perméabilité, porosité), du fluide la traversant (e.g. salinité, température), ainsi que l'échelle de temps d'exposition [Browne, 1978; Pirajno, 2008; Mormone et al., 2011; Heap et al., 2014].

La sous-section suivante présente un extrait de l'article de Montanaro et al. [2017], dont je suis co-auteur, intitulé « *Hydrothermal activity and subsoil complexity: implication for degassing processes at Solfatara* ». Cette étude a pour objectif de caractériser les différents mécanismes d'altération superficielle du cratère de la Solfatara. En proche surface, cette altération forme des monticules, appelés hummocks, pouvant atteindre quelques mètres de hauteur. Très imperméabilisés, ces derniers modifient la circulation des fluides et les échanges avec l'atmosphère.

Toutefois, jusqu'à ce jour, aucune étude n'a été menée afin de comprendre précisément ces objets superficiels, présents sur de nombreux volcans. Dans ce contexte, j'ai réalisé une tomographie de résistivité électrique très haute-résolution (sub-métrique) sur l'un de ces hummocks afin de caractériser sa structure et la nature des fluides l'alimentant. Ces travaux ont été complétés par des mesures de perméabilité et de géochimie du sol.

Cette étude présente la structure de ces hummocks à croûte imperméable (« crusted hummocks ») et illustre leur formation avec un premier modèle conceptuel.

4.10.2 Crusted hummocks domain (extrait de Montanaro et al., [2017])

The crusted hummocks represent the predominant morphology within the crater, occupying most of the central-eastern part. Along the north, east and south they are bordered by encrusted areas. Reworked material partially covers the crusted hummocks in the northern and southern part of the crater (Figure 4-23a).

At the surface hummocks are characterized by 1) a surficial dark gray patina, 2) the presence of cracks, and 3) several small vents (Figure 4-24). Native sulfur occurs typically as yellow encrustations at various active vents. Most of the cracks present on the hummocks are associated with “wrinkles” parallel to the cracks. Those “wrinkles” are also covered by surficial patina. Their geometry indicates a spreading-like motion occurring from the central cracks. The inner parts of the crusted hummocks consist of permeable ($\geq 10^{-12} \text{ m}^2$) sulfur cemented sandy levels, alternating with low permeability ($\leq 5.6 \times 10^{-16} - 10^{-15} \text{ m}^2$) fine-grained levels (Figure 4-24). The former typically show a bright yellow color and a certain degree of consistency due

to the sulfur cementation. The surficial patina covering the crusted hummocks shows a quite low permeability (10^{-14} – 10^{-15} m²). Microprobe and optical microscopy analysis revealed a composition of rounded aggregates, consisting of sulfur, quartz fragments, and amorphous silica (see Montanaro *et al.* [2017] for more information).

The surficial patina shows temperatures ranging between 30 and 40°C. Those temperatures rise to 60–90°C in the vicinity of the cracks; (see Figure 4-23b and 4-25b). At greater depth within the patina covered hummocks, temperature generally rises up to 70–90°C, in particular in correspondence with permeable coarser layers. In some of the investigated pits, gas was visibly surfacing through this coarser material.

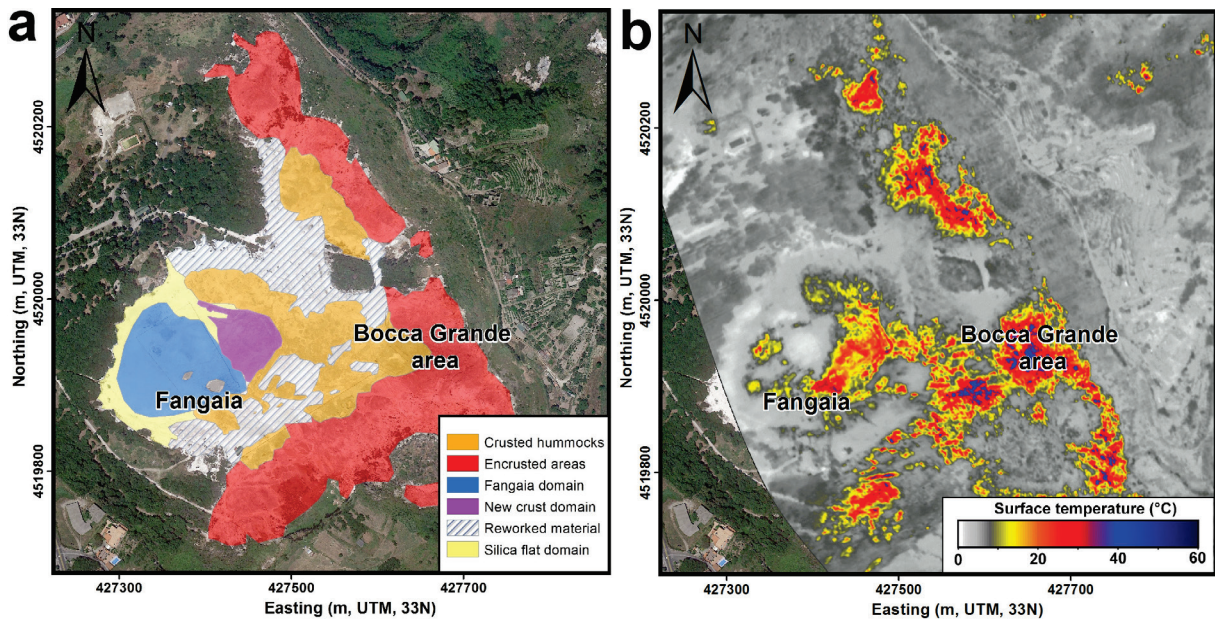


Figure 4-23: Satellite image of Solfatara crater. (a) Distribution of main subsoil areas. (b) Surface infrared thermal map from Gresse *et al.* [2017b].

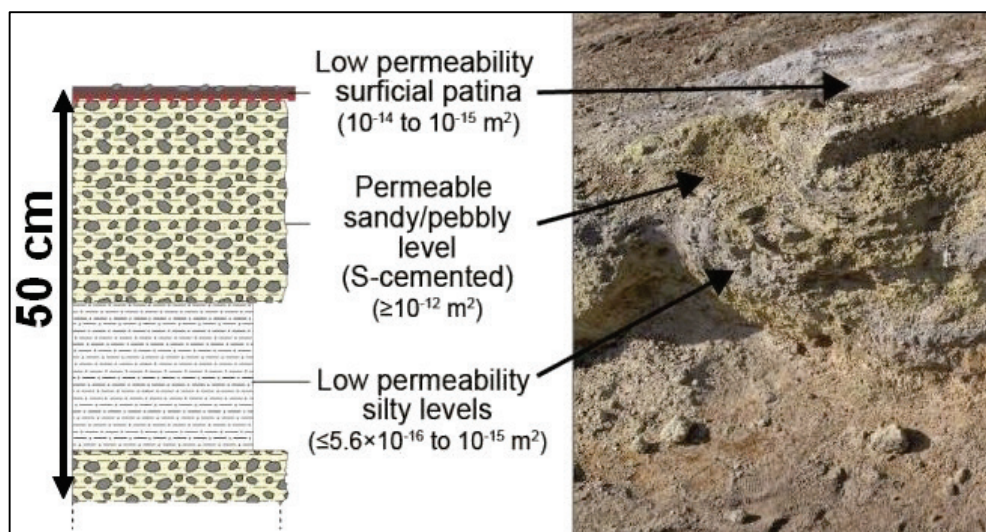


Figure 4-24: Stratigraphic log, with permeability ranges of the different levels, and example of vertical escarpment of a crusted hummock. These structures are characterized by a surficial and low-permeable patina, differently enriched in fine material, covering and alternation of permeable sulfur-cemented sandy (from fine to coarse in size) and silty levels.

4.10.3 Geophysical investigation

For a better understanding of the crusted hummock at the very shallow depth (10 m), a series of ERT profiles were performed. We investigated well-differentiated hummock which extends on 28 m², in the S-E part of the Fangaia mud pool (Figure 4-25a) in January 2016. The survey consisted of five radial resistivity profiles centered on this crusted area, and a circle one carried out to delineate the external area (Figure 4-25a). We used Wenner configuration because of its good signal to noise ratio with inter-electrode spacing ranging from 0.4 to 3 m. Electrode coordinates were measured using a real-time kinematic global positioning system with 1 cm accuracy. The hummock mesh area was constructed with 5182 tetrahedral elements with a maximum depth fixed at 15 m below the surface. A total of 504 resistivity measurement were successfully inverted using E4D code [Johnson *et al.*, 2010] in 5 iterations when the RMS value reached 1. In addition, soil temperature measurements were carried out along one resistivity profile (SW-NE) at a depth of 30 cm (Figure 4-25b) following Revil *et al.* [2008] protocol, and an infrared thermal image (1 m-resolution) was used to highlight the hummock thermal anomaly.

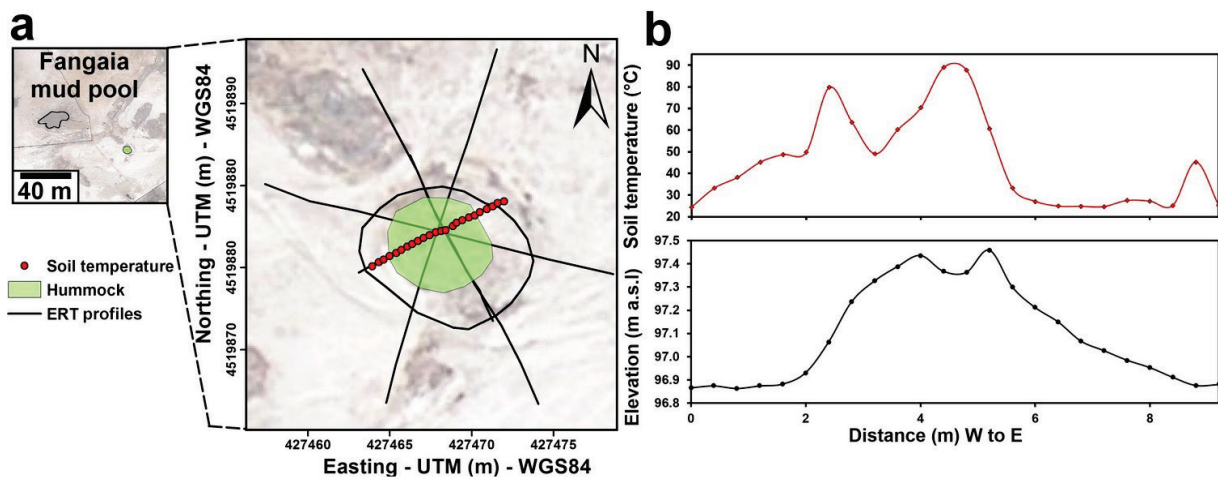


Figure 4-25 : Localization of: **(a)** the electrical resistivity surveys performed on a crusted hummock, red dots indicate the soil temperature measurement carried out every 40 cm at a depth of 30 cm, and are reported on **(b)** along W-E distance (m) together with elevation.

In Figure 4-26 the crusted hummock is shown as a resistive structure between 50 and 100 $\Omega \cdot m$, and extends 10 meters beneath the surface. It is surrounded both laterally and at depth by more conductive layers, especially in the north-western part. The global resistive structure matches with infrared thermal anomalies and high soil temperature reaching 90°C in the central area, mostly along the above cracks. At surface, mineral precipitation and amorphous silica formation create a very thin low-permeability layer ($< 10^{-15} \text{ m}^2$) acting as a barrier to the rise of hot fluids. More permeable and porous sandy materials are located underneath this low-permeability patina; thus, we suggest that a partially gas saturated area can be formed in this layer and explain the high resistivity values.

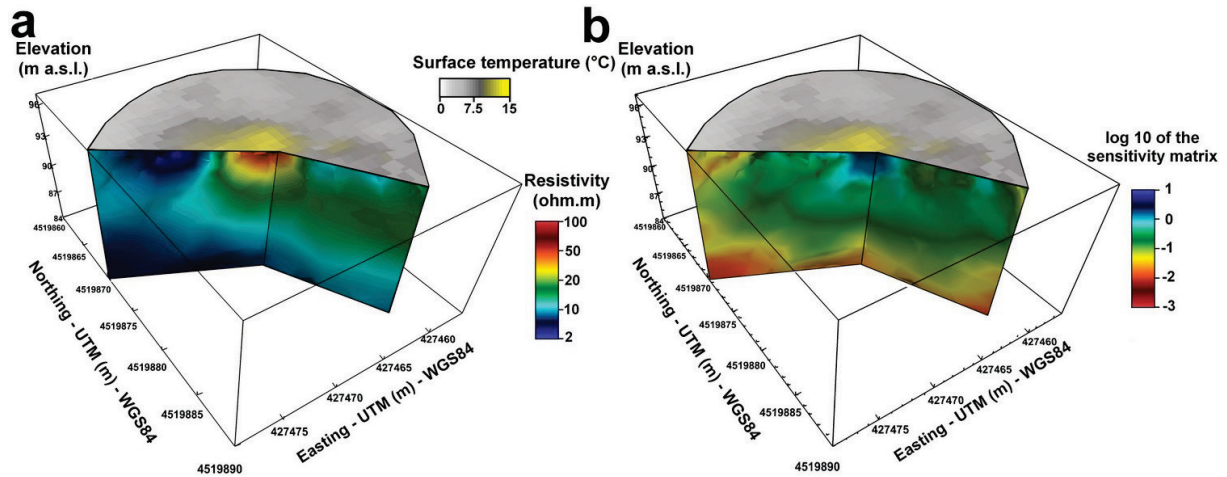


Figure 4-26 : Resistivity hummock structure. **(a)** High-resolution 3-D resistivity model of the hummock, draped with an infrared surface temperature map with a metric resolution. **(b)** Sensitivity map of the 3-D resistivity model (diagonal $J_T J$ matrix). The model has a high accuracy for values above 10^{-2} . The maximum sensitivity (10^0 value) is located in the center of the hummock, structure, as expected because of the radial ERT surveys performed.

4.10.3.1 Discussion

We propose the following model for the structure and formation of both the crusted and tiny hummocks: 1) a fracture-like feature is present and works as a pathway for rising fluids; 2) on the way to the surface the fluid's thermal expansion produces cracks; 3) native sulfur is precipitated at surface contributing to the formation of a low permeability surficial patina; 4) sulfur is also precipitated amongst the grains of the coarser layers leading to cementation. In this model, here called “crack-healing hummock” (Figure 4-27a,b), the sulfur precipitation is adding mass, and the crystal growth pushes apart the ground materials producing the swelling shape of the hummocks. In this process the fine-grained levels most likely accommodate the deformation. At the surface the highest temperatures can be measured along the cracks where gas is emitted, whereas the surficial patina appears to work as a thermal insulator showing lower temperatures Figure 4-26.

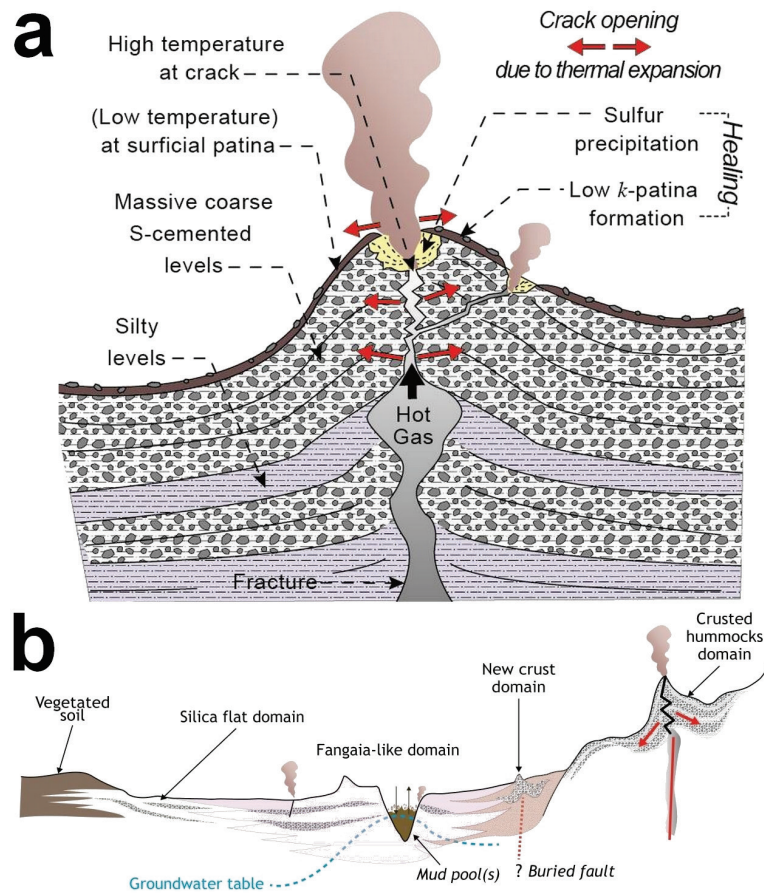


Figure 4-27 : (a) Conceptual model called “crack-healing hummock” for the formation the crusted hummocks in the Solfatara crater. (b) Conceptual cross section through the main subsoil domains of Solfatara (complete description of all features in Montanaro et al. [2017]).

4.10.4 Outlook and implication

This detailed mapping of the Solfatara subsoil may serve as a basis for further investigation of hydrothermal activity in the crater area as it represents a snapshot of activity in an environment subjected to various surface processes affecting the degassing style. It also highlights the important presence of very low permeable levels widely distributed within the crater. In case of a strong unrest and/or the passing of a seismic wave, the total amount of gas diffuse degassing can strongly increase [Gresse et al., 2016] as the temperature of the fumaroles [Tranfaglia, 2011]. Those effects can create overpressure conditions if the medium cannot accommodate the gas overflow. As a consequence, it may lead to small explosions, as already detailed at Solfatara by Signore [1930] after the 1930 Irpinia’s earthquake.

4.11 Conclusion et perspectives

Les différentes méthodes haute-résolution d'imagerie sismique et électrique multi-échelles ont révélé la structure multiphasique 3-D du système hydrothermal superficiel de la Solfatara. L'interprétation détaillée de ces résultats a été possible par le développement d'une approche intégratrice utilisant la géophysique, la pétrophysique et la géochimie.

Tout d'abord, nous avons formellement établi la présence d'une zone à dominante-gazeuse sous le secteur fumerolien de Bocca Grande, grâce à la tomographie de résistivité électrique 3-D haute résolution. Un réservoir de gaz situé à ~60 m de profondeur et son conduit alimentant la fumerole de Bocca Grande a ainsi été imagé pour la première fois.

En second lieu, nous avons levé l'indétermination concernant la nature des fortes conductivités électriques observées à la Solfatara. Les investigations géochimiques et pétrophysiques du sol ont révélé deux faciès d'altération : le premier silicifié et le second correspondant à une argilisation avancée [Gresse *et al.*, 2017b; Montanaro *et al.*, 2017]. Dans ces derniers, la conduction de surface s'est avérée négligeable devant celle provenant du fluide poral [Gresse *et al.*, 2017b]. Ainsi, les zones conductrices de la Fangaia et de Pisciarelli sont identifiées comme deux panaches à dominante liquide. Ces résultats ont été confirmés à la Fangaia par l'atténuation marquée des vitesses V_P et V_S [Serra *et al.*, 2016; De Landro *et al.*, 2017].

Enfin, nous avons mis en évidence, un écoulement d'eau formé par la condensation de vapeur en proche surface, au niveau des principales fumeroles. La circulation de ce condensat vers l'ouest a deux origines : d'une part, un effet topographique, et d'autre part, la présence d'une zone fracturée au centre du cratère, dirigeant préférentiellement l'écoulement dans cette direction.

Cette étude interdisciplinaire permet de mieux d'appréhender la structure et le fonctionnement complexe du volcan Solfatara. De fait, elle ouvre désormais deux principales pistes de travail :

- i. Le développement d'acquisitions time-lapse multi-paramètres (e.g. résistivité, température, dégazage, vitesses sismique) afin de suivre les variations temporelles des propriétés du sous-sol et rendant compte de l'évolution de l'activité volcanique.
- ii. L'élaboration de modélisations multiphasiques précises du système hydrothermal et fumerolien de la Solfatara, contraintes par les imageries géophysiques et les observables géochimiques. Cette seconde piste de travail fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 5

Anatomie d'un système fumerolien mise en évidence par une approche multi-physique

5 Anatomie d'une fumerole mise en évidence par une approche multi-physique

Marceau Gresse^{1*}, Jean Vandemeulebrouck¹, Svetlana Byrdina¹, Giovanni Chiodini², Philippe Roux³, Antonio Pio Rinaldi⁴, Marc Wathelet³, Tullio Ricci⁵, Jean Letort³, Zaccaria Petrillo⁶, Paola Tuccimei⁷, Carlo Lucchetti⁷ and Alessandra Sciarra⁶.

¹ Université Savoie Mont Blanc, ISTerre, CNRS, IRD, Le Bourget du Lac, France.

² Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Bologna, Italy.

³ Université Grenoble Alpes, ISTerre, Grenoble, France.

⁴ Swiss Federal Institute of Technology (ETHZ), Zürich, Switzerland.

⁵ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Roma, Italy.

⁶ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Osservatorio Vesuviano, Napoli, Italy.

⁷ Università Roma Tre, Dipartimento di Scienze, Roma, Italy

Ce chapitre est la retranscription de l'article *Gresse et al.* [2017a] prochainement soumis.

5.1 Contexte et enjeu de l'étude

Étudier les variations des différentes manifestations de surface des systèmes hydrothermaux est un point clé dans la compréhension et la surveillance des édifices volcaniques [*Dvorak and Gasparini*, 1991; *Barberi et al.*, 1992; *Berlo et al.*, 2004; *Carapezza et al.*, 2004; *Chiodini et al.*, 2010; *Tassi et al.*, 2013b]. Toutefois, les mesures *in situ* telles que la déformation du sol, la température, la géochimie et le flux d'une fumerole, ne reflètent que la partie superficielle de la dynamique volcanique, et, par conséquent, ne rendent pas toujours compte de l'état réel du système lors d'un forçage volcanique. En effet, durant le cheminement du gaz ou du magma depuis la chambre magmatique jusqu'à la surface, de nombreuses interactions peuvent se produire avec la roche encaissante et le système hydrothermal [*Pirajno*, 2008]. Ces dernières induisent des signatures sismiques ou géochimiques spécifiques, souvent difficiles à interpréter [e.g. *Acoccella et al.*, 2015; *Yamaoka et al.*, 2016]. Par ailleurs, l'évolution temporelle et spatiale de ces systèmes naturels dépasse souvent de plusieurs ordres de grandeur celles des observations à l'échelle humaine, limitant, de ce fait, une analyse globale. Ainsi, afin de comprendre les processus s'opérant en profondeur entre le magma, les gaz, la roche encaissante et le système hydrothermal, une approche de modélisation est souvent nécessaire [*Todesco et al.*, 2003; *Ingebritsen et al.*, 2010; *Todesco et al.*, 2010; *Chiodini et al.*, 2016].

L'étude présentée dans le chapitre précédent a révélé la structure multiphasique superficielle de volcan Solfatara. Ces travaux permettent désormais d'appréhender l'organisation spatiale superficielle du volcan, et, ainsi, effectuer une modélisation précise de son système hydrothermal. Pour réaliser celle-ci, nous avons choisi de travailler sur le secteur fumerolien de Bocca Grande pour deux raisons principales :

- i. La modélisation des fumeroles est un sujet relativement peu étudié à cause d'une part, de l'absence d'imageries géophysiques haute résolution et, d'autre part, du manque de mesures géochimiques suffisamment détaillées et continues.
- ii. Ce champs fumerolien représente le principal lieu de dégazage direct du cratère (plus de 250 t de CO₂ et 300 t d'H₂O émises par jour [Aiuppa *et al.*, 2013]). Par conséquent, c'est une zone d'étude privilégiée pour comprendre la dynamique récente d'accroissement d'activités aux Champs Phlégréens.

Cette zone comporte deux principales fumeroles espacées d'environ vingt mètres : Bocca Grande (BG) et Bocca Nuova (BN). Ces deux fumeroles ont une signature géochimique différente (température, CO₂/H₂O, H₂S, δ D et CH₄ [Chiodini *et al.*, 2016]) ainsi que des variations temporelles de températures opposées : BG est en hausse de ~ 4 °C depuis dix ans, tandis que celle de BN présente une évolution inverse. L'origine de ces différences reste une source de débat au sein de la communauté des géochimistes. En effet, ces deux signatures ne semblent pas indiquer le même état du système volcanique, ce qui complexifie l'interprétation relative à l'origine des processus en jeu depuis la récente reprise d'activité.

Dans ce contexte, l'article Gresse *et al.* [2017a] présente ci-dessous une approche multi-physique dévoilant, pour la première fois, l'anatomie du secteur fumerolien de Bocca Grande. Cette étude comprend : i) une imagerie géophysique incluant une tomographie de résistivité électrique 3-D haute résolution, ainsi qu'une localisation de sources sismiques et ii) une modélisation 3-D de transport multi-phase reproduisant la structure de ces fumeroles afin d'étudier de possibles différences entre les signatures géochimiques de BG et BN.

Ce travail est complété par une analyse de sensibilité paramétrique du modèle fumerolien (non publiée) dans laquelle nous avons étudié l'influence des propriétés physiques des roches et des conditions limites du modèle sur la structure multiphasique et la signature géochimique des fumeroles. Enfin, les résultats de ces modélisations ont été utilisés pour calculer une résistivité électrique associée, et, ainsi, évaluer qualitativement la concordance entre le modèle TOUGH2 simulé et le vrai modèle de résistivité électrique.

5.2 Abstract

Fumaroles are a fundamental manifestation of volcanic activity that are associated with large emissions of gases into the atmosphere. These gases originate from the magma, and they can provide indirect and unique insights into magmatic processes. Therefore, they are extensively used to monitor and forecast eruptive activity. During their ascent, the magmatic gases interact with the rock and the hydrothermal fluids, which modify their geochemical compositions. These interactions can complicate our understanding of the real volcanic dynamics and remain poorly considered. Here, we present the first imagery of a fumarolic plumbing system using three-dimensional electrical resistivity tomography and acoustic noise localization. We delineate a gas reservoir that feeds the fumaroles through distinct channels. Based on this geometry, a thermodynamic model reveals that near-surface mixing between gas and condensed steam explains the distinct geochemical compositions of fumaroles that originate from the same source. Such modeling of fluid interactions will allow for the simulation of dynamic processes of magmatic degassing, which is crucial to the monitoring of volcanic unrest.

5.3 Introduction

Fumaroles are one of the most recurrent surface manifestations of volcanic activity, and they release large amounts of gases into the atmosphere, mainly as vapor and CO₂ [Fischer and Chiodini, 2015] (Figure 5-1b). They consist of narrow permeable conduits that drive fluids toward the surface. Studying the geochemical compositions and discharge temperatures of fumaroles is a classical and suitable method to monitor the activity of a volcano [Barberi *et al.*, 1992; Chiodini *et al.*, 2010; Pallister and McNutt, 2015; Chiodini *et al.*, 2016; Diliberto, 2017]. This can also provide understanding of the transition from quiescence to unrest, and what drives the system to a potential eruption. Indeed, eruptions are often preceded by increased gas emissions, and by variations in their composition that can be monitored easily at fumarolic vents [Wakita *et al.*, 1988; Berlo *et al.*, 2004; Carapezza *et al.*, 2004] (Figure 5-1c,d).

These changes that can be perceived at the surface generally result from increased internal pressure, temperature, or changes in the composition of the magmatic reservoir [Chiodini *et al.*, 2015; D'Auria *et al.*, 2015]. However, the signature composition of a fumarole does not depend only on the magmatic source, but also on other processes that occur during the ascent of the magmatic gases through the hydrothermal system [Pirajno, 2008]. In some cases, interactions between magmatic and hydrothermal fluids result in their pressurization, which can lead to phreatic or phreato-magmatic eruptions [Barberi *et al.*, 1992; Browne and Lawless, 2001]. An understanding and deconvolution of these magmatic–hydrothermal interactions are therefore required to better define the magmatic signature that is associated with volcanic unrest.

However, assessing the unrest dynamics remains a challenging task, especially for a long-lasting active caldera [Acoccella *et al.*, 2015] with a pervasive hydrothermal system. The Campi Flegrei caldera is one such volcanic system, and it was formed by two super eruptions that occurred in the last 40 ky [De Vivo *et al.*, 2001; Costa *et al.*, 2012] (Figure 5-1a). The caldera is located in a densely populated area, with ~360,000 inhabitants. It has shown clear signs of

unrest since the 1950s, with an accelerating trend observed over the last decade [Chiodini *et al.*, 2016]. This thus represents a major concern for the three million residents of the nearby city of Naples (Italy). The renewal of the Campi Flegrei activity is driven by repeated injections of magmatic fluids inside the hydrothermal system [Chiodini *et al.*, 2016], which led in the last 65 years to progressive pressurization that generated a total cumulated ground uplift of ~ 4 m [Del Gaudio *et al.*, 2010; Kilburn *et al.*, 2017], along with thousands of earthquakes and enlargement of the degassing area [Chiodini *et al.*, 2015; Cardellini *et al.*, 2017]. This activity is mostly focused underneath the Solfatara volcano (Figure 5-1a) which hosts within its crater an intense and persistent hydrothermal system that has two principal fumaroles, known as Bocca Grande and Bocca Nuova. These two fumaroles are ~ 25 m apart, and they show distinct temporal geochemical signatures since 15 years. While Bocca Grande fumarole demonstrates clear signs of unrest that is characterized by an increase in temperature, Bocca Nuova indicates the cooling of the system (Figure 5-1b,c,d see also Supplementary Figure 5-12). Hence, the interpretation of their geochemical variations is still under debate.

In the near surface, recent numerical models [Rinaldi *et al.*, 2010; Todesco *et al.*, 2010; Jasim *et al.*, 2015; Chiodini *et al.*, 2016] show that decompression of the magmatic fluids creates a vapor-dominated zone that is overlain by a steam condensation layer. This condensation can strongly impact upon fumarolic composition [Fournier and Truesdell, 1974; Tassi *et al.*, 2013a], although its influence has never been quantified. Indeed, to date, no direct imagery of a fumarolic feeding system has been achieved. Consequently, most studies have used large-scale assumptions about the geometry and the properties of a permeable feeding structure. As a result, interactions at shallow depth between the fumarole conduits and the condensed steam layer have never been considered for volcano monitoring.

In this study, we present a multiphysics approach that allows, for the first time, the imaging and understanding of the shallow anatomy of a fumarolic system. First, we use high-resolution three-dimensional (3D) electrical resistivity tomography (ERT) to distinguish the liquid-dominated from the vapor-dominated structures. In addition, we localize the sources of the acoustic noise produced by the interactions between the gas and liquid condensates, to reveal the fumarole 'plumbing' system. The combination of these methods has allowed us to image both the water-saturated and gas-saturated features.

The fumarole geometry was then incorporated in a 3D multiphase flow model, which was constrained by surface observables (i.e., temperature, pressure, and CO₂, H₂O fluxes). We conclude that near-surface mixing between gas and condensed steam can strongly affect both the geochemical composition and the temperature of the fumaroles. Our findings first define a multi-geophysical methodology to image the anatomy of a fumarolic system, and secondly, provide a new relevant physical model that can explain the spatial variations in the geochemical compositions of fumaroles through their near-surface interactions.

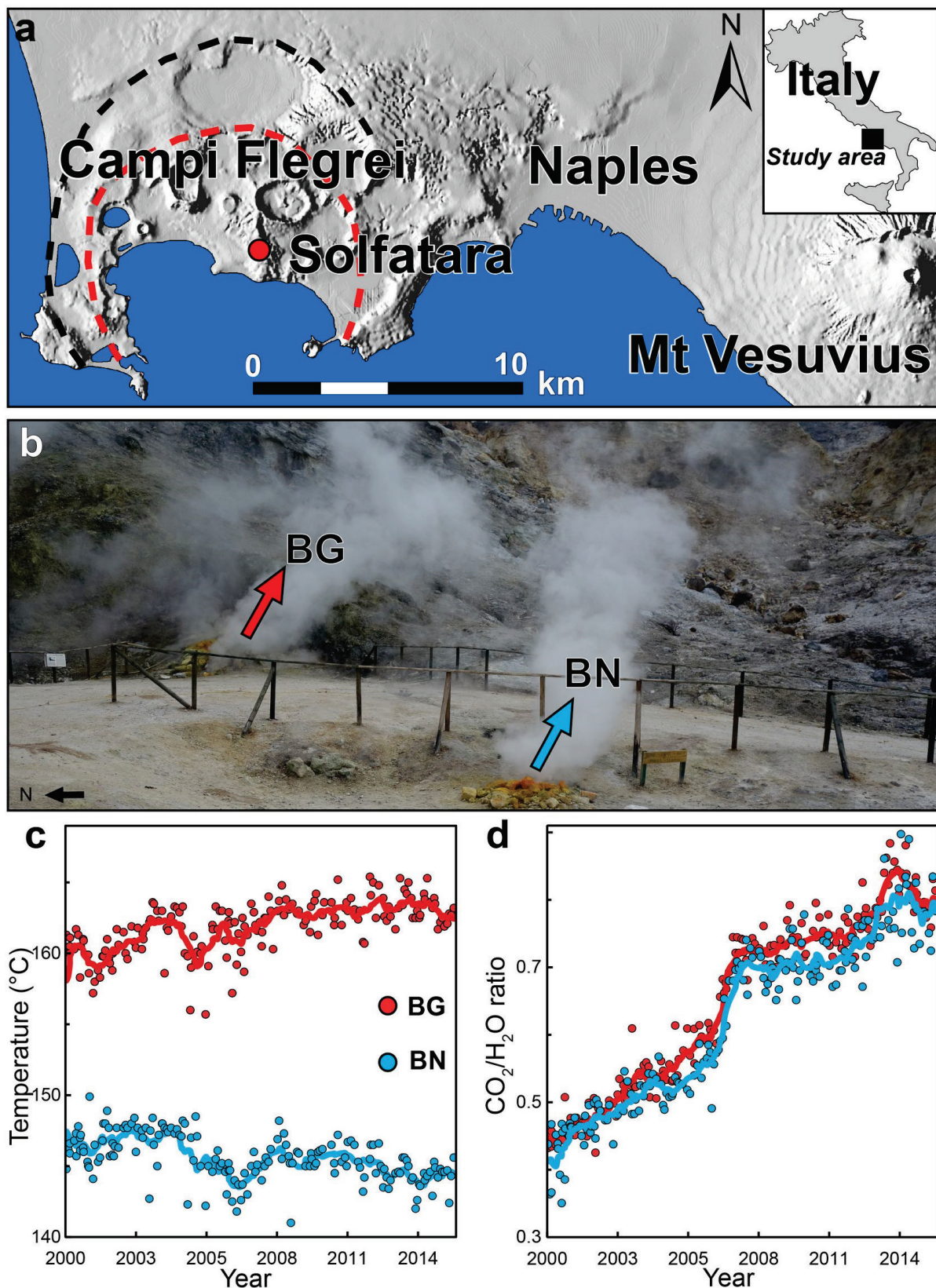


Figure 5-1 : The two main fumaroles at Campi Flegrei. **(a)** Location of the Solfatara volcano. Black and red dotted lines, the two nested caldera formed by two eruptions that occurred 39 and 15 ky ago [De Vivo et al., 2001; Orsi et al., 2004]. **(b)** South view of Bocca Grande and Bocca Nuova (red and blue arrows, respectively) with the evolution of **(c)** temperature (°C) and **(d)** CO₂/H₂O mass ratio. Continuous line, an averaged value, performed with 2 months moving windows. Data are available in Chiadini et al. [2016].

5.4 Results: The different characteristics of the two fumarolic conduits

The resistivity model that was obtained from the high-resolution 3D ERT (see Methods 5.7.1 and Supplementary Figure 5-7) reveals the shallow fluid distributions in this fumarolic system of the Solfatara volcano (Figure 5-2a, for a detailed resistivity model, see *Gresse et al.*, [2017]).

A gas-dominated reservoir of $\sim 25,000 \text{ m}^3$ in volume is identified 60 meters underneath Bocca Grande and Bocca Nuova (Figure 5-2a), corresponding to a closed resistive ($20\text{--}40 \text{ }\Omega\text{m}$) volume. This reservoir is connected to the Bocca Grande vent through a $\sim 10\text{-m}$ -thick and *at least* 30-m -long resistive channel (Figure 5-2b). This channel corresponds to a large gas-saturated region that refines the vigorous ascent of the gases. Interestingly, similar geometry of a fumarolic conduit was described for Kusatsu-Shirane volcano (Japan) by *Mori et al.* [2008], who estimated the length of the fumarole conduit ($25\text{--}40 \text{ m}$) using acoustic resonance.

Appearing as a conductive body ($1\text{--}10 \text{ }\Omega\text{m}$), a liquid-dominated region is positioned above this gas reservoir, and was formed by steam condensation due to atmospheric cooling. This condensed water originates from the eastern and southern flanks of Solfatara, and at the surface it is characterized by high diffuse degassing. It flows down the slopes by gravity, to reach the Bocca Grande and Bocca Nuova fumarolic area at the intersection of these flanks.

In addition to the resistivity survey, we deployed two small seismic arrays in this area to determine whether the transfer of gases in the fumarole and their interactions with surface fluids produce any detectable signals. Coherent seismic tremors were detected in the 6 Hz to 8.5 Hz frequency band, and we applied matched field processing (MFP) techniques (see Methods 5.7.2 and Supplementary Figure 5-8) to locate the sources of this hydrothermal tremor over time. The majority of the acoustic sources are located below Bocca Nuova, along a linear structure of $\sim 5\text{-m}$ -diameter and 25-m -long (which corresponds to the maximum depth resolution of the survey), at an angle of 20° to the West. The velocity model obtained by dispersion curve inversion (Figure 5-3 and Supplementary Figure 5-9) indicates a sharp velocity increase at $\sim 8 \text{ m}$ in deep, from 150 m s^{-1} to 250 m s^{-1} . This is consistent with the resistivity contrast seen between the shallow resistive layer ($20\text{--}100 \text{ }\Omega\text{m}$) that lies above the conductive body ($1\text{--}10 \text{ }\Omega\text{m}$), and corresponds to the boundary between the gas reservoir and the condensate layer.

Our geophysical approach used to image this fumarolic area, combining resistivity modeling and seismic tremor source location, raised the following questions:

1. Why do the Bocca Grande and Bocca Nuova channels have different characteristics in terms of their electrical resistivities and the occurrence of seismic tremors?
2. What is the structure shown by the tremor sources beneath the Bocca Nuova vent, and what kind of process can produce such seismic energy release?
3. How can distinct geophysical images explain the divergence in the geochemical signatures between Bocca Grande and Bocca Nuova?

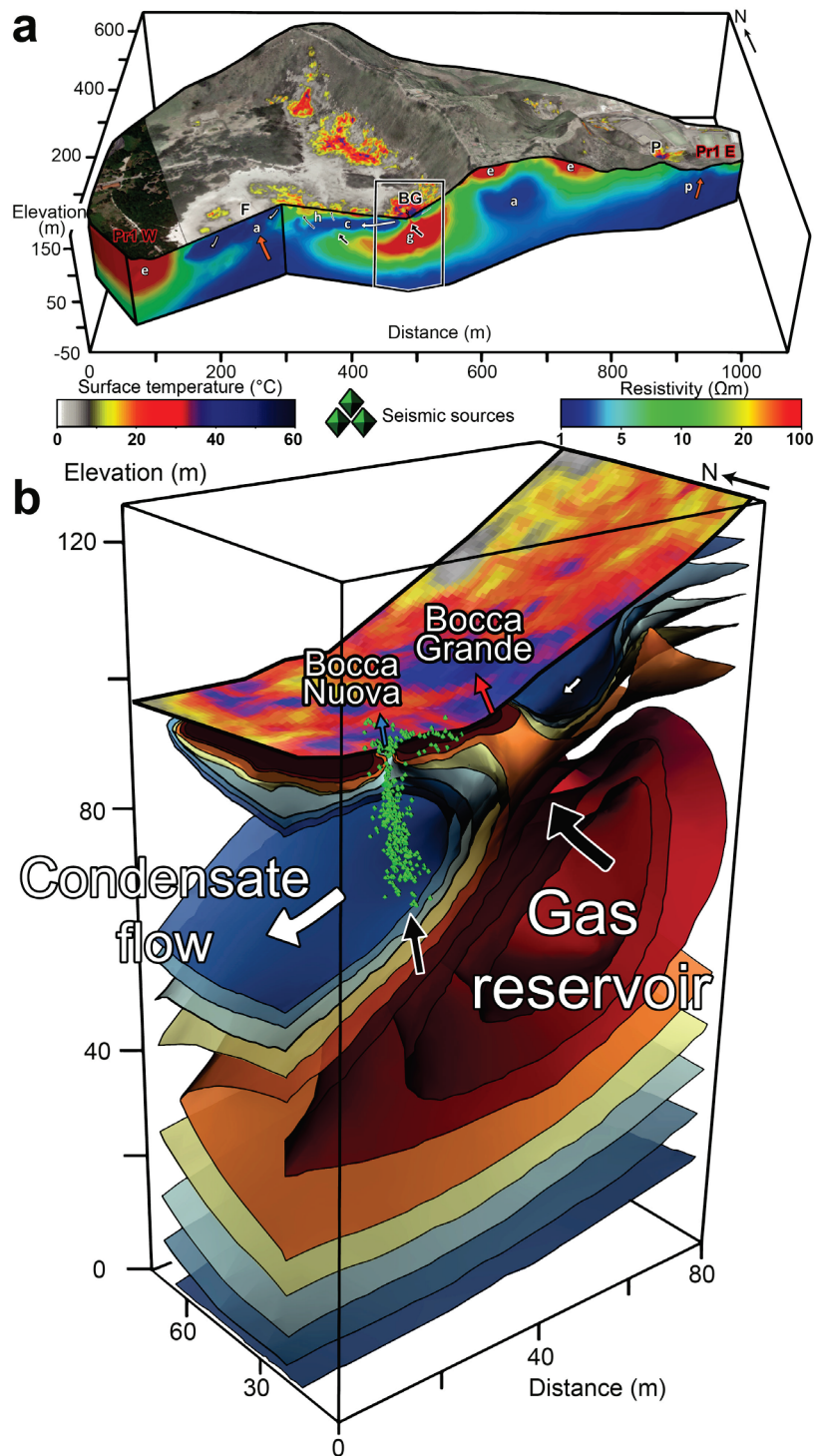


Figure 5-2 : Plumbing system of the fumarolic area inferred from ERT and acoustic noise localization. **(a)** SW-NE vertical resistivity cross-section overlaid with the surface temperature image (°C) crossing the Fangaia pool (F), the Bocca Grande fumarole (BG), and the Pisciarelli area (P). g, gas-dominated reservoir; p, liquid-dominated plume; c, area of formation and circulation of condensate; e, eruptive deposits; orange arrow, convective plume; black arrow, gas flow; white arrow, liquid-dominated flow [Gresse et al., 2017b] **(b)** Three-dimensional enlargement of the electrical resistivity model underneath the fumarolic area. The gas reservoir feeds Bocca Grande through a ~10-m thick resistive conduit. Seismic sources (green triangles) inferred below Bocca Nuova highlight an ~3-m-thick channel, driving gases from the gas reservoir toward the surface.

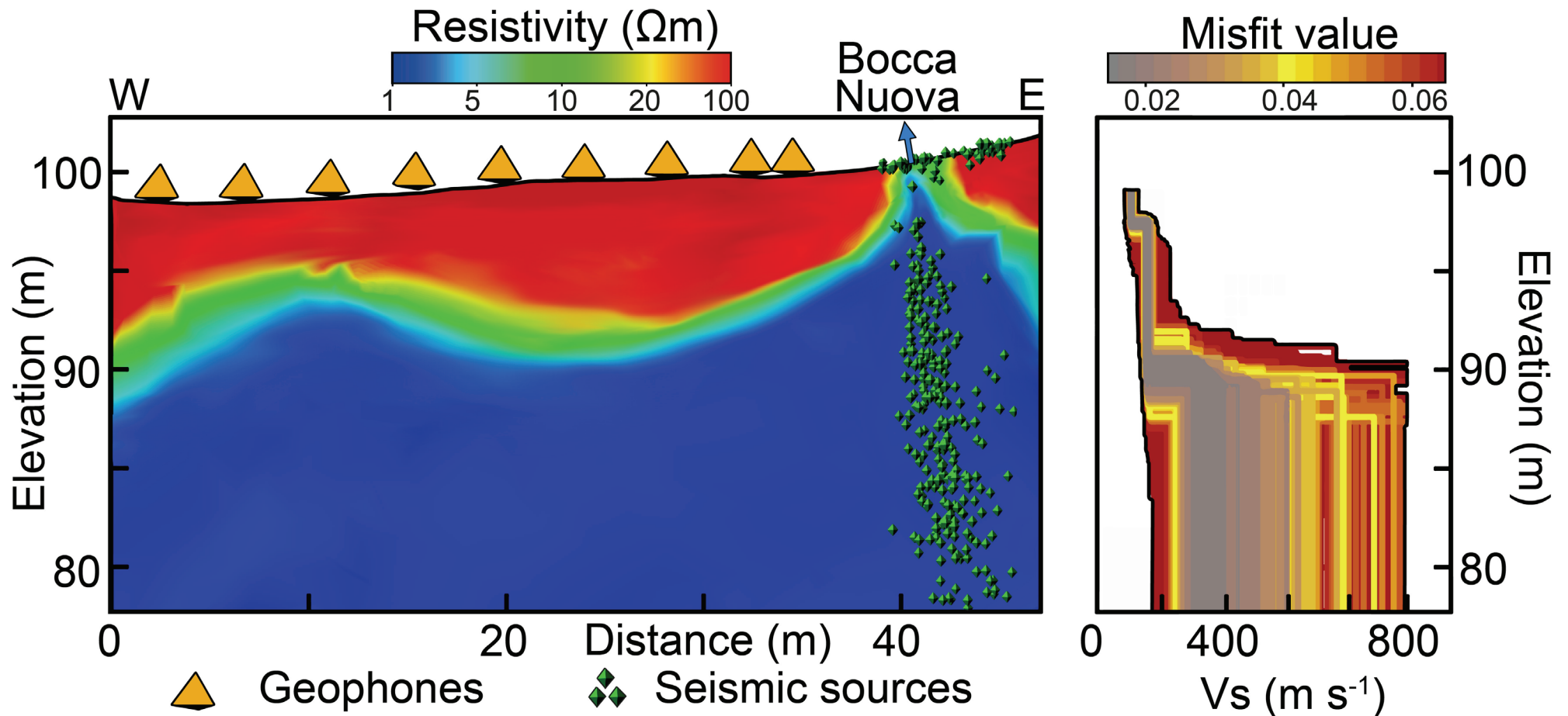


Figure 5-3 : Electrical resistivity model compared with velocity models. Resistivity cross-section along a W-E line of nine geophones (orange triangles; see method and Supplementary Figure 5-9a). The electrical resistivity model reveals a sharp contrast at ~ 8 m in depth between a resistive ($20 \Omega m$) and a conductive ($< 5 \Omega m$) layer. This contrast is observed at the same depth, with a velocity transition from $\sim 150 m s^{-1}$ to $\sim 250 m s^{-1}$. The seismic sources of the Bocca Nuova conduit are also represented with green triangles.

In order to investigate these questions, we study how the size and location of the two vents can induce distinct interaction with the condensate layer, and how it can affect the geochemical signals of both fumaroles.

5.5 Discussion and numerical modeling

The resistivity model reveals a resistive gas-saturated channel that connects Bocca Grande to a gas-dominated reservoir at ~60 m in depth. However, no similar channel is inferred beneath Bocca Nuova. The calculation from the synthetic resistivity model (Supplementary Figure 5-10) shows that a resistive gas-filled channel embedded in a conductive layer cannot be resolved in our experiments if its diameter is < 5 m. In consequence, the difference in the resistivity model for the two vents is likely to originate from the greater size of Bocca Grande, which presents a larger hot and degassing area at the surface compared to the Bocca Nuova channel. Indeed, Bocca Nuova has a unique surface orifice of a few decimeters in width, which is thus a lot narrower than 5 m.

Just below the Bocca Nuova vent, the focus of the seismic tremor sources indicates an elongated linear structure that crosses the conductive water-saturated layer. In hydrothermal systems, high acoustic energy is produced when steam pockets cavitate when they encounter sub-cooled water [Kieffer, 1984; Kedar *et al.*, 1996; Kedar *et al.*, 1998; Vandemeulebrouck *et al.*, 2010; Vandemeulebrouck *et al.*, 2013]. We consider that boiling and cavitation take place when condensed water flows around the hot Bocca Nuova conduit. The acoustic source thus images the boiling interface between the vertical gas up-flow within the conduit and the surrounding condensed H₂O. Hence, the ~5-m-large structure exceeds the size of the Bocca Nuova conduit, which confirms once again that this conduit has a diameter that is less than the resolution of the 3D ERT.

Finally, the joint interpretation of the resistivity model and the acoustic source localization allow us to infer that Bocca Grande and Bocca Nuova are effectively connected to the same shallow gas reservoir, through two ~30-m-long distinct conduits. The two gas paths are different. The Bocca Grande flow does not appear to interact with a liquid layer, which justifies the absence of acoustic emissions, while the Bocca Nuova gas path clearly shows an interaction between the gas flow and the liquid condensed layer.

To validate the consistency of the geophysical model with the geochemical observations at the two vents, we present here the results from numerical simulations. The purpose was to determine whether the passage of the Bocca Nuova channel through the condensate can explain the lower temperature and higher CO₂/H₂O mass ratio of its vented gases compared to Bocca Grande.

The two-phase flow geometry obtained from the resistivity model and acoustic source location (Figure 5-2b) was used to create numerical simulations of the fumarolic system, using the TOUGH 2 code [Pruess *et al.*, 1999], and to study the coupled multiphase heat and flow transfer of the CO₂ and H₂O mixture (see Methods 5.7). The 3D model replicates the fumarolic

feeding structure down to 60 m in deep, with the same gas-dominated reservoir feeding both the Bocca Grande and Bocca Nuova conduits (Figure 5-4). Based on the knowledge of the surface fumarolic temperature, pressure, and composition, we consider that the gas in this reservoir is at hydrostatic pressure (6 bars), and contains a CO_2 and H_2O mixture with mass ratio 0.375, and an enthalpy of 176.5 °C (Figure 5-4 and 5-5). The bottom model boundary reproduces the upper part of the gas reservoir, at ~158 °C. We constrain the CO_2 and H_2O flux rates to fit the fluxes observed at the vents [Aiuppa *et al.*, 2013], and apply boundary conditions to simulate the condensed water that flows westward across the conduits of the two fumaroles.

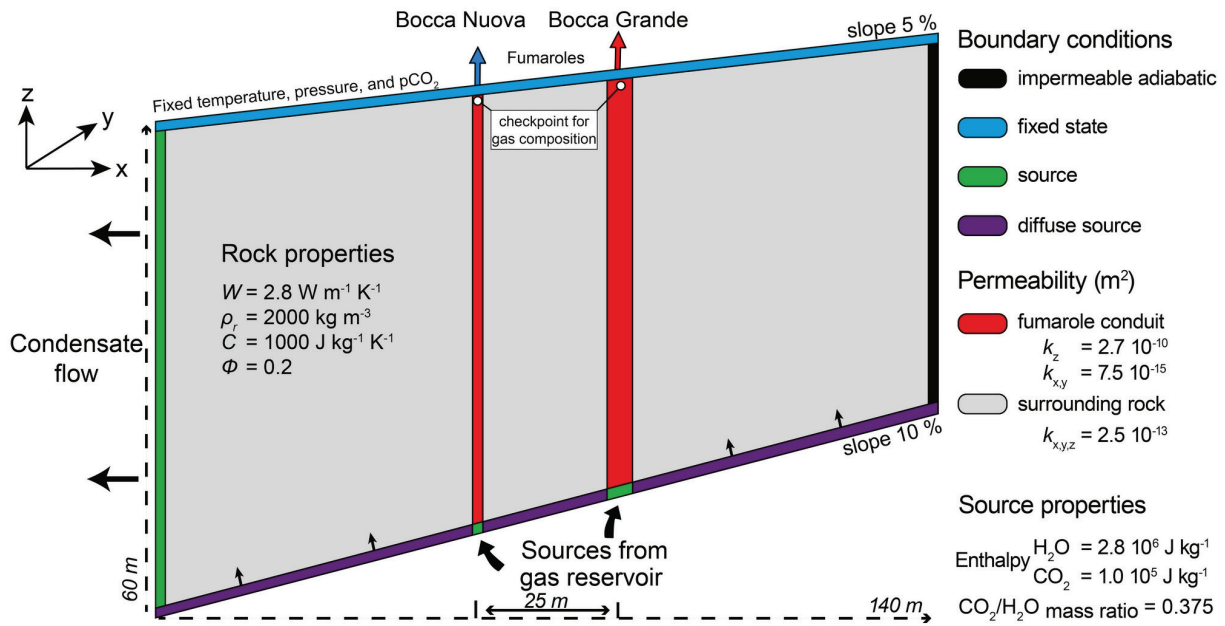


Figure 5-4 : Computational domain and boundary conditions of the fumarolic system. The 3D simulation domain ($140 \times 140 \times 60 \text{ m}$) is here sliced at $y = 70 \text{ m}$, to show the two fumarole conduits (in red) as $\sim 17 \text{ m}^2$ for Bocca Grande, and $\sim 5 \text{ m}^2$ for Bocca Nuova, where fluid sources are injected at the same enthalpy and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. The rock physical properties are: W , thermal conductivity; ρ_r , rock density; C , specific heat; Φ , porosity; k , permeability.

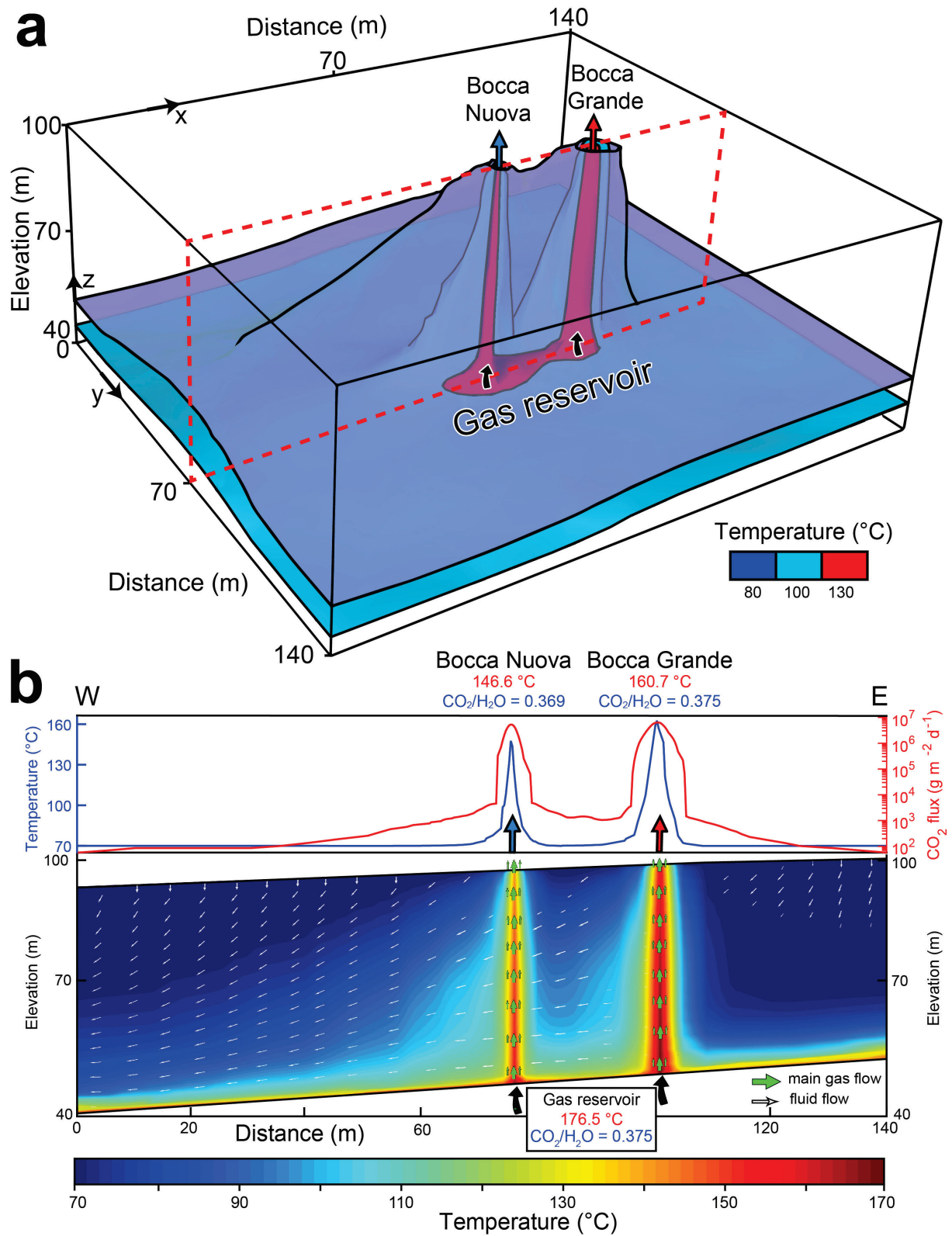


Figure 5-5 : Steady-state temperature distribution model for Bocca Grande and Bocca Nuova: **(a)** Three temperature isovalues: 80, 100 and 130 °C, represented in blue, purple, and red, respectively. **(b)** W-E vertical cross-section at $y = 70$ m, showing the thermal structure of Bocca Grande and Bocca Nuova, with surface temperature (°C) and CO₂ flux ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Green arrows, main gas-flow; white arrows, liquid flow.

The model shows that the up-rising mixture of CO₂ and H₂O creates two gas-saturated regions within the Bocca Grande and Bocca Nuova conduits, with slight overpressure ($+1 \times 10^4$ Pa) in their upper parts (Supplementary Figure 5-11). The temperature differences are due to the condensed H₂O that partially enters the Bocca Nuova conduit, which decreases its CO₂/H₂O mass ratio by ~2% and its temperature by ~9% (Figure 5-5). Indeed, the interactions between the hydrothermal fluids and the shallow meteoric H₂O affects the temperature more than the CO₂/H₂O mass ratio, due to the high latent heat of H₂O. Other geochemical parameters that are not considered in this numerical simulation indicate H₂O interactions for Bocca Nuova. The higher H₂S and CH₄ concentrations in the venting of Bocca Grande compared to Bocca Nuova (Supplementary Figure 5-12) might indicate near-surface oxidation processes for Bocca Nuova that are favored by the arrival of the shallow H₂O-containing atmospheric oxygen [Nicholson, 1993; Tassi *et al.*, 2013a]. The systematically higher δD for Bocca Grande with respect to Bocca Nuova (Supplementary Figure 5-12), suggest that for Bocca Nuova the shallow water enters the fumarolic channels mainly as steam, which is depleted in deuterium due to fractionation, rather than as in the liquid phase. It can also be noted that shallow boiling of the condensate layer, and the associated steam production, are independently suggested by the location of the sources of the seismic tremor beneath the Bocca Nuova vent. Conversely, the negligible interactions with the surrounding condensed water at Bocca Grande can be explained by its higher degassing flux (around three-fold that of Bocca Nuova), the larger radius of its vent, and its higher elevation (the pressure at the base of the Bocca Grande conduit is a little higher than the hydrostatic pressure, while at Bocca Nuova it is a little below the hydrostatic pressure).

These data indicate that such shallow mixing between water flow and fumarole can significantly influence the temperature and geochemical properties of fumarole emissions. Furthermore, they provide the first conceptual model of the anatomy of a fumarole that can now be transposed to other fumarolic fields (Figure 5-6).

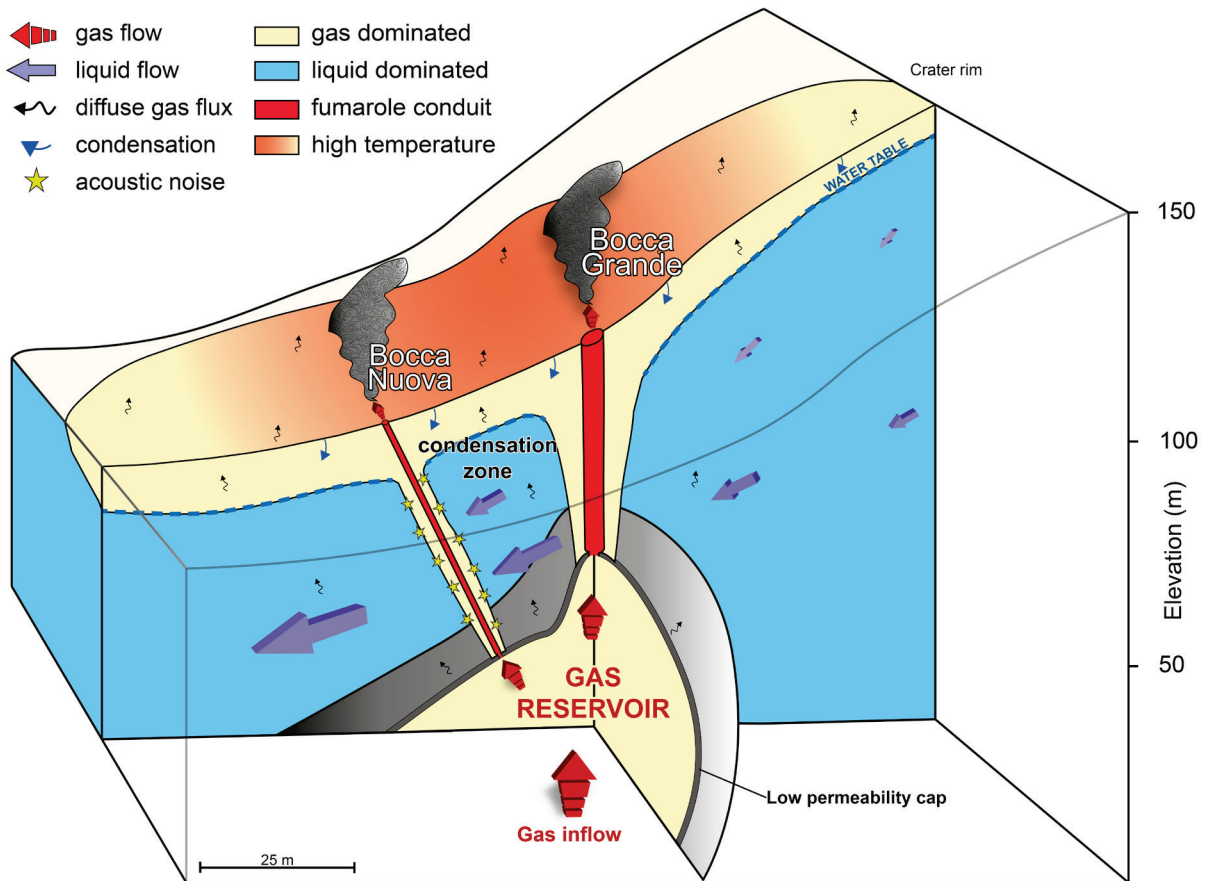


Figure 5-6 : Conceptual model of a fumarolic feeding structure. Gas is initially stored in a shallow reservoir because of a low permeability cap, then it is directly released through two permeable conduits, toward the fumarole vents. Due to atmospheric cooling and topography effects, part of the direct and diffuse degassing condenses, and flows laterally. In the vicinity of the fumarole conduit, steam pockets cavitate when they encounter the cooled water flow, which produces acoustic noise (yellow stars).

5.6 Conclusion

The plumbing system of the main fumarolic region of Campi Flegrei is inferred here for the first time, through a combination of two geophysical approaches: high-resolution 3D ERT, and acoustic noise localization. We highlight a shallow gas reservoir that feeds the two main fumaroles within the Solfatara crater, known as Bocca Grande and Bocca Nuova, through two separate 30-m-long conduits. This geophysical information is integrated within a two-phase flow model of the CO₂ and H₂O gaseous mixture. This model accurately reproduces the fluid-flow structure and the geochemical observables recorded for the fumaroles. We define a region where the H₂O condensate and the gas up-flow mix and interact in the Bocca Nuova conduit. This interaction results in a temperature drop and a change in the CO₂/H₂O mass ratio at the Bocca Nuova vent, with respect to the gas reservoir. This communication between a gas-saturated conduit and condensed water is a complex mechanism that depends on the properties of both the conduit and the gas sources, and also on the dynamics of the subsoil fluid circulation in the volcanic edifice. Our findings demonstrate that the most vigorous fumarole, Bocca Grande, is not affected by this shallow water mixing, and therefore it constitutes a more relevant indicator of the volcanic unrest activity of Campi Flegrei. We reveal that it is not necessary to invoke complex mechanisms with the involvement of magmatic components with different CO₂/H₂O ratios (see fig 3 in *Moretti et al.* [2013]) to explain the geochemical changes between these two adjacent fumaroles, as their main differences are explained well by shallow mixing. Thus, we have here clarified the long-debated question about the origin of the distinct geochemical signatures of these two fumaroles.

This multidisciplinary study demonstrates a successful joint geophysical approach that is adapted to define a complex fumarolic system. Our model of these steady-state degassing processes and interactions provides a further step forward in the modeling of such dynamic processes, which is crucial when monitoring volcanic unrest.

5.7 Methods

5.7.1 3-D high resolution Electrical Resistivity Tomography

Electrical resistivity tomography is a geophysical method that is used to image shallow subsurface structures that are up to hundreds of meters beneath the surface. The process involved for each ERT measurement consists of an injection of electrical current between a pair of electrodes. The electrical field created is measured between two further electrodes. The transfer resistance is then calculated using Ohm's law [Johnson *et al.*, 2010]:

$$R = \Delta V / I \quad , \quad (5.1)$$

where ΔV is the electrical potential difference between the measurement electrodes, and I is the injected current between the injection electrodes.

We performed 73,987 transfer resistance measurements along 63 ERT profiles between 2008 and 2016 for the Solfatara volcano. Among these, 17 ERT profiles included 19,861 measurements taken cross this fumarolic area, to improve the spatial resolution of the subsoil structure (Supplementary Tableau 5-2). Six radial and two circular resistivity profiles centered on these two main fumaroles, Bocca Grande and Bocca Nuova, allowed us to obtain resolution down to 1 m. The resistivity inversion was performed using the E4D code [Johnson *et al.*, 2010], with an initial resistivity model based on an Audio-Magnetotellurics data inversion. More details about the ERT acquisition, its processing and inversion, and its sensitivity map are available in Gresse *et al.* [2017b].

5.7.2 Acoustic noise localization

The localization of continuous seismic sources in hydrothermal systems is performed using a beamforming technique called MFP [Legaz, 2009; Cros *et al.*, 2011; Vandemeulebrouck *et al.*, 2013]. For tremor activity, many overlapping events are recorded, and therefore individual time-picking algorithms are not efficient for this identification and localization. MFP is based on the phase coherence of recorded time windows that consist of incoherent noise sources recorded by a geophone network [Baggeroer *et al.*, 1993], and therefore it is adapted to localize dominant acoustic sources with numerous individual events issued from the same area. Using a ground-velocity model, MFP is used to create a synthetic acoustic field for each test source of a 3D grid, and to compare this with the data recorded with geophone arrays. Finally, MFP defines the probability of the source position for each element of the grid, where the highest correlations indicate the best localization.

For Solfatara, two arrays of nine vertical geophones were deployed between Bocca Grande and Bocca Nuova (Supplementary Figure 5-8a). The acoustic noise was recorded over ~1.1 h at a sampling frequency of 250 Hz, with a cut-off frequency of 4.5 Hz. The computational MFP domain consisted of a regular mesh that was centered on Bocca Nuova, with 15,625 1-m-sized cubic elements. The grid was constructed to 25 m for the X, Y and Z planes to avoid aliasing effects produced when the wavelength ($\lambda \sim 10$ m) cannot be efficiently sampled by the geophone

network. We used a linear velocity gradient from 150 m s^{-1} at the surface, to 250 m s^{-1} at 25 m in depth. This velocity model was derived from an active surface-wave study that was deployed to the east of Bocca Nuova (Supplementary Figure 5-9a). The experimental dispersion curve was obtained with beamforming of 2-min-long vertical vibrations that were produced by human steps at the western end of the line. On the assumption that the fundamental Rayleigh mode was primarily excited, the curve was inverted with a neighborhood algorithm [Wathelet, 2008]. The Vs profiles (Supplementary Figure 5-9b) can be reliably retrieved up to 8 m, and varied from 90 m s^{-1} to 150 m s^{-1} . The theoretical ellipticity curves calculated from the V_s and V_p profiles all had a main peak that was consistent with the strong peaks observed for the experimental HV curves (Supplementary Figure 5-9c).

Finally, 4,290 source positions were obtained in 65 equal frequency intervals that were selected between 1 Hz and 12 Hz. The signal was first divided into 66 time intervals, which corresponded to 120 s of the signal, with 50% overlap. For each interval, the beamforming was processed on 20-s-long windows and with 25% overlap. To select the dominant noise sources associated with the fumarole, we plotted the optimal MFP localization versus the horizontal distance from the Bocca Nuova vent for each frequency. Hence, we selected the 6 Hz to 8.5 Hz band (Supplementary Figure 5-8b), because of the higher match values combined with the maximum concentration of tremor sources.

5.7.3 Physical model of the fumaroles

Simulation of the Solfatara fumarolic system was performed using the TOUGH2 code [Pruess *et al.*, 1999]. This simulator solves coupled mass balance and energy equations for multiphase fluid flow through porous media. Fluid-flow equations are described according to the Darcy Law, with a relative permeability associated to each phase (liquid, gas). Heat is transferred by conduction, convection, and latent heat effects. TOUGH2 can be applied under the critical point of water ($\sim 375^\circ\text{C}$), which is not reached in the shallow hydrothermal system [Bruno *et al.*, 2007] and at the fumaroles of Solfatara volcano [Chiodini *et al.*, 2016]. We used the EOS2 module, because it accounts for the two main components involved in the fumarole balance: water/ steam and CO_2 , including its dissolution in water.

The purpose of our physical model was to investigate the shallow hydrothermal interactions produced when a fumarole conduit crosses a H_2O condensate flow layer, and subsequently, how those interactions will affect the gas composition and temperature of the fumarole outlet. The geometry of the computational domain ($140 \times 140 \times 60 \text{ m}$) is based on the geophysical images, and consists of 4,320 trapezoidal prisms with 16,194 connections. The domain was refined near the two fumaroles Bocca Grande and Bocca Nuova. The channel dimensions of Bocca Grande and Bocca Nuova were inferred by acoustic noise localization and resistivity models, as $\sim 10 \text{ m}$ and $\sim 5 \text{ m}$ thick, respectively. However, both methods overestimated the dimensions of the true conduits, as they imaged the whole gas-saturated region. Hence, the sizes of the conduits used in the model are assumed to be lower, and are defined arbitrarily as 50% of the gas-saturated dimension; i.e., 5 m and 2.5 m in diameter for Bocca Grande and Bocca Nuova, respectively.

We defined the same material properties for the two fumarolic conduits (Figure 5-4), with a vertical permeability enhanced by two orders of magnitude with respect to the surrounding porous rock. A low permeability layer was defined at the bottom boundary, with a 10% slope to reproduce the upper limit of the gas-dominated reservoir inferred from the resistivity images. This large permeability contrast explains the sharp transition between the gas reservoir and the condensed H₂O flowing above [Ingebritsen, 1987]. The model assumes homogeneous rock properties elsewhere, based on permeability measurements performed around the fumarole (Supplementary Tableau 5-1) and on values from the literature [Todesco *et al.*, 2010; Chiodini *et al.*, 2016]. The CO₂ and H₂O sources injected at the bottom of the fumarole conduits are consistent with their outlet fluxes of $\sim 158 \pm 34$ t CO₂ d⁻¹ for Bocca Grande and 57.2 ± 27.2 t CO₂ d⁻¹ for Bocca Nuova [Aiuppa *et al.*, 2013]. We injected 1.5 kg H₂O s⁻¹ and 4.0 kg CO₂ s⁻¹ for Bocca Grande, and 0.4425 kg CO₂ s⁻¹ and 1.18 kg H₂O s⁻¹ for Bocca Nuova. According to the geophysical images (Figure 5-2), Bocca Grande and Bocca Nuova are supplied by a unique gas reservoir at ~ 60 m in depth. Hence, we used the same CO₂/H₂O ratio for the source (Figure 5-4), which was fixed at 0.375. This represents a fixed value from the year 2000, before the last unrest activity (Figure 5-1d). In addition, the enthalpy was set as equal for both sources, as 1.7×10^5 J kg⁻¹ CO₂ and 2.8×10^6 J kg⁻¹ H₂O, to inject saturated vapor at 6 bar.

The bottom boundary was also fixed using a diffuse degassing source, to reproduce the soil diffused CO₂ flux observed around the fumaroles [Byrdina *et al.*, 2014]. The top boundary was fixed at atmospheric pressure conditions with a temperature of 70 °C, to reflect the high thermal anomaly of this area [Rinaldi *et al.*, 2011; Byrdina *et al.*, 2014], and a 5% slope to allow for the local topography. The eastern boundary is assumed to be impermeable and adiabatic, whereas the western boundary is open, to allow lateral flow. Indeed, according to the resistivity model, the condensed H₂O flow is directed westward, toward the Fangaia mud pool (Figure 5-2a). The initial conditions are specified at each element with hydrostatic pressure, atmospheric CO₂ pressure (35 Pa), and a high geothermal gradient of 1.5 °C m⁻¹, to be consistent with the gas reservoir assumed to be at 60 m in depth.

To develop a reliable and stable physical model, we developed two steady-state approaches. The first one is the ‘building phase’, which is aimed at creating the initial conditions that are compatible with the two-phase flow structure inferred by the resistivity model (i.e., two main fumarole conduits embedded in a two-phase shallow reservoir), and with the observed fumarole conditions (i.e., temperature, pressure, CO₂/H₂O mass ratio). To this end, the upper elements of the Bocca Grande and Bocca Nuova conduits were closed to fluid flow. In this way, to simulate the exchange between the upper fumarole cell and the atmosphere, we added an artificial sink that extracted the same amount of fluid as injected by the source. This building phase provided a robust evaluation of the rock properties (e.g., permeability, porosity of the conduits) according to the surface observables, and assured the convergence of the model. Indeed, we found that anisotropic permeability of the conduit was needed to limit both the extent of the gas-saturated conduit and its interaction with the condensed water (i.e., vertical permeability five orders of magnitude greater than horizontal permeability).

Using this prior knowledge, we performed the second step, the 'steady-state phase', using the results from the building phase as the initial conditions. To correctly simulate the interactions between the fumaroles and the atmosphere, we removed the artificial Bocca Grande and Bocca Nuova sinks, and fixed their respective cells at atmospheric conditions, with infinite volume.

Finally, the changes in the compositions were evaluated in the 'checkpoint for gas composition', which is the first element below the Bocca Grande and Bocca Nuova cells (Figure 5-4). After about 2,500 years of the same amount of CO₂ and H₂O injection, the steady-state conditions were reached, and the interactions between the condensed water and the fumaroles caused the measured shift in the compositions between Bocca Grande and Bocca Nuova.

5.8 Supplementary Informations

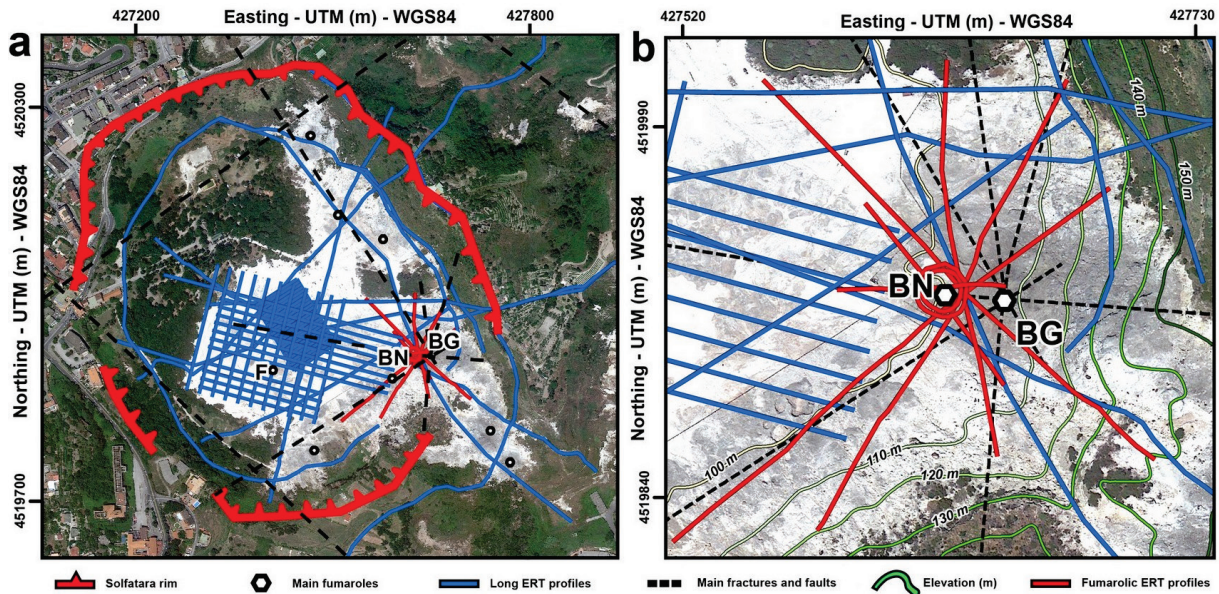


Figure 5-7 : (a) Map of the study area and location of the ERT profiles. (b) Zoom on the ERT profiles performed around Boca Grande (BG) and Bocca Nuova (BN) fumaroles. Red lines, six radial and two circle profiles; blue lines, longer ERT profiles crossing the Solfatara crater (see Gresse et al. [2017b]); black circles, main vents : BG, BN fumaroles, and Fangaia mud pool (F).

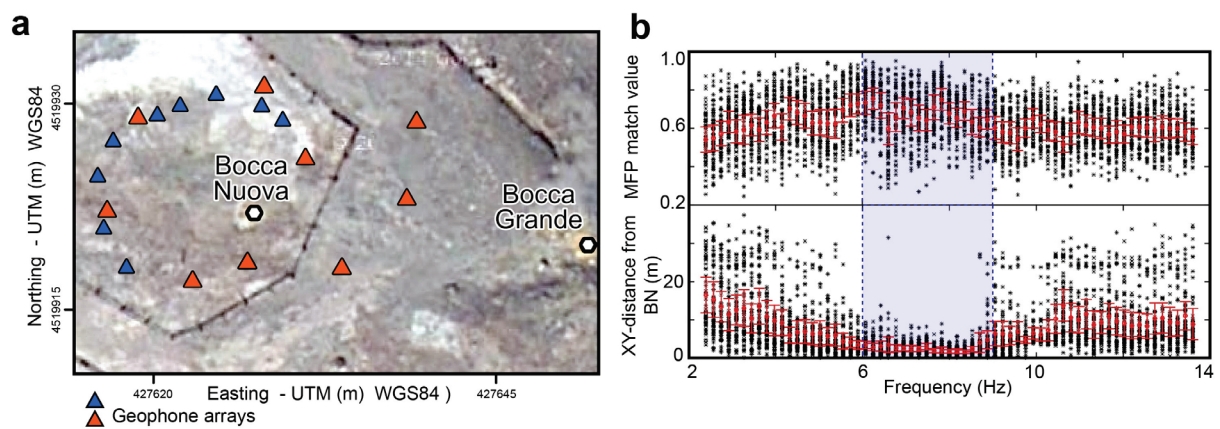


Figure 5-8 : Geophone arrays and characteristics of the seismic sources inferred with MFP in the fumarolic area. (a) Vertical geophone locations (orange and blue triangles) around Bocca Grande and Bocca Nuova (black circles). (b) MFP match value and horizontal distances from BN vent as a function of 65 frequency intervals between 2 Hz and 14 Hz. Red, standard deviation plotted for each XY distance and MFP match value. We selected the frequencies between 6 Hz and 8.5 Hz (blue dotted rectangle) because they are characterized by both high match values and compact location around the BN conduit.

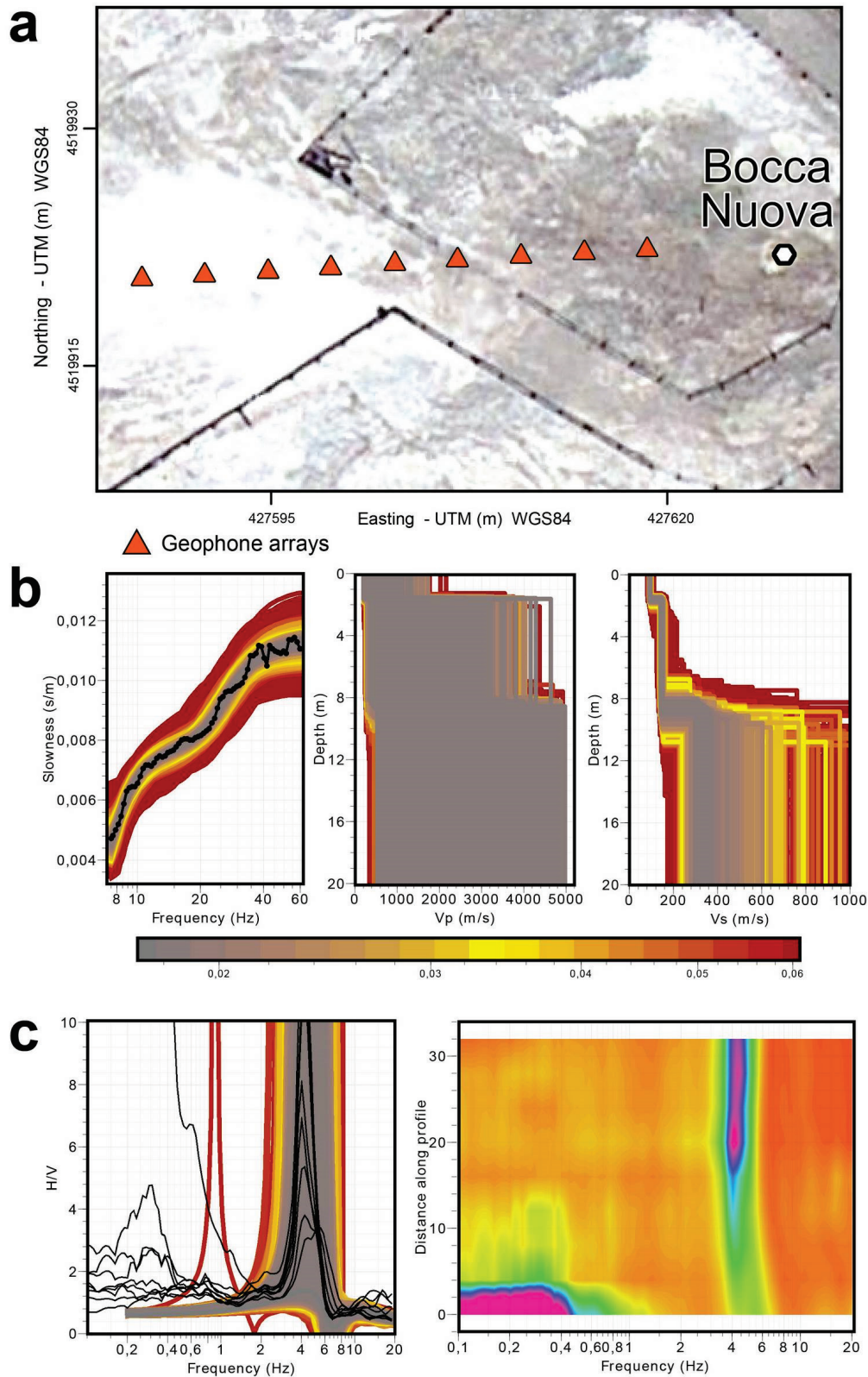


Figure 5-9 : Active surface waves recorded with a line of geophones. **(a)** Three-component geophone locations (orange triangles) around Bocca Nuova (black circle). **(b)** Experimental (black) and inverted (colors) dispersion curves, inverted compressional (V_p) and shear (V_s) wave velocity profiles. Color scale shows data misfit. **(c)** Experimental spectral ratios (H/V , black) and ellipticity curves of the inverted profiles (colored). Spatial distribution of HVSr along the line. Magenta, highest amplitude. Distances are counted from the first geophone close to Bocca Nuova.

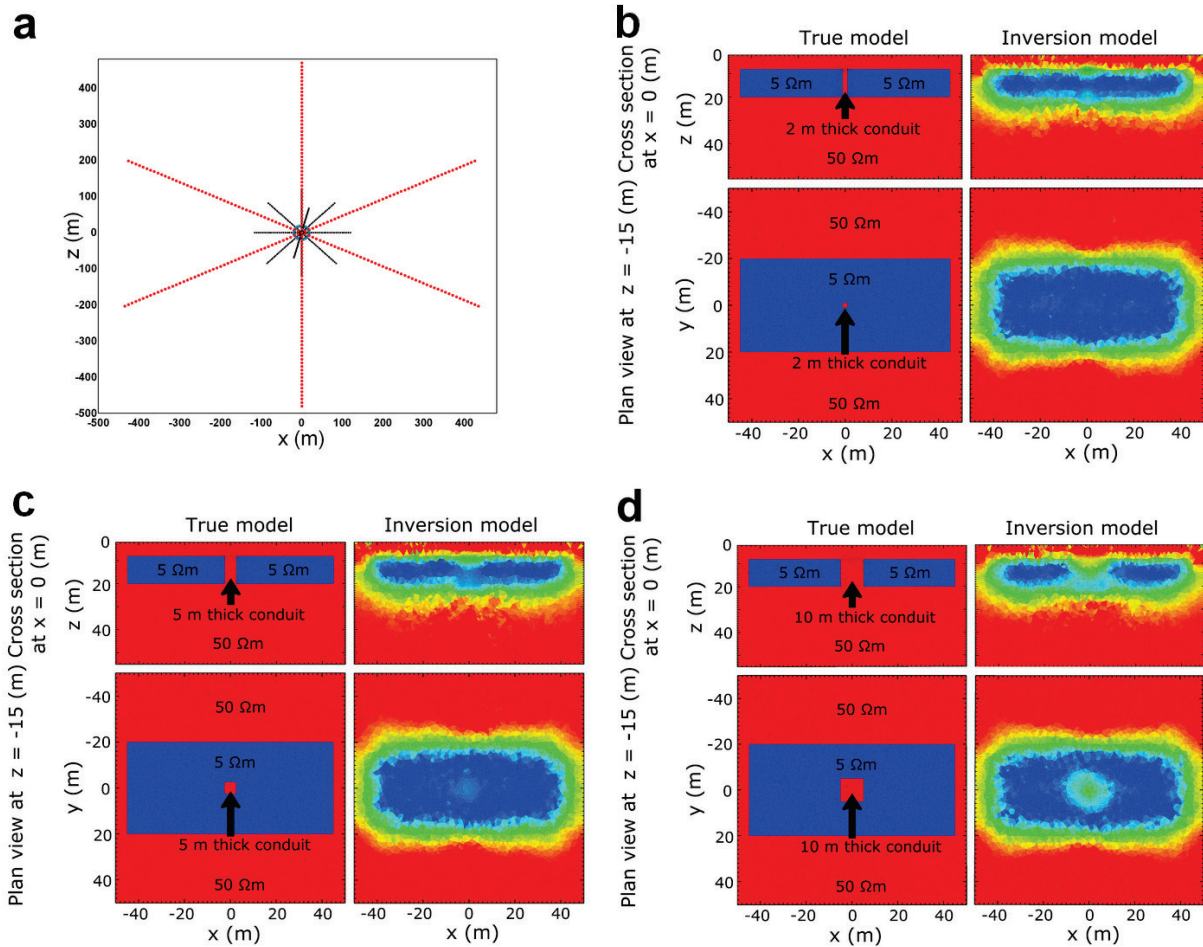


Figure 5-10 : Synthetic resistivity models of a fumarolic conduit. **(a)** synthetic survey created with 10,255 ERT measurements (*W-S* configuration) which included nine ERT profiles with 64 electrodes each. ERT profiles are centered on the fumarole conduit, to obtain similar resolution, and the survey was then carried out at the Solfatara volcano according to Gresse et al. [2017b]. The 3D forward model is based on a true resistivity model of the fumarolic area. It is composed of a $5\ \Omega\text{m}$ layer, simulating the condensed water flow inferred in Figure 5-2. The latter is crossed by a $50\ \Omega\text{m}$ channel, that corresponds to the up-rising of gas inside the fumarole conduit. We tested three geometries for the conduit: 2, 5 and 10-m thick **(b)**, **(c)** and **(d)** respectively. The synthetic surveys were then inverted with the E4D code (18,617 tetrahedral elements) in 15 Gauss–Newton iterations. The convergent solution is shown with $\text{RMS} < 1$. Resistivity inversion indicates that a resistive conduit crossing a conductive layer cannot be imaged for a conduit length $< 10\ \text{m}$ (panels **b**, **c**). These data imply that the ERT method is not suitable for imaging the thin resistive fumarole here, which is surrounded by condensed water. Hence, the Bocca Nuova conduit cannot be highlighted with ERT, as the thickness of this fumarole conduit is $< 5\ \text{m}$.

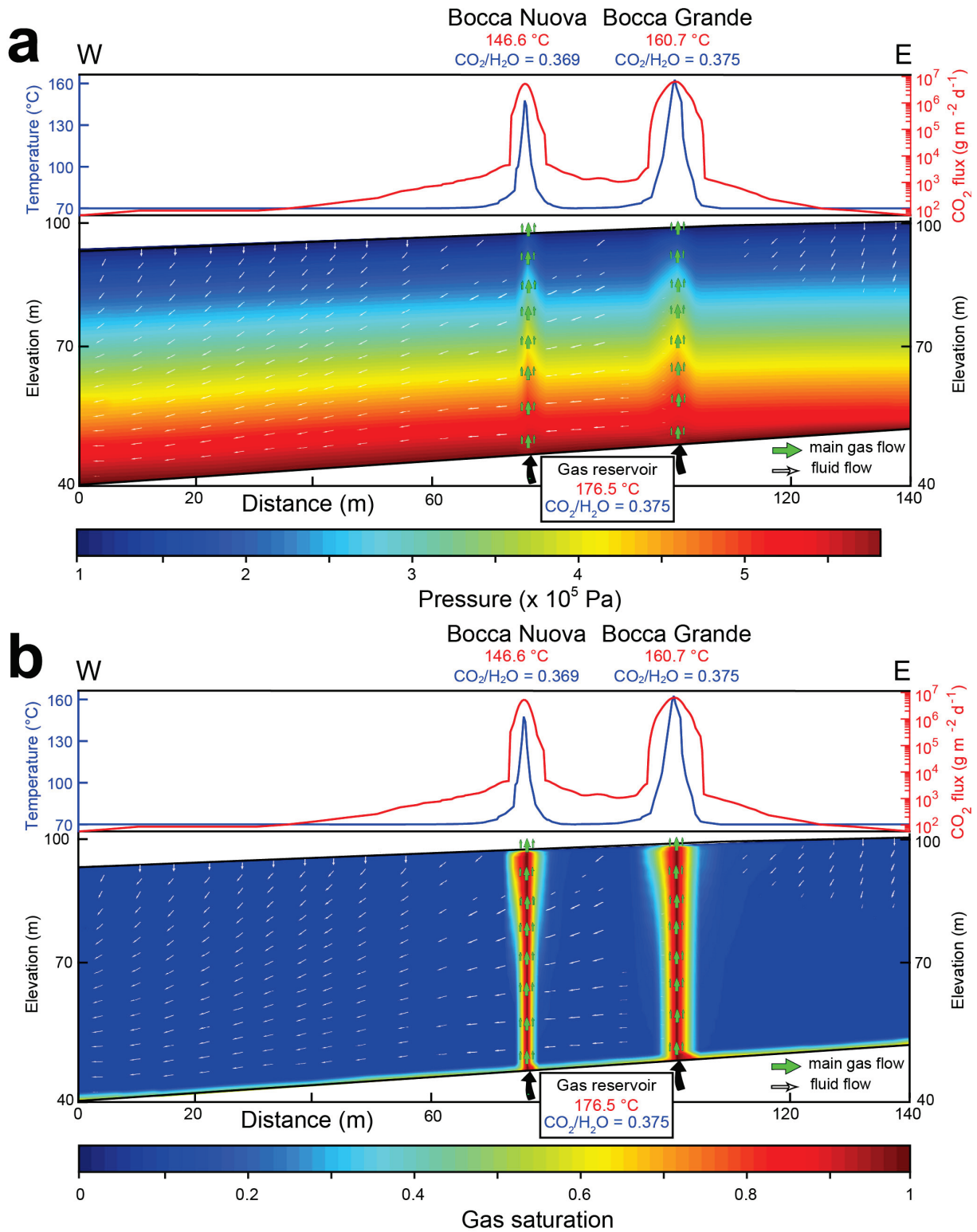


Figure 5-11 : Pressure and gas saturation distribution of the Bocca Grande and Bocca Nuova model, at steady-state. W-E vertical cross-section at $y = 70$ m, showing the pressure (**a**) and the gas saturation structure (**b**) of Bocca Grande and Bocca Nuova, with the surface temperature (°C) of the CO₂ flux (g m⁻² d⁻¹). Green arrows, main gas-flow; white arrows, liquid flow.

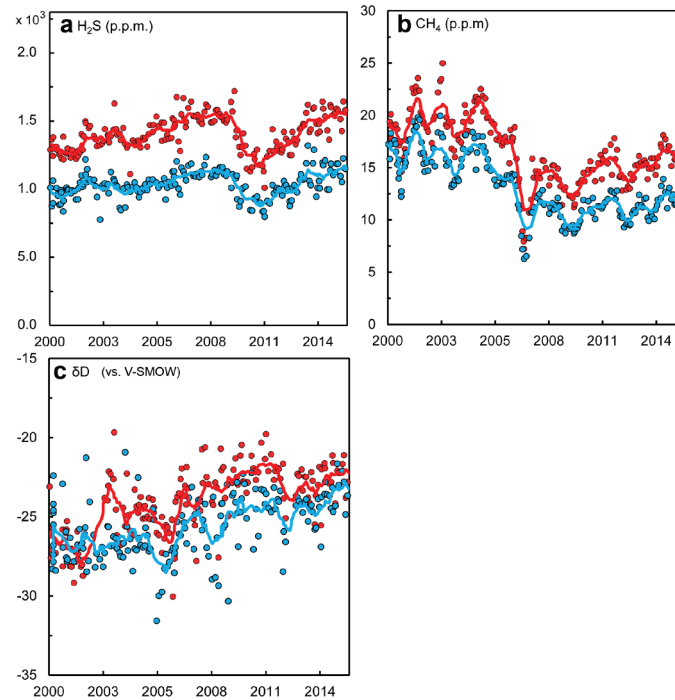


Figure 5-12 : Geochemical composition of the two main fumaroles, Bocca Grande and Bocca Nuova at the Campi Flegrei Caldera. **(a)** H_2S (p.p.m.). **(b)** CH_4 (p.p.m.). **(c)** δD (vs. V-SMOW) since 2000. The continuous lines represents the mean values, performed with two-month moving windows. Data are available in Chiodini et al. [2016].

Tableau 5-1 : In-situ soil permeability measurements performed at Solfatara volcano. Twenty-one measurements were carried out in May 2015 at 20 cm and 100 cm depth, using a RADON JOK Permeameter [Neznal et al., 2004].

Measurement	X (m) UTM WGS84	Y (m) UTM WGS84	Permeability (m ²) 20 cm	Permeability (m ²) 100 cm
1	427582.80	4519923.30	7.92E-13	1.04E-12
2	427567.90	4519928.40	1.90E-12	1.22E-12
3	427455.60	4519968.60	1.11E-12	3.82E-13
4	427623.70	4519922.90	1.42E-12	1.82E-12
5	427492.50	4519893.10	2.84E-12	2.21E-12
6	427409.90	4519911.80	9.91E-14	1.36E-14
7	427630.20	4519980.10	2.11E-13	1.09E-12
8	427529.00	4520151.50	1.14E-13	2.29E-13
9	427647.80	4519911.20	1.08E-12	2.33E-13
10	427190.50	4519941.70	3.65E-13	2.28E-12
11	427384.30	4520015.60	1.19E-12	5.71E-13
12	427546.80	4519870.10	1.33E-12	1.36E-12
13	427445.70	4519834.30	1.73E-12	1.75E-12
14	427631.20	4520016.20	1.75E-13	2.33E-12
15	427599.70	4520025.90	1.47E-12	3.20E-12
16	427846.00	4519697.00	1.35E-12	9.79E-15
17	427366.00	4519905.00	2.02E-13	2.72E-14
18	427569.50	4519987.10	2.30E-12	9.37E-13
19	427458.00	4520221.90	1.39E-12	1.27E-12
20	427452.50	4520070.10	2.16E-12	2.35E-12
21	427525.60	4520042.50	7.35E-13	2.17E-12

The gas permeability of the soil, k (m²), is calculated using Equation (S1), as derived from the Darcy Law:

$$k = \frac{\mu \cdot Q}{F \cdot \Delta P} \quad , \quad (S1)$$

where μ (Pa s) is the dynamic viscosity of air (at 10 °C: $\mu = 1.75 \times 10^{-5}$ Pa s), Q (m³ s⁻¹) is the air flow through the probe, F (m) is the shape factor that is given as 0.149 m, and ΔP (Pa) is the pressure difference between the surface and the active area of the probe.

Tableau 5-2 : *Electrical resistivity profiles crossing the fumarolic area of the Solfatara volcano. Details of the electrodes and the array configuration collected for each electrical resistivity profile. W-S, Wenner-Schlumberger; W, Wenner; PP, pole-pole.*

Number	Name	Date	Number of electrodes	Electrode spacing	total number of measurements	number of filtered measurements	Array
1	ERT1	May-2012	96	10	2661	2429	W-S
2	ERT2	May-2012	96	10	2661	2538	W-S
3	ERT3	Oct-2014	82	10	5083	1319	W-S
4	ERT5	Mar-2015	47	10	565	507	W-S
5	ERT7-a	Jan-2016	64	20	1302	596	W-S
6	ERT-fumarole.1	Mar-2015	48	5	565	260	W-S
7	ERT-fumarole.1	Mar-2015	48	5	1128	1108	PP
8	ERT-fumarole.2	Mar-2015	48	5	565	248	W-S
9	ERT-fumarole.2	Mar-2015	50	5	1128	571	PP
10	ERT-fumarole.3	Mar-2015	48	5	565	404	W-S
11	ERT-fumarole.3	Mar-2015	50	5	1128	847	PP
12	ERT-fumarole.4	Mar-2015	48	5	565	560	W-S
13	ERT-fumarole.4	Mar-2015	50	5	1128	924	PP
14	ERT-fumarole.5	Mar-2015	48	2	565	553	W-S
15	ERT-fumarole.6	Jua-2016	24	3	84	78	W
16	ERT-fumarole.7	Jua-2016	24	2	84	84	W
17	ERT-fumarole.8	Jua-2016	24	3	84	77	W
total			823		19861	13103	

5.9 Data availability

The geophysical datasets generated and analyzed during this study are available from the corresponding author upon request. The 3D electrical resistivity forward and inverse problem was performed with the open-source code E4D (Copyright 2014, Battelle Memorial Institute), which is available online at: <https://e4d.pnnl.gov/Pages/Home.aspx>. The TOUGH 2 model was post-processed using TOUGH2Matlab, a free program that is available online at <http://esd1.lbl.gov/research/projects/tough/licensing/free.html> (written by Antonio Rinaldi). The compositions of these fumarole emissions at Campi Flegrei are available from the literature, up to December 2015 [Chiodini *et al.*, 2016].

5.10 Author contributions

G.M., V.J., and B.S. conceived the initial idea. G.M., V.J., B.S., and R.T. performed the ERT surveys, which G.M. then processed and inversed, and G.M., V.J., and B.S. interpreted. R.P. W.M., and L.J. carried out the acoustic noise localization, which G.M. and P.R. then processed. With R.A-P. collaborating, G.M., C.G., V.J., B.S., and P.Z. performed the physical model of the fumaroles. R.T., T.P., L.C., and S.A. carried out the permeability measurements. All of the authors contributed to the interpretations and commented on the manuscript.

5.11 Acknowledgements

Most of the computations presented here were performed using the Froggy platform of the CIMENT infrastructure (<https://ciment.ujf-grenoble.fr>), which is supported by the Rhône-Alpes region (GRANT CPER07_13 CIRA), the OSUG@2020 labex (reference ANR10 LABX56) and the Equip@Meso project (reference ANR-10-EQPX-29-01) of the program Investissements d'Avenir supervised by the Agence Nationale pour la Recherche. This study was supported by the Med-Suv project. MED-SUV received funding from the European Union Seventh Program for research, technological development and demonstration under the FP7 ENV.2012.6.4-2 call and grant agreement N° 308665.

5.12 Analyse de sensibilité paramétrique du modèle fumerolien

L'analyse de sensibilité paramétrique d'un modèle consiste à étudier les variations des observables de sortie (e.g. température, pression, saturation en gaz) en fonction des différents paramètres d'entrée (perméabilité, porosité etc.). De ce fait, cette analyse permet de comprendre comment le modèle va réagir par rapport aux paramètres d'entrée, la cohérence entre le modèle et le système qu'il représente et enfin, la manière dont les différentes parties du modèle interagissent [Saltelli *et al.*, 2008].

Avant l'article [Gresse *et al.*, 2017a], aucune étude n'avait accompli de modélisation 3-D haute résolution d'une fumerole. Par conséquent, cette analyse de sensibilité paramétrique a été une étape indispensable afin d'obtenir un modèle fumerolien cohérent avec la structure d'écoulement multiphasique et calibré par les données géochimiques.

Nous avons opté pour une analyse de sensibilité locale par la méthode OAT (« One-At-a-Time »). Celle-ci consiste à faire varier la valeur de référence d'un seul paramètre d'entrée tout en fixant tous les autres à leurs valeurs initiales [Saltelli *et al.*, 2002]. Toutefois, cette approche ne permet pas de prendre en compte les interactions entre les paramètres, par opposition aux méthodes d'analyse paramétriques globales.

5.12.1 Extraction et représentation des données

Afin de réaliser cette étude paramétrique, plusieurs routines de calcul et d'affichage de données ont été créées à partir du code TOUGH2Matlab de Rinaldi [2014]. À titre d'exemple, la Figure 5-13 présente l'évolution de différentes valeurs de sortie du modèle le long du conduit vertical de BN.

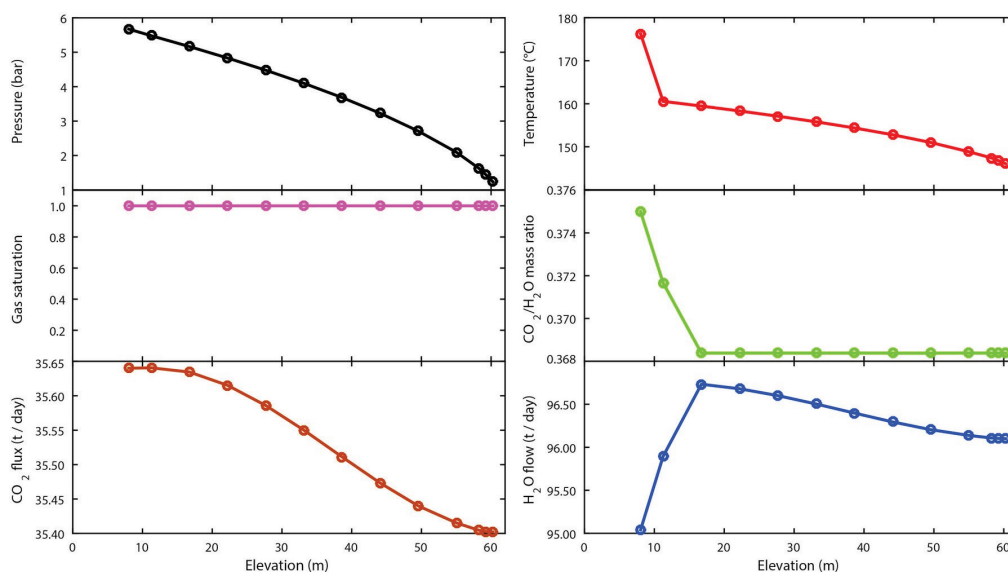


Figure 5-13 : Variations de pression, température, saturation en gaz, CO₂/H₂O, flux de CO₂ et H₂O le long du conduit BN (Voir modèle conceptuel Figure 5-4) du modèle fumerolien de référence A, en régime permanent (Tableau 5-3) altitude 0 (m) correspond au début du conduit coté réservoir et l'altitude 60 m à la surface de l'évent.

5.12.2 Résultats de l'analyse paramétrique

Le modèle de référence A utilisé dans l'analyse de sensibilité paramétrique est très proche de celui présenté dans l'article *Gresse et al.* [2017a]. Toutefois, le modèle A n'inclut pas de dégazage diffus de CO₂, étant donné que cette condition a été ajoutée lors de ces essais paramétriques.

Afin de pouvoir comparer facilement les différentes simulations par rapport au modèle de référence A, nous avons choisi de représenter seulement une partie des résultats clés dans le Tableau 5-3. Ce tableau synthétise les variations de la température, la pression, la saturation en gaz et le rapport massique CO₂/H₂O au niveau des fumeroles BN et BG (Figure 5-4). La saturation en gaz des conduits fumeroliens étant systématiquement de 100 %, des éléments adjacents ont été utilisés à ~1 m des conduits (SG_{adjacent}) dans le but d'apprécier l'extension latérale de ces zones saturées.

L'analyse de sensibilité OAT a été réalisée en modifiant un paramètre d'entrée à la fois, avec un facteur compris entre 1 et 6. Une fois le régime permanent atteint, les résultats sont les suivants :

- En diminuant la perméabilité horizontale (k_{xy}) du conduit fumerolien et/ou du milieu, le transfert thermique advectif est réduit. Par conséquent, une hausse des températures s'observe à BN et BG (modèles B-1,2 et C-1). A l'inverse, augmenter k_{xy} abaisse la température des fumeroles et du milieu (modèles B-3 et C-2). En terme de flux, lorsque k_{xy} du conduit est réduit (Modèle C-1) les échanges de fluides du conduit vers le milieu décroissent. Dans ce modèle, la zone saturée en gaz est plus étroite et l'interaction avec l'eau, principalement située dans la partie inférieure du modèle, est moins marquée (Modèle C-1 CO₂/H₂O = 0.3701 contre 0.3684 dans le modèle de référence A).
- La réduction de perméabilité verticale (k_z) du conduit restreint les échanges verticaux de fluides et de chaleur, au profit des échanges horizontaux. De ce fait, la température des fumeroles diminue (modèle D-1). Elle induit une surpression dans les conduits (soumis au même flux de gaz), réduisant de ce fait l'entrée d'eau à BN (ratio CO₂/H₂O BN= 0.375).
- Abaisser la conductivité thermique des roches limite la conduction de chaleur dans le milieu (principalement issue du conduit). Dans ce cas, la température et la saturation en gaz sont réduites à proximité du conduit, et parallèlement, la température des fumeroles augmente (modèle E-1).
- La porosité, la chaleur spécifique et la masse volumique des roches ne sont pas des paramètres influençant ici le régime permanent (modèles F, G et H). Toutefois, leurs variations peuvent entraîner des écarts, voire des instabilités de convergence du modèle au cours du régime transitoire.

L'ensemble de variations observées est globalement assez modéré sur les observables à BN et à BG. En effet, le rapport CO₂/H₂O et la température des fumeroles évoluent respectivement de moins de 3 et 10 % par rapport au modèle de référence A. Les pressions des conduits

fumeroliens comportent des oscillations pouvant atteindre 30 %. Par ailleurs, la zone de saturation des conduits BN et BG peut se développer ou se rétracter latéralement de quelques mètres.

5.12.1 Résultats des différentes conditions limites

Trois changements dans les conditions limites ont été expérimentées : la température, le dégazage diffus de CO₂ et la présence d'une zone imperméable en surface. L'objectif était d'étudier d'une part, leurs influences respectives sur les observables clés (Tableau 5-3) et d'autre part, définir les conditions limites les plus représentatives du secteur fumerolien. Les résultats de cette analyse sont les suivants :

- La température à la base du modèle correspond à la limite supérieure du réservoir de gaz. Lorsque celle-ci est abaissée à 150 °C (modèle I-1), cette zone n'est plus saturée en gaz (conditions pression-température en dessous du point d'ébullition de l'eau). Dans cette simulation, la température globale du modèle est légèrement inférieure au modèle initial. Inversement, augmenter la température de cette limite inférieure à 180 °C accroît légèrement la température du milieu et des fumeroles (modèle I-2).
- La température de surface du modèle représente un point important dans la circulation de fluide. En diminuant celle-ci à 30 °C (modèle J-1), l'advection d'eau, plus froide que le modèle de référence, diminue la température du milieu et des conduits fumeroliens et fait chuter la saturation en gaz autour des conduits. Cette condition limite n'est toutefois pas très crédible dans la mesure où les températures du sol mesurées dans ce secteur dépassent les 50 °C (Figure 4-5c).
- L'ajout d'un dégazage diffus de CO₂ à la base du modèle K entraîne une légère hausse des températures du milieu et des fumeroles. De plus une saturation partielle de ~10 % est observée dans la globalité du modèle (Figure 5-14a). Cette condition n'engendre toutefois pas de variations significatives des températures à BN et à BG, et permet de reproduire le dégazage diffus de CO₂ observé en surface (Figure 4-5b). De ce fait, cette condition a été implémentée dans l'article *Gresse et al.* [2017a].
- Une couche peu perméable d'une épaisseur d'un mètre a été ajoutée en surface dans le modèle L. Le résultat de cette simulation révèle que ce niveau est saturé en gaz à proximité des fumeroles, où le dégazage diffus apparaît à la surface (Figure 5-14b). En outre, cette simulation ne modifie pas la dynamique de dégazage direct des fumeroles.

					Résultats fumeroles BG et BN ("checkpoint for gas composition")						Saturation en gaz (Sg)		
Propriétés roches					T _{BN} (°C)	T _{BG} (°C)	CO ₂ /H ₂ O _{BN}	CO ₂ /H ₂ O _{BG}	p _{BN} (bar)	p _{BG} (bar)	Sg _{BG, BN}	Sg _{adjacent BN}	Sg _{adjacent BG}
Modèle de référence A			Variations	n°	146.0	161.0	0.3684	0.375	1.10	1.10	1	0.66	0.34
k _{xyz} milieu (m²)	2.5 10 ⁻¹³	-	1.0 10 ⁻¹³	B-1	152.3	161.2	0.375	0.375	1.11	1.11	1	1	0.79
		-	1.75 10 ⁻¹³	B-2	148.4	161.1	0.3704	0.375	1.10	1.10	1	0.78	0.49
		+	5.0 10 ⁻¹³	B-3	144.4	160.8	0.3680	0.375	1.09	1.09	1	0.37	0.20
k _{xy} fumerole (m²)	7.5 10 ⁻¹⁵	-	4.0 10 ⁻¹⁵	C-1	149.2	162.3	0.3701	0.375	1.17	1.17	1	0.39	0.23
		+	1.0 10 ⁻¹⁴	C-2	143.0	160.1	0.3669	0.375	1.05	1.05	1	1	0.44
k _z fumerole (m²)	2.7 10 ⁻¹⁰	-	2.0.10 ¹⁰	D-1	129.6	157.2	0.375	0.375	1.32	1.37	1	0.80	0.73
		+	3.0.10 ¹⁰	D-2	143.3	162.9	0.3658	0.375	1.00	1.00	1	0.42	0.23
Conductivité thermique (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.15	-	0.5	E-1	147.2	161.8	0.3684	0.375	1.10	1.10	1	0.61	0.30
		+	2.8	E-2	143.4	159.4	0.3684	0.375	1.10	1.10	1	0.77	0.42
Porosité Ø milieu/fumerole	0.2	-	0.1	F-1	pas de changements								
		+	0.5	F-2									
Masse volumique ρ (kg m ⁻³)	2000	-	1000	G-1	pas de changements								
		+	3000	G-2									
Chaleur spécifique C (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1000	-	900	H-1	pas de changements								
		+	1200	H-2									
Conditions limites			Variations	n°	T _{BN} (°C)	T _{BG} (°C)	CO ₂ /H ₂ O _{BN}	CO ₂ /H ₂ O _{BG}	p _{BN} (bar)	p _{BG} (bar)	Sg _{BG, BN}	Sg _{adjacent BN}	Sg _{adjacent BG}
T _{base} (°C)	160	-	150	I-1	145.7	160.9	0.3683	0.375	1.09	1.10	1	0.66	0.34
		+	180	I-2	146.6	161.1	0.3685	0.375	1.11	1.11	1	0.67	0.35
T _{surface} (°C)	75	-	30	J-1	142.7	159.8	0.3678	0.375	1.07	1.07	1	0.29	0.16
		+	90	J-2	146.3	161.1	0.3684	0.375	1.11	1.11	1	0.68	0.35
Diffuse degassing (g.m ⁻² .j ⁻¹)	125			K	146.2	161.0	0.3684	0.375	1.11	1.10	1	0.67	0.34
k _{xyz} imperméable surf (m²)	1 10 ⁻¹⁴			L	146.3	161.2	0.3686	0.375	1.14	1.13	1	0.69	0.35

Tableau 5-3 : Résultats de l'analyse de sensibilité paramétrique et des conditions limites du modèle fumerolien. Les observables clés sont : la température (°C), la pression (bar), la saturation en gaz - au niveau du conduit (S_g BG, BN) et au niveau d'un élément voisin à ~1 m (S_g adjacent) -, ainsi que le rapport massique CO_2/H_2O , à la surface de BN et BG (« checkpoint for gas composition », Figure 5-4) pour différentes propriétés du milieu et plusieurs conditions limites du modèle fumerolien. Les couleurs rouges et bleues indiquent respectivement une hausse et une baisse de ces valeurs par rapport au modèle de référence A.

5.12.2 Discussion

L'analyse de sensibilité paramétrique du modèle fumerolien met en évidence deux paramètres ayant un rôle clé sur la structure d'écoulement multiphasique :

- Les contrastes de perméabilité avec : 1) le rapport entre k_z et k_{xy} des conduits fumeroliens (~5 ordres de grandeur) et 2) le rapport entre k_{xy} du milieu et k_{xy} du conduit (~2 ordres de grandeur). Ces rapports déterminent la dynamique de transfert de fluide et de chaleur par advection entre le conduit fumerolien et le milieu environnant. Ces forts contrastes de perméabilité au niveau des conduits sont ici nécessaires afin que la saturation en gaz de ce dernier ne s'élargisse pas excessivement (Figure 5-2). En effet, en l'absence de ces contrastes, les échanges de chaleur et de fluide entre le conduit et le milieu seraient plus importants, ce qui saturerait progressivement le milieu en gaz, comme dans le cas des modèles de *Todesco et al.* [2010] et *Chiodini et al.* [2016].
- La conductivité thermique des roches : elle gouverne les échanges de chaleur par conduction c'est-à-dire dans le cas présent, principalement l'énergie issue du conduit fumerolien, pouvant être échangée au contact des éléments voisins (i.e. la roche encaissante).

Trois paramètres n'affectent pas le régime permanent : la chaleur spécifique, la masse volumique et la porosité. Les deux premiers font partie du terme de diffusivité thermique ($m^2 s^{-1}$) $D_{th} = W/\rho_r C$. En régime permanent (i.e. à flux q_c constant) ce terme est effectivement nul puisqu'il correspond à la dérivée spatiale de q_c . Il en va de même pour la porosité qui est un terme négligable dans ce cas.

Deux conditions limites présentent une influence sur la structure multiphasique du modèle :

- Les températures à la base et à la surface du modèle permettent d'élargir ou de rétracter la région saturée en gaz. La condition limite superficielle joue toutefois un rôle plus important, puisque cette température détermine les échanges avec l'atmosphère, et, par conséquent, définit la température minimale de circulation de l'eau au sein du modèle.
- La présence d'un niveau imperméable superficiel forme une zone superficielle saturée en gaz associée au dégazage diffus. Cette dernière pourrait expliquer les structures résistives rencontrées sous BG ainsi que les « crusted hummocks » (Figure 4-26 et 5-2).

Dans cette étude, la fumerole BN est systématiquement plus affectée que BG par les changements paramétriques. Ces résultats corroborent la conclusion de l'article de ce chapitre dans lequel ces différences de comportement ont été attribuées à la géométrie et au flux de BN, environ trois fois plus faible qu'à BG.

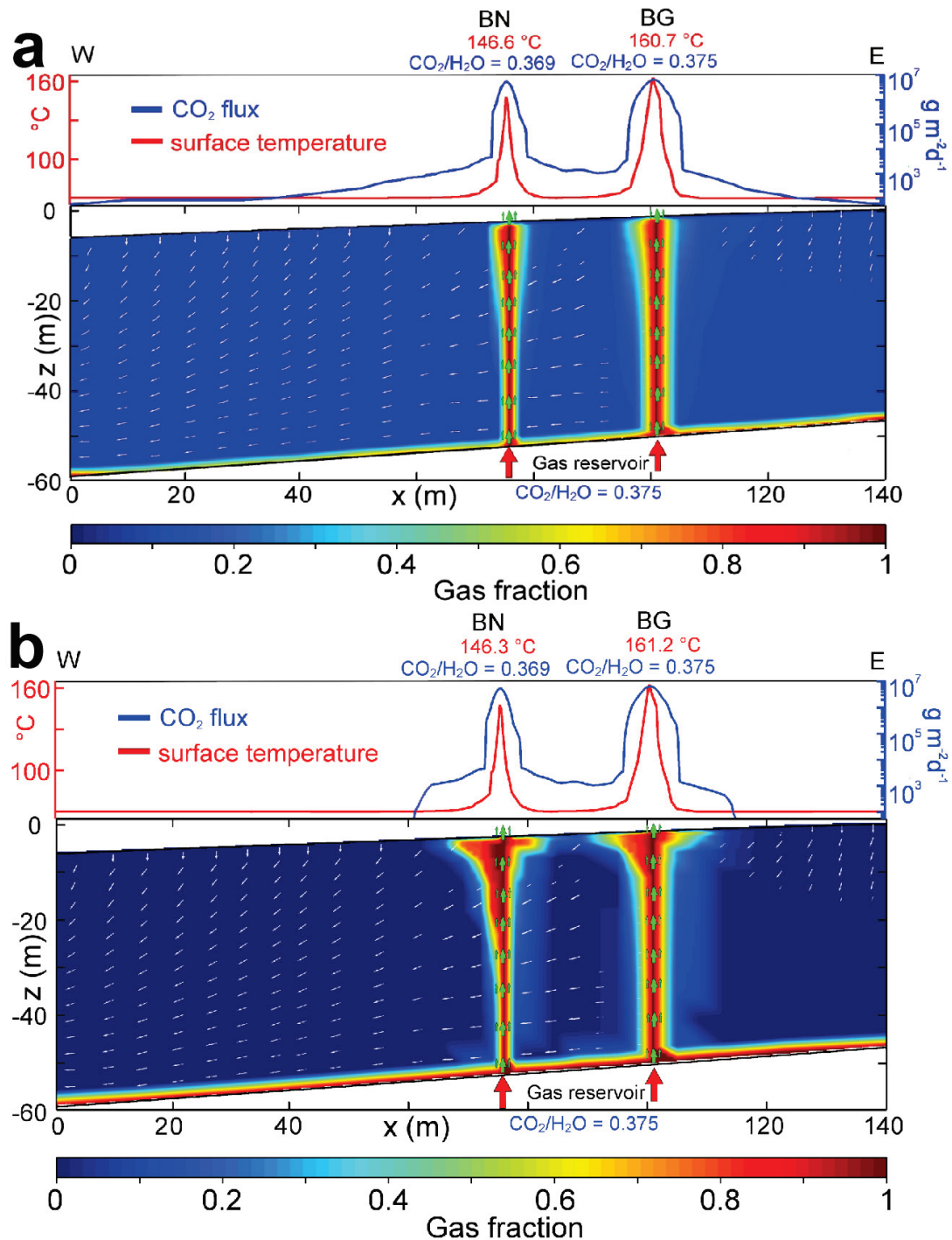


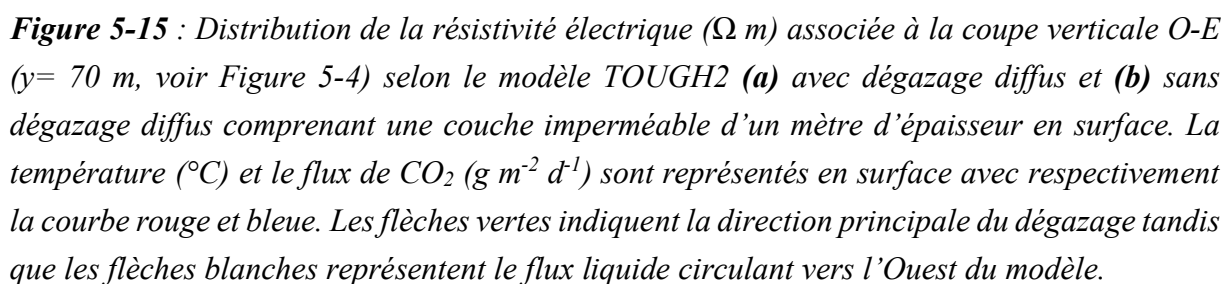
Figure 5-14 : Coupe verticale O-E du modèle fumerolien ($y=70$ m, voir Figure 5-4) présentant la distribution de la saturation en gaz en régime permanent pour les deux fumeroles BN et BG selon le modèle TOUGH2 **(a)** avec dégazage diffus et **(b)** sans dégazage diffus comprenant une couche imperméable d'un mètre d'épaisseur en surface. La température (°C) et le flux de CO_2 ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) sont représentés en surface avec respectivement la courbe rouge et bleue. Les flèches vertes indiquent la direction principale du dégazage tandis que les flèches blanches représentent le flux liquide circulant vers l'Ouest du modèle.

5.13 Calcul de la résistivité électrique associée aux modèles TOUGH2

Les résultats de la modélisation fumerolienne en régime permanent ont été utilisés afin de calculer une résistivité électrique associée. Pour cela, nous avons repris la formule présentée dans l'article *Gresse et al.* [2017b] section 4.10.4, afin de définir une résistivité électrique en fonction de la température, la saturation en gaz, la porosité et la densité des roches pour chacun des éléments du modèle. Lors de ce calcul, la CEC et la conduction du fluide poral ont été considérées homogènes et égales respectivement à $0.1 \text{ meq } 100\text{g}^{-1}$, et 0.1 S m^{-1} . Le calcul de la résistivité électrique a été réalisé pour deux modèles fumeroliens : le modèle présenté dans l'article *Gresse et al.* [2017b] avec dégazage diffus, et un second modèle, sans dégazage diffus, comprenant une couche imperméable en surface.

Les deux modèles présentent une structure de résistivité électrique essentiellement reliée à la saturation en gaz du milieu (Figure 5-15). Deux conduits résistifs de tailles différentes sont observés avec une largeur d'environ $\sim 10 \text{ m}$ à BG et $\sim 5 \text{ m}$ à BN. La présence de la couche imperméable en surface entraîne une saturation superficielle en gaz, à proximité des événements, ce qui augmente la résistivité électrique du milieu (Figure 5-15b). Ces résultats apportent ainsi un argument supplémentaire quant à l'origine des zones résistives superficielles à BG et au niveau des hummocks.

Le calcul de résistivité électrique à partir du modèle TOUGH2 corrobore ainsi, au premier ordre, notre interprétation de la structure multiphasique de la zone fumerolienne.



5.14 Conclusion

La tomographie de résistivité électrique 3-D haute résolution a révélé l'organisation multiphasique de la principale zone fumerolienne des Champs Phlégréens. L'association de cette méthode avec la localisation de sources sismiques (MFP) a permis d'imager deux conduits d'une trentaine de mètres de longueur, alimentant les fumeroles BG et BN, à partir d'un même réservoir de gaz situé à ~60 mètres de profondeur.

Le modèle fumerolien réalisé, en adéquation avec cette géométrie, reproduit les observables des fumeroles : température, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ et flux. Notre simulation met en évidence un mélange entre le gaz ascendant du conduit de BN, et la circulation latérale d'eau provenant de la condensation de la vapeur en proche surface. Cette interaction gaz-eau est la raison pour laquelle la température et le ratio $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ sont plus faibles à BN qu'à BG. La fumerole BG n'est pas affectée par ce phénomène, du fait de ses dimensions plus importantes, combinées à un flux trois fois plus élevé qu'à BN. Ce modèle démontre désormais physiquement qu'une interaction d'origine superficielle pourrait expliquer les différences géochimiques entre ces deux fumeroles. D'après ces résultats, la fumerole BG serait donc plus directement représentative de la dynamique d'accroissement d'activité des Champs Phlégréens. Les variations temporelles récentes des deux fumeroles (Figure 5-1) indiquent un accroissement de la température à BG et une diminution à BN. Les différences contrastées de température et du rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, systématiquement plus faibles à BN qu'à BG, pourraient être dues à une augmentation du volume de condensat produit par BG et surtout par la zone de dégazage diffus située sur les flancs Est du cratère. Il semble néanmoins difficile de modéliser cette augmentation du volume de condensat et son influence sur BN.

L'analyse de sensibilité paramétrique de ce modèle démontre la présence d'un fort contraste de perméabilité au niveau des conduits fumeroliens. En effet, en son absence, le milieu se saturerait progressivement en gaz et ne serait alors plus compatible avec l'imagerie de résistivité électrique. Ce contraste où la perméabilité verticale serait cinq ordres de grandeur supérieurs à la perméabilité horizontale, pourrait être lié à un effet de colmatage en bordure du conduit.

En proche surface, nous avons confirmé que la présence de niveaux peu perméables limite les échanges gazeux avec l'atmosphère ([Gresse *et al.*, 2017a; Montanaro *et al.*, 2017]). Ces niveaux induisent une accumulation de gaz permettant d'élucider les structures résistives rencontrées dans les zones de fort dégazage diffus.

5.15 Perspectives

Les récents modèles de transport multiphasique ont permis de reproduire assez fidèlement les variations temporelles associées aux récentes crises de bradyséisme des Champs Phlégréens : température, ratio $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ et déformation de surface [Todesco *et al.*, 2010; Chiodini *et al.*, 2012; Chiodini *et al.*, 2016; Chiodini *et al.*, 2017].

En l'absence d'informations détaillées en profondeur, leurs auteurs définissent toutefois un milieu aux propriétés homogènes, ou comportant au mieux des contrastes simplifiés. En proche surface, ces travaux présentent généralement un large panache saturé en gaz. Lors de notre étude, une telle zone a effectivement été identifiée, mais son extension latérale apparaît être limitée au secteur fumerolien sous BG.

Les précédentes modélisations restent donc des approches globales, avec une part d'indétermination quant à la véritable structure du système hydrothermal. Ce dernier comporte indéniablement de forts contrastes de perméabilité, des circulations préférentielles de gaz, d'eau issue de condensation et d'infiltration météorique. Ces éléments doivent être pris en compte dans une structure morphologique complexe, héritée de la Solfatara et des Champs Phlégréens.

Réunir les simulations à grande échelle avec des modèles haute-résolution calibrés en proche surface pourrait remédier à une partie de ces approximations. En complément, des acquisitions géophysiques timelapse (ERT, AMT) apporteraient des informations cruciales dans le but d'appréhender les variations des propriétés du sous-sol en lien avec l'activité volcanique. C'est dans ce contexte que notre équipe a installé depuis 2014, un profil ERT 2-D timelapse sur le cratère de la Solfatara et je collabore activement au traitement de ces résultats.

Les modèles dynamiques haute-résolution de circulation hydrothermale contraints par la structure hydrogéologique et les observables géochimiques constitueront probablement la prochaine étape de recherche vers une compréhension plus fine de ces milieux, en lien avec le réveil d'un volcan.

Dans un second temps, l'association de ces modèles avec des mesures géophysiques time-lapse pourraient, à terme, être utilisée en volcanologie comme un nouvel outil de surveillance ayant une double portée :

- i. mettre à jour en temps réel l'état du système par les techniques d'assimilation de données.
- ii. définir des indicateurs associés à des valeurs critiques du système (e.g. température, flux, pression, déformation) signalant une possible éruption.

Chapitre 6

Variations dynamiques du dégazage diffus de CO₂ induits par le passage d'ondes sismiques

6 Variations dynamiques du dégazage diffus de CO₂ induits par le passage d'ondes sismiques

Marceau Gresse^{1,5}, Jean Vandemeulebrouck^{1,5}, Svetlana Byrdina^{1,4,5}, Giovanni Chiodini², and Pier Paolo Bruno³.

¹ Université Savoie Mont Blanc, ISTerre, F-73376 Le Bourget du Lac, France.

² Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Bologna, Via D. Creti 12, 40128 Bologna, Italy.

³ The Petroleum Institute, Abu Dhabi, United Arab Emirates.

⁴ IRD, ISTerre, F-73376 Le Bourget du Lac, France.

⁵ CNRS, ISTerre, F-73376 Le Bourget du Lac, France.

Ce chapitre est la retranscription de l'article *Gresse et al.* [2016] publié au cours de ma thèse dans la revue *Journal of Volcanology and Geothermal Research*.

6.1 Contexte et enjeu de l'étude

La variation spatiale de la perméabilité du sous-sol (liée à la lithologie, la fracturation et l'altération des roches), est un paramètre clé des systèmes hydrothermaux contrôlant la remontée localisée de fluides en surface. Récemment, plusieurs études ont mis en évidence des variations dynamiques de perméabilité, lorsque le sous-sol est soumis à des variations de contrainte résultant d'une sismicité locale, régionale voire très distante [e.g. *Husen et al.*, 2004; *Manga et al.*, 2012; *Lupi et al.*, 2014]. Les effets peuvent être significatifs et variés comme l'élévation ou la baisse du niveau piézométrique de plusieurs mètres, une augmentation du débit des sources et du dégazage diffus [*Rojstaczer et al.*, 1995; *Wang et al.*, 1996; *Montgomery and Manga*, 2003; *Weinlich et al.*, 2006]. Dans certains cas, les séismes peuvent changer la dynamique éruptive de geysers à plusieurs milliers de kilomètres [*Husen et al.*, 2004], ou initier la formation d'un volcan de boue pérenne [*Lupi et al.*, 2013]. Au cratère de la Solfatara, le séisme d'Irpinia du 23 juillet 1930 (magnitude 6.7, épicentre à 90 km des champs Phlégréens) a provoqué d'importantes réponses hydrothermales. Durant les jours suivants ce séisme, une augmentation significative du flux et de la température des fumeroles a été mesurée [*Tranfaglia*, 2011], ainsi que des explosions de boue à la Fangaia d'une hauteur de 10 à 15 m [*Signore*, 1930]. Aujourd'hui, de tels changements dynamiques restent encore compliqués à étudier de par :

- i. le caractère aléatoire des séismes et leurs multiples réponses sur les nombreuses structures hydrothermales.
- ii. la faible fréquence d'échantillonnage de nombreux appareils de mesure (e.g. de 10⁻¹ à 10⁻³ Hz pour le flux gazeux) ne permettant pas d'observer certains phénomènes dynamiques en temps réel.

Dans ce contexte, nous avons développé un protocole afin d'enregistrer, dans le cratère de la Solfatara à une fréquence de 10 Hz, les variations du dégazage diffus du CO₂ durant le passage d'une onde sismique contrôlée, induite par un camion vibreur. Ce travail est original puisqu'à ce jour, c'est la première étude mettant en évidence de telles variations dynamiques à haute résolution sur un édifice volcanique.

6.2 Abstract

Solfatara crater, located in the Campi Flegrei caldera, is a volcano with one of the highest degassing rates on Earth, more than 1500 t of CO₂ released by diffusion or through vents. Here, we investigated how this gas release can be disrupted by the passage of seismic waves. We performed continuous soil CO₂ flux measurements during the propagation of seismic vibrations in the range of 5 Hz to 200 Hz induced by a vibroseis truck. The CO₂ flux was continuously recorded using the accumulation chamber method. The data show a temporary and drastic (up to two-fold) increase in CO₂ flux exclusively during the vibrations, before returning to the initial flux values. These transient variations are interpreted as fluidization of the surficial granular layer that releases the stored gas. Similar degassing processes might occur at a larger scale during earthquakes, to cause temporary increases in the total gas outflow in volcanic or tectonic areas. Our findings are useful to better assess and monitor the potential hazard from sudden CO₂ flux release during earthquakes as several cases of intoxication or death have already been related to volcanic degassing.

Keyword: CO₂ flux, Seismicity, Campi Flegrei caldera, Accumulation chamber method.

6.3 Introduction

Measurements of gas efflux through the soil have been carried out widely over several decades, to estimate the total energy balance of active volcanoes [e.g. *Allard et al.*, 1991; *Chiodini et al.*, 2001; *Granieri et al.*, 2003; *Chiodini et al.*, 2005; *Notsu et al.*, 2005; *Inguaggiato et al.*, 2012] and to monitor the evolution of the heat supplied from magma [e.g. *Chiodini et al.*, 2010]. Combined with gas composition measurements, it allows a better understanding of the behavior and evolution of volcanic systems [e.g. *Caliro et al.*, 2014; *Chiodini et al.*, 2015].

Carbon dioxide (CO₂) is the second-most abundant magmatic gas, after H₂O, and it is the main gas that is investigated during diffuse degassing studies as well as at many permanent stations [e.g. *Viveiros et al.*, 2010; *Tassi et al.*, 2013a and references therein] using the accumulation chamber method (ACM). Increases in total degassing in a volcanic area, together with variations in gas composition, such as the CO₂/H₂O ratio, generally indicate ongoing activity renewal and new magmatic fluids entering into the system [e.g. *Granieri et al.*, 2003; *Werner et al.*, 2013; *Chiodini et al.*, 2015].

Hydrothermal fluids discharge at the surface of a volcano can also be strongly affected by local or distant earthquakes, due to the permeability changes they can produce [e.g. *Irwin and Barnes*, 1980; *Le Guern et al.*, 1982; *Roeloffs*, 1996; *Hill et al.*, 2002]. However, the question arises whether the flux is directly modified during the passing of the seismic waves, or whether the effects of the waves occur with a delay; another question is whether or not the permeability change is restricted to the time of pressure disturbance. To our knowledge, no real-time observations of the effects of passing seismic waves on CO₂ flux have been performed to date, probably because gas fluxes are not measured at a sufficiently high sampling rate.

Here, we present the dynamic effects of seismic waves on the soil CO₂ flux at the Solfatara of Pozzuoli (Naples, Italy). This small volcano represents the main degassing outflow of the Campi Flegrei caldera (CFc). At Solfatara, gas surface emanations occur either by diffuse degassing through the soil and from hydrothermal pools, or directly through fumaroles. To simulate the influence of seismic waves on the degassing, we performed continuous soil CO₂ gas flux measurements during seismic vibrations induced by a controlled seismic source. This study aims to better constrain the potential changes of CO₂ flux during the passing of seismic waves, which could be relevant to assess the risk derived from hazardous gas emanation for residents and tourists in this popular place.

In atmosphere, CO₂ is not a toxic gas because of its low concentration (~400 ppm), but in volcanic areas the amount of released CO₂ by diffuse degassing and vents can be huge. Due to its density larger than air (1.9 kg/m³ at STP), CO₂ can flow down-slope and accumulate in topographic depressions or in a residence [Viveiros *et al.*, 2009], where its concentration could reach up to 100 % [Carapezza *et al.*, 2011]. For these reasons, this odorless gas is a universally recognized volcanic hazard. Lethal endogenous CO₂ concentrations are a relevant problem for public health and local authorities due to urban and tourism activity development near volcanic areas over the last 50 years. Indeed, several cases of intoxication or death were related to volcanic or seismic activities [Le Guern *et al.*, 1982; Kling *et al.*, 1987; Barberi *et al.*, 1989; Farrar *et al.*, 1995; Weinlich *et al.*, 2006], and will probably increase in the future, owing to population growth [Doocy *et al.*, 2013].

6.4 Geological settings

The CFc is an active volcanic complex associated to a high volcanic risk [Ricci *et al.*, 2013], that covers an area of ca. 100 km², densely populated in its emerged portion including the westernmost neighborhoods of Naples (Figure 6-1). It is located inside the Campanian Plain graben, and has been formed over the last 50 kyrs, with mostly explosive and phreatomagmatic eruptions [Orsi *et al.*, 1996]. The genesis of the CFc was affected by two major events that formed a nested caldera: (i) the Campanian Ignimbrite, the most powerful eruption of the late quaternary in Europe, that has been dated as 39 kyrs B.P.; and (ii) the Neapolitan Yellow Tuff eruption of 14 kyrs B.P. [De Vivo *et al.*, 2001; Blockley *et al.*, 2008]. The CFc is subject to significant slow vertical ground movement, known as ‘bradyseismic’ crises, which are considered to be triggered by injection of new deep magmatic fluids into the hydrothermal system [Chiodini *et al.*, 2003]. These unrest episodes are accompanied by an increase in degassing and seismic swarms.

The CFc has been considered as dormant since it last erupted in 1538 A.D. at Monte Nuovo, although it has shown significant renewal of activity over the last century. As the results of the 1930 Irpinia earthquake (MS = 6.7), a new intense mud vent appeared at Solfatara Volcano and lasted several years [Signore, 1930]. This event was accompanied by a 2 °C temperature increase of the main fumaroles, possibly due to increases of permeability and (re)activation of fractures that generate a preferential pathway for hydrothermal fluids [Tranfaglia, 2011].

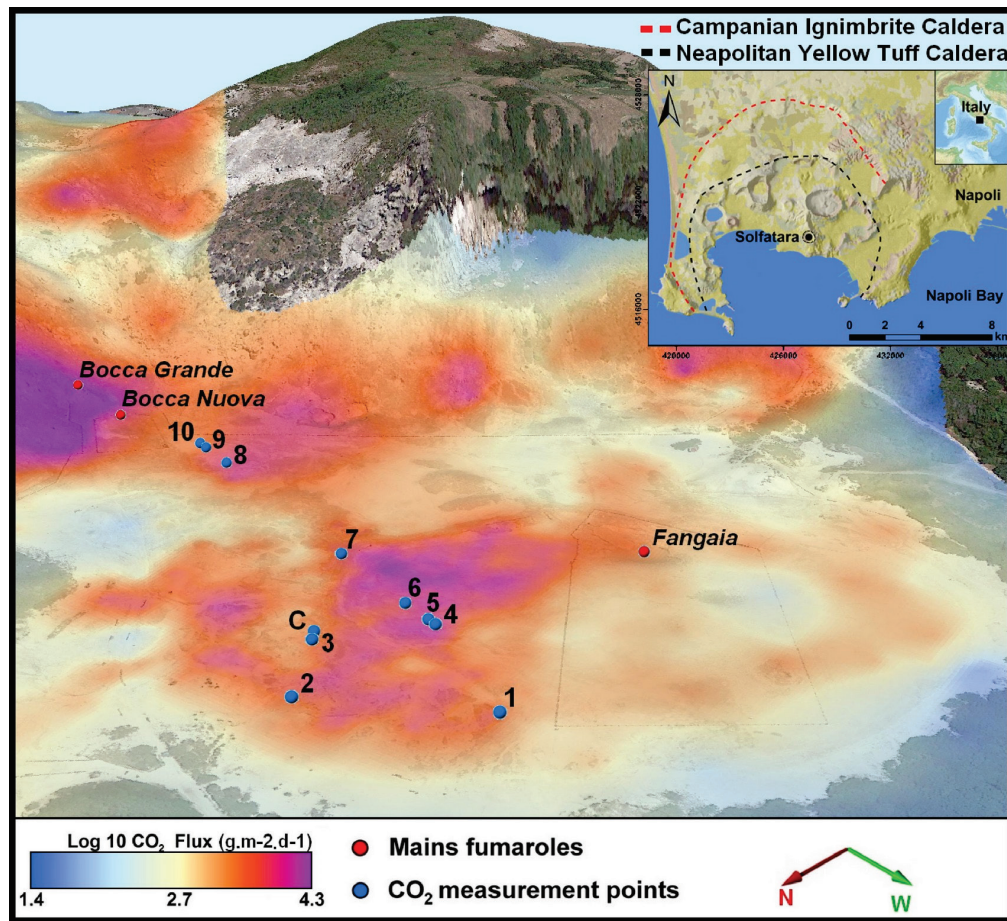


Figure 6-1: Map of the study area and location of the CO₂ flux measurements. CO₂ efflux map in the Solfatara crater realized with 1137 flux points between 2011 and 2015 from [Byrdina et al., 2014] and this study. Red dots, locations of the main fumaroles; blue dots, locations of the CO₂ flux measurements during this study. Inset: Location of Campi Flegrei caldera.

The long-term subsidence observed since the Monte Nuovo eruption stopped in the 1950s; several bradyseism events occurred in A.D. 1950–1953, 1970–1972, and 1982–1984, with the total ground uplift reaching ~4 m [Del Gaudio et al., 2010]. At present, the CFc activity is characterized by an accelerating ground-deformation process, concurrent with an increase of the degassing area [Chiodini et al., 2015].

Solfatara volcano (Figure 6-1) is a maar-diatreme structure formed in the center of the CFc ca. 4200 yrs. B.P. by both phreatic and phreatomagmatic eruptions [Isaia et al., 2015]. It represents now the main area of CO₂ emission of the CFc [Vito et al., 1999; Chiodini et al., 2001]. Magmatic fluids originate from a deep degassing magma chamber, at a depth of less than 8 km [Zollo et al., 2008], accumulate in a shallow reservoir at a depth of 4 km, and then flow in the main hydrothermal system (ca. 2 km depth) mixing with meteoric components before finally reaching the surface in the Solfatara area [Chiodini et al., 2015]. These hydrothermal and magmatic gases, mainly H₂O and CO₂, are released through both diffuse degassing structures and fumaroles (Figure 6-1) located along the NW–SE and NE–SW striking faults [Acocella et al., 1999]. The evolution of the CO₂ flux at Solfatara is being closely

monitored using both repeated extensive field surveys and continuous monitoring stations in the crater floor [Aiuppa *et al.*, 2006; Chiodini *et al.*, 2010].

Between 1998 and 2010, due to repeated magmatic fluid injections into the hydrothermal system, the total CO₂ discharge in the Solfatara area increased from 1000 t day⁻¹ to 1500 t day⁻¹ [Chiodini *et al.*, 2010]. The presence of a significantly large degassing structure within both a tectonic and a volcanic active context clearly makes Solfatara an optimal target to study the influence of seismic waves on degassing processes.

6.5 Methods

6.5.1 CO₂ efflux measurements

The ACM is a direct method that has been extensively used to measure CO₂ flux [Chiodini *et al.*, 1996; Chiodini *et al.*, 1998; Cardellini *et al.*, 2003] equipment consists of a closed chamber with a volume of 2000-cm³ with a 300-cm² open surface placed on the soil to collect the CO₂. A pump continuously transfers the gas from the chamber to a non-dispersive infrared gas analyzer (LI-COR LI 800), which measures the CO₂ concentration at the wavelength of 15 μm. The gas is then returned to the chamber to maintain an enclosed circuit. An analog-to-digital converter transforms the analog concentration signal to digital values that are transmitted to a palm device using a Bluetooth connection. Once the chamber is set-up on the ground, the CO₂ concentration *C* in the chamber increases almost linearly with time (Figure 6-2a). The CO₂ flux (here expressed in g m⁻² day⁻¹) is proportional to the slope *dC/dt* and it can be quantified using a proportionality factor that can be derived by an experimental calibration curve. The ACM is normally performed under steady-state conditions of flux (Figure 6-2a), for which the observed concentration versus time has a regression quality factor very close to 1.

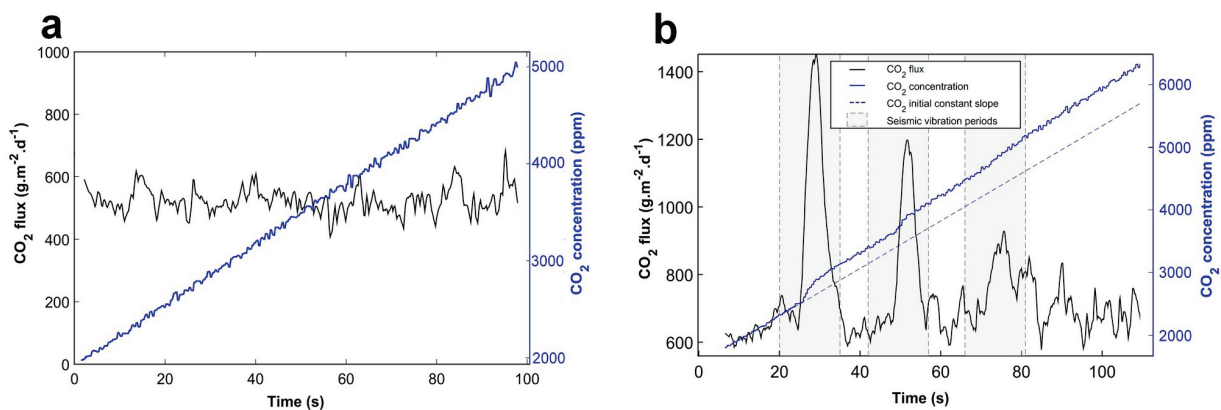


Figure 6-2: Comparisons between CO₂ flux measurements without and with seismic vibrations. Blue line, measured CO₂ concentrations; black solid line, CO₂ flux calculated using linear regression for a 6-s-long interval. **(a)** Steady-state CO₂ flux not disrupted by seismic vibrations (control point C in Figure 6-1). **(b)** Transient CO₂ flux observed during three 15-s long seismic vibrations (gray shaded areas) at point 8 in Figure 6-1.

6.5.2 CO₂ measurements correction

As our study was aimed at the detection of the onset time and the amplitude of CO₂ flux changes with respect to seismic vibrations, we needed to (1) evaluate the flux changes with the highest temporal resolution and (2) correct the delay induced by the instrument response on the signal.

Regarding point (1), the concentration was measured at the highest possible sampling rate (i.e., 10 Hz) while maintaining good accuracy. The slope was calculated using regression analysis with a 6-s-long moving window. The standard deviation of the flux measurements during laboratory calibration experiments, and the reproducibility at any given point in the field, are both around 10% [Chiodini *et al.*, 1996]. Saturation value of the infrared gas analyzer concentration is 20,000 ppm, which implies that the measurement duration is limited to a few tens of seconds in high-flux areas. As the infrared gas analyzer measures a signal that is attenuated by the CO₂ concentration, the higher the concentration, the lower the energy of the detected signal, and the higher the signal fluctuations (Supplementary material, Figure 6-8). In consequence, the flux measurements usually cannot last more than few minutes in high degassing area. At Solfatara, high-CO₂-flux values usually range from several hundred to several tens of thousands of g m⁻² day⁻¹, implying a rapid saturation of the IR gas analyzer).

Regarding point (2), we performed laboratory experiments in order to characterize the effect of instrument response to transient fluxes. A step function with calibrated input fluxes was transferred to the base of the chamber: a constant CO₂ flux of 2420 g m⁻² day⁻¹ was injected into the chamber (Figure 6-3, input signal in red). Then, a switch allowed the CO₂ flux to be instantly increased to 3950 g m⁻² day⁻¹, before returning to the initial flux after 15 s. During laboratory calibrations, the CO₂ flux was calculated with the same protocol as for the Solfatara measurements. Figure 6-3 shows a comparison of the input flux that corresponds to a step function in time, and the corresponding output values of flux as measured by the detector. Firstly, the concentration variations observed at the detector were smoother than the input variations; this can be interpreted as an effect of the CO₂ and air mixing in the chamber. Secondly, there was a delay of 4 s between the input flux and its detection, which appears to be due to the duration of the gas transfer in the chamber–pump–detector system. We calculated the transfer function of the sensor that is convolved with the input signal to form the output signal. The deconvolution of the output signal satisfactorily reproduces the input signal (Figure 6-3) and was then applied to correct all the field CO₂ flux data (see Supplementary Material for details).

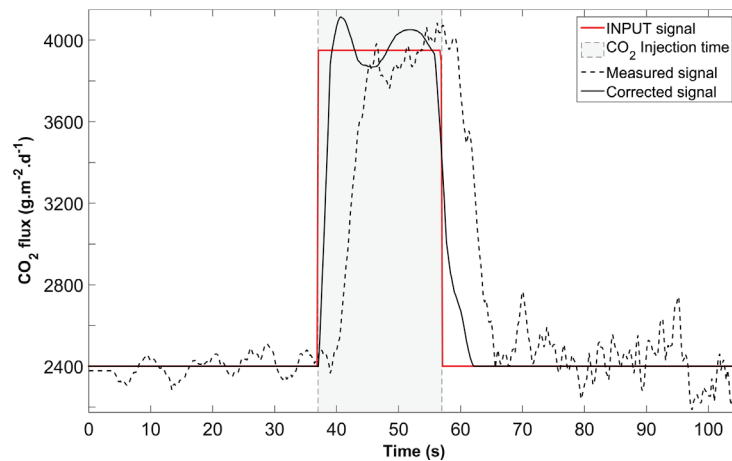


Figure 6-3: CO₂ flux laboratory calibration and transfer function. Red line, known input of CO₂ flux; dotted line, measured ACM signal which represents the convolution of the input signal with the instrument response; solid black line, corrected signal response after deconvolution.

6.5.3 Description of the experiment

In March and November 2014, two active seismic tomography experiments (RICEN: Repeated and InduCed Earthquake and Noise) were performed in Solfatara Crater, in the framework of the European MED-SUV research project. At different points mainly located along a linear profile, a vibrating seismic mass, mounted on a four-wheel drive truck, was used to perform a series of three 15-s-long vibrations. For each vibration series, the frequency was increased linearly from 5 to 200 Hz.

These three vibration series were separated by a ca. 10 s delay. The CO₂ flux was measured successively at 11 points Figure 6-1, starting at 10 s to 20 s before the onset of the vibration series. The accumulation chamber was set up at a distance of over 1 m from the vibrator Figure 6-4, for security reasons, and at less than 3 m, the distance above which no significant effects on the CO₂ flux were detected. All of the measurement points presented clear CO₂ flux changes during the vibrations, except for four points that showed only slight flux perturbations. These low-perturbation points were located in areas with low CO₂ fluxes and/or in zones covered by an impermeable cohesive layer.



Figure 6-4 : CO₂ flux measurements during the RICEN active seismic experiment at Solfatara crater.

6.6 Results

Three representative examples of the flux transients induced by the seismic vibrations are shown in Figure 6-5 (other results are provided in the supplementary material, Figure 6-9). The flux was determined from the concentration measurements and was deconvolved from the instrumental response, as described in Section 6.5.2. A clear peak in the flux generally occurred a few seconds after the onset of the vibrations, with a delay that ranged from 3 s to 11 s. Interestingly, at some points, such as point 6 in Figure 6-5, the delay increased with time for the three successive vibration series. The maximum flux amplitude reached 2–3 fold its pre-vibration level. It is worth noting that the amplitude of the flux peak decreased at the same point throughout the three successive vibration series. The variations of the flux just after the vibrations differed according to the measurement points (Figure 6-5). At points 6 and 9, for instance, the post-vibration mean flux was always lower than the pre-vibration mean flux for the three vibration stages, while at point 8, and for most of the other cases (Supplementary Material, Figure 6-9), the mean flux stayed almost the same during the non-vibration periods.

Three examples of the total compressive force exerted by the baseplate upon the soil are shown in (Figure 6-6). The force versus frequency varied with the source position, as they were strongly influenced by the source–ground coupling. For the three measurements, a common pattern can be observed, where the force exerted by the source lay within the background noise at 5 Hz, then steeply increased to reach 18 kN to 19 kN at 15 Hz, with a maximum of ~25 kN for frequencies between 45 Hz and 65 Hz. The ground force then progressively lowered, down to 10–11 kN at about 200 Hz.

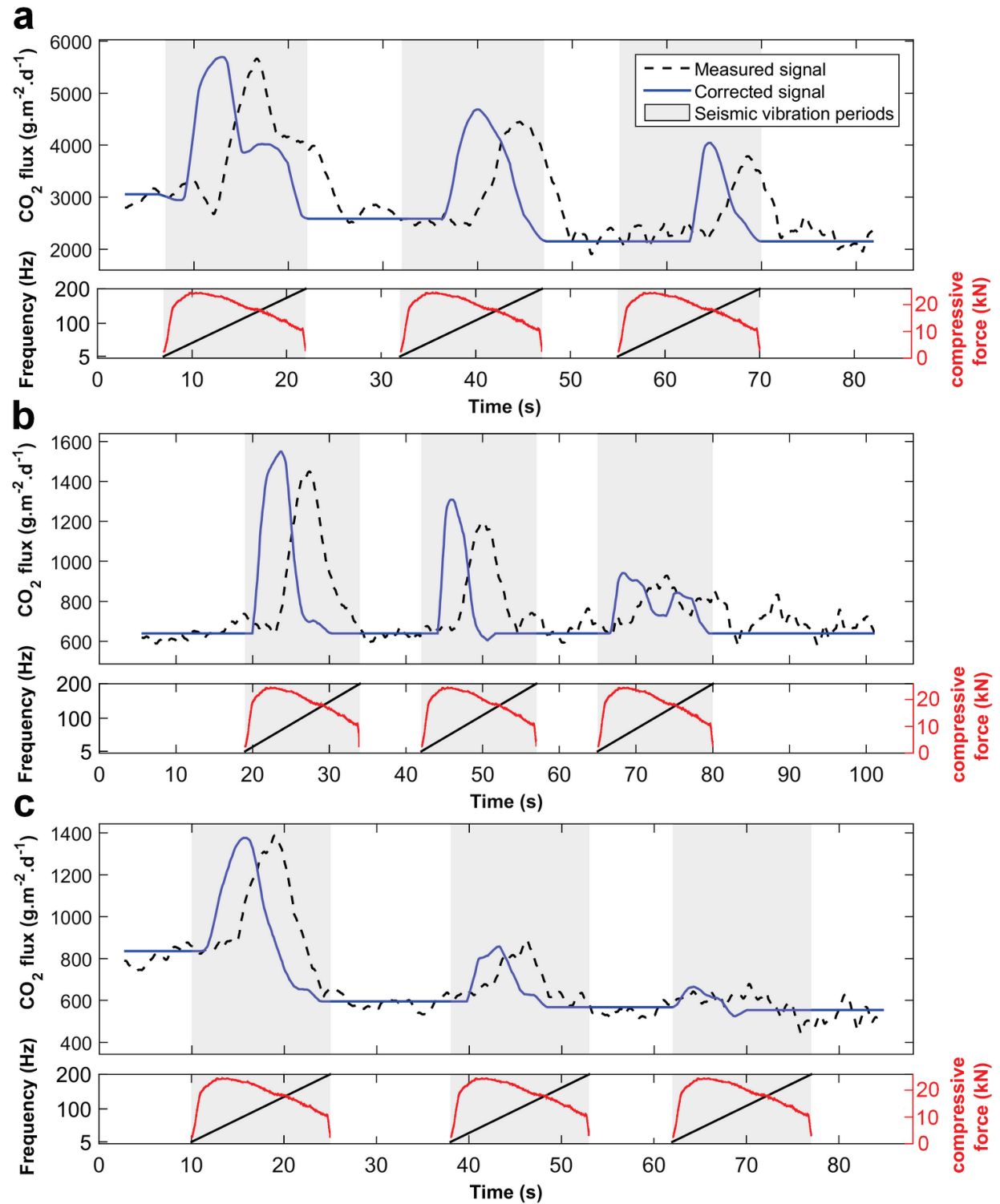


Figure 6-5: Representative examples of the transient variations in CO₂ flux induced by the seismic vibrations for points 6 (a), 8 (b), and 9 (c) of Figure 6-1. Dashed line, raw CO₂ flux calculated as the derivative of the measured concentration; solid line, CO₂ flux after the instrumental response correction; light gray shading, periods of vibrations. The frequencies of the seismic sweep signals are plotted below each signal (black), with the mean of the compressive force (kN) exerted by the vibrator baseplate (red) upon the soil.

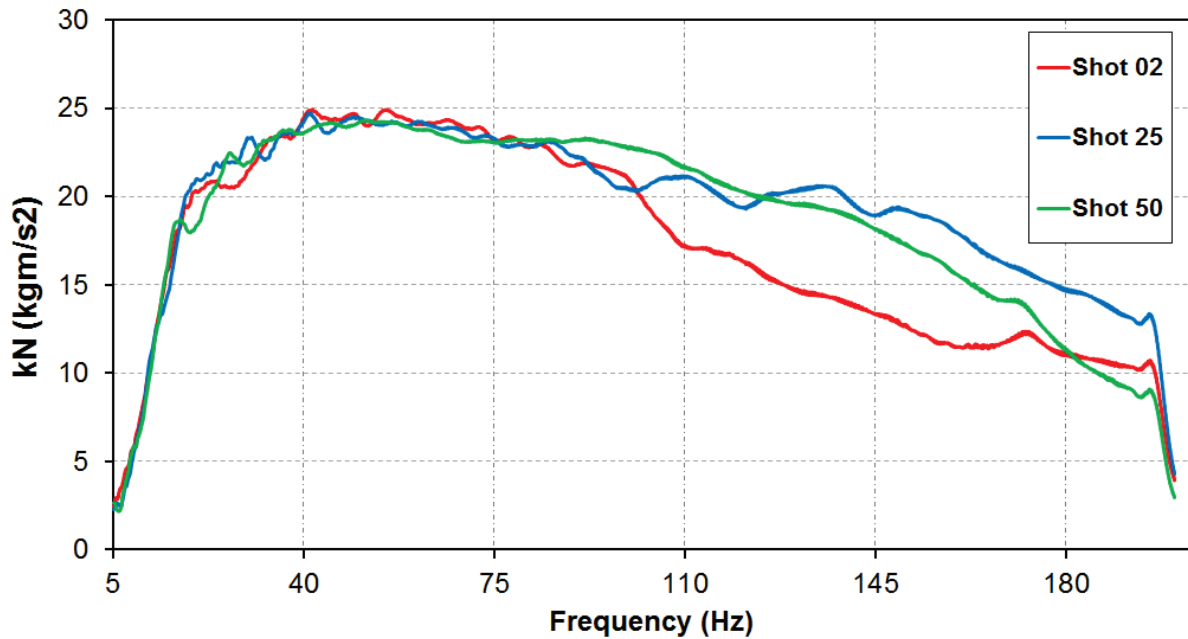


Figure 6-6: Representative examples of the compressive force exerted by the vibrator baseplate upon the soil at three vibration points. The maximum ground force was ~ 25 kN. The variation in the ground force depended on the source–ground coupling, where the difference was at the minimum from 5 Hz to 80 Hz, increasing at high frequencies.

6.7 Discussion

In this section, we first estimate the minimum depth from which the gas released during the vibrations originated. Then, we analyze and discuss a possible process that can produce this gas flux increase. One of the main observations during this experiment is the fact that the post-vibration flux is equal or sometimes lower than its pre-vibration value, indicating there is no steady state increase of soil permeability. The flux increase thus originates from a dynamic effect that lasts the time of the vibrations.

In the area where the study took place, the CO₂ gas flux at the surface ranged from $500 \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ to $10,000 \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$. Let us consider a point where the flux is $5000 \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$, which corresponds to a volume of $3.51 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ for CO₂ at a temperature of 100°C (i.e. boiling point conditions) near the surface. The corresponding volume of gas that would normally be transferred by advection or diffusion over 15 s is $6.10 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$. With a porosity of 30 %, as the mean value for the shallowest tuffs at Solfatara [Rosi and Sbrana, 1987], this gas volume would be stored in a 2-mm-thick soil layer. If the flux doubles during the vibrations, the corresponding volume and depth where the gas would originate also doubles, assuming a homogeneous transfer in the soil. As there was no visual evidence of localized fractures in the soil after the vibrations and given that mean flux value has not increased after the vibrations, we consider here a homogeneous transfer. In this case, the thinnest layer from which the extra CO₂ can come from is roughly the first centimeter of soil.

The dynamic effects of the seismic waves on the surface degassing that were observed here can be compared with the data from a small scale vibration experiments performed on granular

media [Duran *et al.*, 1994; Luding *et al.*, 1996]. When a granular medium is subject to vertical vibrations, the dissipation of the energy at the contact between the grains can induce different responses, and the medium can behave like a rigid block or like a condensed fluid. In this case, surface fluidization [Clement and Rajchenbach, 1991; Clément *et al.*, 1998], grain convection [Gallas *et al.*, 1992], and even the formation of standing wave patterns [Melo *et al.*, 1994] have been observed. In our case, the acceleration was lower than g , and the medium was infinite, and thus all of the energy is likely to have been dissipated in the bulk acting as a solid, and only the surface layers can behave like a dense fluid. During the seismic vibrations, we observed small rock particles jumping at the surface close to the vibrator, and we assume fluidization of the first few millimeters of the soil as shown on Figure 6-7.

The evidence of grain rotation and local reorganization of the structure were shown in the case of a granular material even when it was subjected to low-energy sonic vibration [Caballero-Robledo and Clement, 2009].

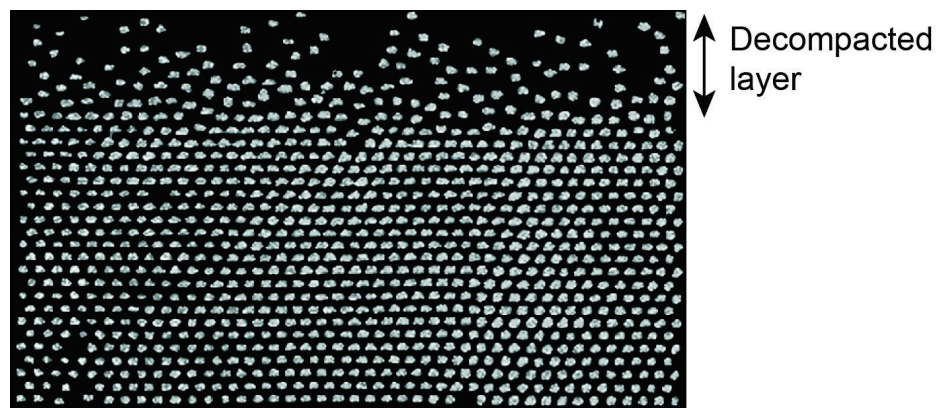


Figure 6-7: Vibrofluidization of a granular packing submitted to vertical vibrations [Clément *et al.*, 1998].

It also appears relevant to note the laboratory experiments of Matsusaka *et al.* [2013] who investigated the fluidization behavior of fine particles during vibrations that were coupled with an external air supply from below. This external air supply was shown to enhance the effects of the vibration-induced fluidization. Therefore, in our case, the CO₂ in the soil should enhance the fluidization of the surficial grains, which can probably explain the two-fold increase in the degassing at the surface. Moreover, as the volume of CO₂ liberated during the vibrations was lower than the gas stored in the pores of the first centimeter of soil with high porosity, the fluidization of a very shallow layer would be sufficient.

As the largest flux variations were observed during the first few seconds of the sweep vibration, the response can originate from changes in source amplitude and/or soil response to the varying frequency. The force (or acceleration) produced by the vibrator reached its maximum at around 40 Hz, about 3 s after the beginning of the vibration series (Figure 6-5 and Figure 6-6). The amplitude of the surface displacement d is classically given by $d = a / (2 * \pi * f)^2$, where a is the acceleration produced by the vibrator, and f is the frequency of the signal, which favors low-frequency vibrations. The source effect is thus maximum in the first few seconds. The correlation between the flux observations and the force amplitude at the source

Figure 6-6 indicates that the flux responds quasi instantaneously to the vibrations, and thus confirms the surficial origin of the extra gas. It is of note that this study did not explore all of the classic seismic bandwidth, especially below 5 Hz, which could probably have a larger impact on the degassing, because of the higher seismic amplitudes at low frequencies.

The observed decrease in the maximum CO₂ flux amplitude during the second and third vibration series compared to the first series Figure 6-5, with the same fluidized soil volume, indicates that the volume of CO₂ involved during the sequence is limited. The gas available for being emitted after the first vibration could thus be reduced by a flushing effect. Just after the vibration series, the lowering of the flux at some points (6 and 9 in Figure 6-5 could be due either to this flushing effect or to the compaction of the soil produced by the vibrations, as observed during small scale experiments [Clément *et al.*, 1998]. The progressive loss of a good signal to noise ratio after a few minutes of concentration measurements (see Supplementary material) unfortunately precludes any determination of the time necessary for the flux to recover.

6.8 Conclusion

We have shown that artificially induced seismic vibrations at the surface of a degassing area can dynamically increase the CO₂ flux up to 100 % of its initial value. This anomalous degassing is limited to the time of the vibrations, and appears to originate from the first centimeter of the soil. The source process is likely to be the fluidization of the granular-like surface layer and the release of gas stored in its pores. In this study, the gas stored in the very shallow soil layers was released at a rate that depended on the duration and amplitude of the vibrations. The low-frequency seismic signals produced stronger effects than the high-frequency ones.

At several points, the post vibrations flux value was observed to be lower than its initial value. This could be interpreted as due to a gas flushing effect or to the soil compaction resulting from the vibrations. Its duration is undetermined, as accurate CO₂ flux measurements cannot last longer than a few minutes. Nevertheless, it seems likely that the gas flushing effect lasts just for the time needed by surficial pores to be refilled by CO₂ (i.e. several minutes).

Our study describes the short-term effects produced on the shallow layers of the soil by seismic vibrations; however, an example of short-term degassing increase at Solfatara after a seismic swarm was observed in 2006 [Chiodini *et al.*, 2010]. At that time, the doubling of the CO₂ flux was described as due to a permeability enhancement but it can also result from a large-scale CO₂ remobilization at depth during shaking.

We suggest that similar processes of induced diffuse degassing could occur at a larger scale in high-CO₂-degassing areas during episodes of low-frequency volcanic tremor or during the propagation of high amplitude surface waves produced by regional earthquakes. There are hundreds of CO₂ monitoring stations on volcanic and tectonic active zones where there is a

crucial need to decipher all the possible sources of degassing transients and quantify their effects.

This study is of particular interest above all in populated and touristic areas to better assess potential gas hazard as several cases of intoxication and death have been related to volcanic degassing [Hansell and Oppenheimer, 2004; Witham, 2005]. Moreover, the observations that we performed are useful to better stress the degassing transients, and their interpretation in the context of CO₂ monitoring. Although volcanic gas hazard is mainly related to the opening of cracks and/or depressurization of a hydrothermal system, enhancement of diffuse degassing may play a significant role in the total amount of gas released which was never investigated before this study.

6.9 Supplementary material

6.9.1 Signal observed without any seismic vibration

Figure 6-8 presents a measurement performed without any seismic vibrations where CO₂ flux is almost constant. Variations of CO₂ flux increase with time as a consequence of the infrared gas analyzer signal that is attenuated. A small decay of flux is also visible and can be explained by an increase of pressure in the chamber. For long-term measurements (until 20 000 ppm and saturation of infrared gas analyzer) flux slightly decreases because the initial assumption of an atmospheric composition in the chamber is no longer valid. However for short-term measurement we can assume a constant flux.

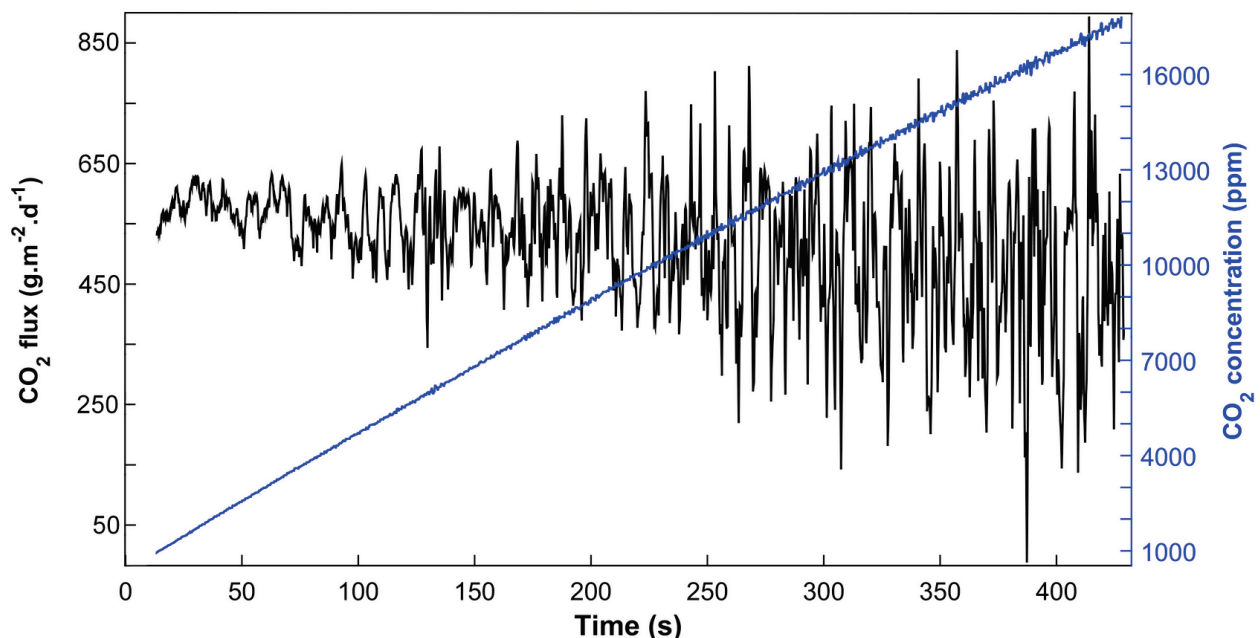


Figure 6-8: CO₂ flux and concentration at the control point C (see Figure 6-1 for location) without any seismic vibration.

6.9.2 Measurements performed on other points during the seismic vibrations

Figure 6-9 presents other CO₂ fluxes measurement performed in Solfatara crater (Figure 6-1). We can clearly distinguish flux variations due to the passing of seismic waves.

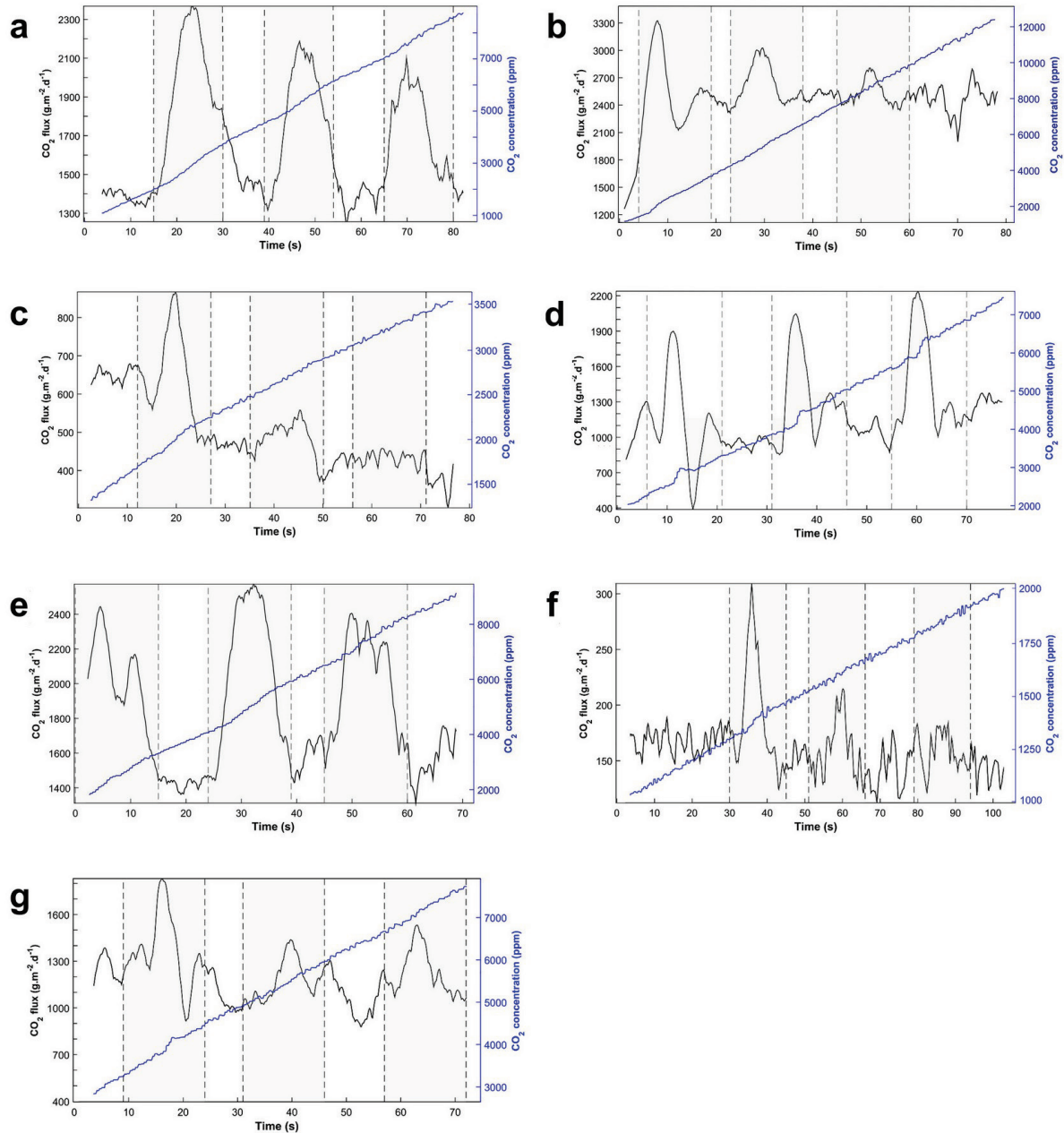


Figure 6-9: Other examples of transient variations of CO₂ flux induced by the seismic vibrations for points 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 7 (f), and 10 (g) in Figure 6-1. Black line, raw CO₂ flux calculated as the derivative of the measured concentration; light gray shading, periods of vibrations.

6.9.3 Method of deconvolution

To reduce the amplification of the high-frequency noise during the deconvolution, the time series were de-noised prior to deconvolution. For this purpose, orthogonal wavelet decomposition was applied [Mallat, 2008] which, due to a compact support of the mother wavelet, allows the ripples that are typical of Fourier transforms of a step or a delta function to be avoided. Orthogonal wavelet transform is a convolution of the analyzed signal with a linear combination of dilatation and translation of a mother wavelet. We chose the Daubechies 4th order wavelet due to its short length (four coefficients only) and its minimum phase onset, which allowed better detection of the onset of the CO₂ signal during the vibration series. The analyzed signal was thus decomposed into a set of coefficients that corresponded to different scales that can be manipulated. We applied both scale and threshold filtering (i.e., the coefficients at the smallest scale were all set to zero). For magnitude threshold filtering, the level of noise is defined as equal to a standard deviation of the CO₂ flux after the last vibration. All of the coefficients below this threshold were set to zero, except for the six coarsest scales. The filtered signal was then reconstructed using an inverse wavelet transform, and corrected for the instrument transfer function.

6.10 Acknowledgments

This research was supported by Med-Suv project. MED-SUV has received funding from the European Union's Seventh Program for research, technological development and demonstration under the call FP7 ENV.2012.6.4-2 and grant agreement No 308665. Both the data and input files necessary to reproduce the figures are available from the authors upon request (marceau.gresse@univ-smb.fr). We are grateful to the Editor Alessandro Aiuppa, to Tullio Ricci, and an anonymous reviewer for their constructive criticism and their valuable suggestions that greatly improved this paper.

6.11 Perspectives

Ces travaux ont mis en évidence un accroissement dynamique du dégazage diffus de CO₂ du sol, lors du passage d'ondes sismiques induites par un camion vibreur. Les variations observées se produisent au niveau des premiers centimètres du sol, et exclusivement durant les secondes suivant les vibrations sismiques. L'augmentation de ce dégazage est interprétée par une hausse temporaire de la perméabilité superficielle, provoquée par le déplacement des grains soumis aux vibrations sismiques.

A plus grande échelle, des phénomènes similaires ont été étudiés et exploités par des compagnies pétrolières depuis plusieurs dizaines d'années. Celles-ci ont observé un accroissement des rendements de puits pétroliers, de 10 à 100 %, en réponse à une stimulation sismique artificielle du milieu, obtenue avec des camions vibreurs [Beresnev and Johnson, 1994 and references therein]. Toutefois l'augmentation maximale des rendements (jusqu'à un ordre de grandeur) est classiquement observée lors de séismes locaux ou régionaux [Beresnev and

Johnson, 1994]. Dans ce cas, les vibrations générées sont plus intenses que celles produites par les camions vibreurs. De plus, d'autres phénomènes peuvent entrer en jeu, comme l'endommagement et la fracturation de la roche, ainsi que des ruptures importantes le long de failles préexistantes.

Lors de séismes affectant les édifices volcaniques, ces modifications permanentes du sous-sol peuvent ainsi coexister avec les variations transitoires que nous avons observées. Aujourd'hui, ces deux effets restent encore difficiles à discriminer, mais sont nécessaires pour interpréter correctement les mécanismes à l'œuvre lors d'une évolution d'activité volcanique.

Conclusion et perspectives générales

Conclusion générale

La tomographie de résistivité électrique 3-D a révélé la structure multiphasique du système hydrothermal superficiel du volcan Solfatara et ses principales formations géologiques. L'interprétation détaillée du modèle de résistivité électrique a été réalisée grâce à plusieurs investigations superficielles : flux de CO₂, température, potentiel spontané, capacité d'échange cationique et pH du sol. En parallèle, une collaboration scientifique a permis d'étudier les processus d'altération superficielle grâce notamment à une étude géochimique des sols.

Le modèle de résistivité électrique a formellement identifié la présence d'un réservoir saturé de gaz, situé à 60 mètres de profondeur sous le principal secteur fumerolien du volcan. Ce réservoir alimente les deux fumeroles, Bocca Grande et Bocca Nuova, au travers de deux conduits de ~30 m de longueur. Le conduit de Bocca Grande a été imagé grâce au modèle de résistivité électrique tandis que le conduit de Bocca Nuova, plus étroit, a été mis en évidence grâce à la localisation de sources acoustiques identifiées par la méthode du Matched Field Processing.

Les investigations superficielles pH, CEC, et géochimie des sols ont dévoilé deux faciès d'altération dominants à l'intérieur du cratère de la Solfatara : le faciès d'altération avancé et le faciès silicifié. Ceux-ci témoignent du rôle prépondérant de la conductivité du fluide sur la résistivité électrique. Ainsi, ces résultats attestent de la nature des corps conducteurs mesurés à la Fangaia et à Pisciarelli, tous deux associés à des panaches hydrothermaux à dominante liquide. La présence du panache de la Fangaia a également été confirmée par les importantes atténuations des modèles de vitesse V_p et V_s (réalisés par l'INGV).

Le modèle de résistivité électrique a permis de distinguer un écoulement d'eau résultant de la condensation de la vapeur au niveau des principales fumeroles du cratère. Cette eau s'écoule dans le sous-sol à l'intérieur d'un chenal issu d'une zone fracturée.

Le modèle fumerolien statique d'écoulements multiphasiques de Bocca Grande et Bocca Nuova construit d'après les images géophysiques a reproduit les observables des fumeroles : température, CO₂/H₂O et flux. Il atteste d'une interaction entre le conduit de Bocca Nuova, saturé en gaz, et l'écoulement d'eau de condensation. Cette interaction se reflète par une signature géochimique de Bocca Nuova distincte de sa jumelle Bocca Grande, sa température étant systématiquement plus faible et sa teneur en eau plus élevée. Ainsi, un effet d'interaction superficiel démontre, pour la première fois, la différence géochimique systématique entre ces deux fumeroles.

Perspectives générales

Les imageries électrique et sismique des systèmes volcaniques restent encore aujourd'hui relativement onéreuses et leurs résolutions limitent souvent la caractérisation précise des processus se déroulant à l'intérieur des complexes volcaniques.

En sismique, la faible densité de stations constitue le principal frein à une imagerie détaillée. Toutefois, depuis quelques années, l'acquisition de données sismiques sur de très denses réseaux de capteurs est devenue possible pour la recherche académique et, de ce fait, permettra d'appréhender plus précisément les processus sous-jacents des structures volcaniques (e.g. le projet ANR VolcArray).

En tomographie de résistivité électrique, il était jusqu'à présent difficile, voire impossible, de couvrir de larges édifices volcaniques à cause de l'utilisation de câbles multi-électrodes. En effet leur mise en place nécessite une logistique importante, restreignant leurs emplois lors de campagnes d'acquisition. De plus, la profondeur d'investigation, limitée par l'espacement inter-électrode empêche une couverture spatiale étendue. Cependant, la nouvelle génération de résistivimètres *fullwaver* (IRIS instruments) comporte un découplage entre injection du courant et mesures de différence de potentiel électrique. Par conséquent, ce nouvel instrument apporte plusieurs avantages ouvrant de nouvelles possibilités à l'imagerie électrique :

- i. La tomographie de résistivité électrique 3-D à très grande échelle, avec des acquisitions flexibles et adaptatives en fonction de l'objet à étudier.
- ii. L'accès aux variations temporelles 3-D de résistivité électrique sur ces objets.
- iii. La mesure de polarisation provoquée sans effets inductifs. En effet en présence de câbles ERT classiques, ces phénomènes d'inductions perturbent fortement le signal enregistré, rendant souvent inexploitable les données [Dahlin and Leroux, 2012]. Ces mesures de polarisation provoquée sont primordiales pour discriminer la conductivité du fluide de celle de surface.
- iv. Enregistrer les deux composantes du champ électrique, afin d'étudier l'anisotropie du milieu.

L'utilisation couplée de ces nouveaux réseaux multi-physiques (sismique et électrique) apportera dans les prochaines années une compréhension plus fine des systèmes hydrothermaux et de leurs influences sur les édifices volcaniques.

Sur le volcan Solfatara, un dispositif ERT 2-D time-lapse enregistre depuis 2014, les variations de résistivité électrique du sous-sol. A l'avenir, nous souhaiterions étendre ces mesures en procédant à des acquisitions 3-D centrées sur la fumerole de Pisciarelli. En combinant les mesures de résistivité avec une station multi-paramètres (e.g. mesure du flux de CO₂ diffus ou direct, température) et un réseau de capteurs sismiques, le but serait d'accéder en temps réel à un jeu de données unique de la dynamique fumerolienne. Ces mesures pourraient ensuite être utilisées afin de calibrer un modèle dynamique d'écoulements multiphasiques avec, par exemple, le code iTOUGH.

A plus long terme, l'objectif serait d'associer ces modélisations dynamiques au sein d'une stratégie globale d'assimilation de données, de manière à actualiser en temps réel l'état du système volcanique.

Actuellement, en assimilation de données, les modèles utilisent principalement les informations de déformation du sol (GPS et INSAR). Ils n'intègrent donc qu'une partie des changements de propriétés du sous-sol liés au forçage magmatique ou hydrothermal. L'approche envisagée permettrait donc de combler ces lacunes en réunissant les informations sur l'activité superficielle (déformation du sol, flux de CO₂, température) avec la dynamique profonde du système volcanique (résistivité électrique, sismicité, vitesse). Cette stratégie globale ambitieuse constitue l'un des axes de recherche en Volcanologie dont l'objectif final est le développement d'un nouvel outil de surveillance multiphysique.

Bibliographie

- Acocella, V., R. Di Lorenzo, C. Newhall, and R. Scandone (2015), An overview of recent (1988 to 2014) caldera unrest: Knowledge and perspectives, *Rev. Geophys.*, 53(3), doi:10.1002/2015RG000492.
- Acocella, V., F. Salvini, R. Funiciello, and C. Faccenna (1999), The role of transfer structures on volcanic activity at Campi Flegrei (Southern Italy), *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 91(2–4), 123–139, doi:10.1016/S0377-0273(99)00032-3.
- Aiuppa, A., R. Avino, L. Brusca, S. Caliro, G. Chiodini, W. D'Alessandro, R. Favara, C. Federico, W. Ginevra, S. Inguaggiato, M. Longo, G. Pecoraino, and M. Valenza (2006), Mineral control of arsenic content in thermal waters from volcano-hosted hydrothermal systems: Insights from island of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy), *Chemical Geology*, 229(4), 313–330, doi:10.1016/j.chemgeo.2005.11.004.
- Aiuppa, A., R. Moretti, C. Federico, G. Giudice, S. Gurrieri, M. Liuzzo, P. Papale, H. Shinohara, and M. Valenza (2007), Forecasting Etna eruptions by real-time observation of volcanic gas composition, *Geology*, 35(12), 1115–1118, doi:10.1130/G24149A.1.
- Aiuppa, A., G. Tamburello, R. Di Napoli, C. Cardellini, G. Chiodini, G. Giudice, F. Grassa, and M. Pedone (2013), First observations of the fumarolic gas output from a restless caldera: Implications for the current period of unrest (2005–2013) at Campi Flegrei, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(10), 4153–4169, doi:10.1002/ggge.20261.
- Aiuppa, A., L. Fiorani, S. Santoro, S. Parracino, M. Nuvoli, G. Chiodini, C. Minopoli, and G. Tamburello (2015), New ground-based lidar enables volcanic CO₂ flux measurements, 5, 13614, doi:10.1038/srep13614.
- Aizawa, K., R. Yoshimura, N. Oshiman, K. Yamazaki, T. Uto, Y. Ogawa, S. B. a. K. Tank, W., S. Sakanaka, Y. Furukawa, T. Hashimoto, M. Uyeshima, T. Ogawa, I. Shiozaki, and W. A. Hurst (2005), Hydrothermal system beneath Mt. Fuji volcano inferred from magnetotellurics and electric self-potential, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 235(1–2), 343 – 355, doi:10.1016/j.epsl.2005.03.023.
- Aizawa, K., Y. Ogawa, and T. Ishido (2009), Groundwater flow and hydrothermal systems within volcanic edifices: Delineation by electric self-potential and magnetotellurics, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 114(B1), B01208, doi:10.1029/2008JB005910.
- Allard, P., D. Carbonelle, D. Dajilevic, J. Le Bronec, P. Morel, M. C. Robe, J. M. Maurenas, R. Faivre-Pierret, D. Martin, J. C. Sabroux, and P. Zettwoog (1991), Eruptive and Diffuse emission of CO₂ from Mount Etna, *Nature*, 351, 387–391, doi:10.1038/351387a0.
- Amoruso, A., L. Crescentini, M. D'Antonio, and V. Acocella (2017), Thermally-assisted Magma Emplacement Explains Restless Calderas, *Scientific Reports*, 7(1), 7948, doi:10.1038/s41598-017-08638-y.
- Aran, D., A. Maul, and J.-F. Masfaraud (2008), A spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobaltihexamine chloride absorbance, *Comptes Rendus Geoscience*, 340(12), 865–871, doi:10.1016/j.crte.2008.07.015.
- Archie, G. E. (1942), The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Petroleum Transactions of AIME*, 146, 54–62.

- Baggeroer, A. B., W. A. Kuperman, and P. N. Mikhalevsky (1993), An overview of matched field methods in ocean acoustics, *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 18(4), 401-424, doi:10.1109/48.262292.
- Barberi, F., F. Innocenti, L. Lirer, R. Munno, T. Pescatore, and R. Santacroce (1978), The campanian ignimbrite: a major prehistoric eruption in the Neapolitan area (Italy), *Bulletin Volcanologique*, 41(1), 10-31, doi:10.1007/BF02597680.
- Barberi, F., G. Corrado, F. Innocenti, and G. Luongo (1984), Phlegraean Fields 1982–1984: Brief chronicle of a volcano emergency in a densely populated area, *Bulletin Volcanologique*, 47(2), 175-185, 10.1007/BF01961547.
- Barberi, F., W. Chelini, G. Marinelli, and M. Martini (1989), The Lake Nyos Event and Natural CO₂ Degassing, IThe gas cloud of Lake Nyos (Cameroon, 1986): Results of the Italian technical mission, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 39(2), 125-134, doi:10.1016/0377-0273(89)90053-X.
- Barberi, F., A. Bertagnini, P. Landi, and C. Principe (1992), A review on phreatic eruptions and their precursors, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 52(4), 231-246, doi:10.1016/0377-0273(92)90046-G.
- Barus, C. (1884), *U.S. Geological Survey Bulletin*.
- Battistelli, A., C. Calore, and K. Pruess (1997), The simulator TOUGH2/EWASG for modelling geothermal reservoirs with brines and non-condensable gas, *Geothermics*, 26(4), 437-464, doi:10.1016/S0375-6505(97)00007-2.
- Baubron, J. C., P. Allar, and J. P. Toutain (1990), Diffuse volcanic emissions of carbon dioxide from Vulcano Island, Italy, *Nature*, 344, 51-53.
- Bechtold, M., G. Vilardo, M. Battaglia, and G. Orsi (2005), The Campi Flegrei Caldera GIS Database, edited.
- Beer (1852), Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten (Determination of the absorption of red light in colored liquids), *Annalen der Physik und Chemie*, 86, 78–88.
- Beresnev, I. A., and P. A. Johnson (1994), Elastic-wave stimulation of oil production; a review of methods and results, *Geophysics*, 59(6), 1000-1017, doi:10.1190/1.1443645.
- Berlo, K., J. Blundy, S. Turner, K. Cashman, C. Hawkesworth, and S. Black (2004), Geochemical Precursors to Volcanic Activity at Mount St. Helens, USA, *Science*, 306(5699), 1167, doi:10.1126/science.1103869.
- Bianco, F., E. D. Pezzo, G. Saccorotti, and G. Ventura (2004), The role of hydrothermal fluids in triggering the July–August 2000 seismic swarm at Campi Flegrei, Italy: evidence from seismological and mesostructural data, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 133(1–4), 229 - 246, doi:10.1016/S0377-0273(03)00400-1.
- Blockley, S. P. E., C. B. Ramsey, and D. M. Pyle (2008), Improved age modelling and high-precision age estimates of late Quaternary tephtras, for accurate palaeoclimate reconstruction, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 177(1), 251-262, doi:10.1016/j.jvolgeores.2007.10.015.
- Bloss, D. F., and T. F. W. Barth (1949), Obserbation on some Yellowstone Geysers, *Geological Society of America Bulletin*, 60(5), 861-886, doi:10.1130/0016-7606(1949)60[861:OOSYG]2.0.CO;2.
- Bonafede, M. (1991), Hot fluid migration: an efficient source of ground deformation: application to the 1982–1985 crisis at Campi Flegrei-Italy, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 48(1–2), 187 - 198, doi:10.1016/0377-0273(91)90042-X.

- Borfecchia, F., C. Micheli, F. Carli, C. S. De Martis, V. Gnisci, V. Piermattei, A. Belmonte, L. De Cecco, S. Martini, and M. Marcelli (2013), Mapping Spatial Patterns of *Posidonia oceanica* Meadows by Means of Daedalus ATM Airborne Sensor in the Coastal Area of Civitavecchia (Central Tyrrhenian Sea, Italy), *Remote Sensing*, 5(10), doi:10.3390/rs5104877.
- Bouchedda, A., M. Chouteau, A. Binley, and B. Giroux (2012), 2-D joint structural inversion of cross-hole electrical resistance and ground penetrating radar data, *Journal of Applied Geophysics*, 78, 52-67, doi:10.1016/j.jappgeo.2011.10.009.
- Braudeau, E., A. T. Assi, and R. H. Mohtar (2016), *Hydrostructural Pedology*, 186 pp., Wiley.
- Browne, P. R. L. (1978), Hydrothermal alteration in active geothermal fields, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 6, 229-250, doi:10.1146/annurev.ea.06.050178.001305.
- Browne, P. R. L., and J. V. Lawless (2001), Characteristics of hydrothermal eruptions, with examples from New Zealand and elsewhere, *Earth-Science Reviews*, 52(4), 299 - 331, doi:10.1016/S0012-8252(00)00030-1.
- Bruno, P. P. G., G. P. Ricciardi, Z. Petrillo, V. Di Fiore, A. Troiano, and G. Chiodini (2007), Geophysical and hydrogeological experiments from a shallow hydrothermal system at Solfatara Volcano, Campi Flegrei, Italy: Response to caldera unrest, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 112(B6), doi:10.1029/2006JB004383.
- Bucker, H. P. (1976), Use of calculated sound fields and matched-field detection to locate sound sources in shallow water, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 59(2), 368-373, doi:10.1121/1.380872.
- Byrdina, S., J. Vandemeulebrouck, C. Cardellini, A. Legaz, C. Camerlynck, G. Chiodini, T. Lebourg, M. Gresse, P. Bascou, G. Motos, A. Carrier, and S. Caliro (2014), Relations between electrical resistivity, carbon dioxide flux, and self-potential in the shallow hydrothermal system of Solfatara (Phlegrean Fields, Italy), *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 283, 172-182, doi:10.1016/j.jvolgeores.2014.07.010.
- Byrdina, S., S. Friedel, J. Vandemeulebrouck, A. Budi-Santoso, Suhari, W. Suryanto, M. H. Rizal, E. Winata, and Kusdaryanto (2017), Geophysical image of the hydrothermal system of Merapi volcano, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 329, 30-40, doi:10.1016/j.jvolgeores.2016.11.011.
- Caballero-Robledo, G. A., and E. Clement (2009), Rheology of a sonofluidized granular packing, *The Eur. Phys. J. E*, 30(4), 395-401, doi:10.1140/epje/i2009-10537-0.
- Caliro, S., G. Chiodini, R. Moretti, R. Avino, D. Granieri, M. Russo, and J. Fiebig (2007), The origin of the fumaroles of La Solfatara (Campi Flegrei, South Italy), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(12), 3040-3055, doi:10.1016/j.gca.2007.04.007.
- Caliro, S., G. Chiodini, and A. Paonita (2014), Geochemical evidences of magma dynamics at Campi Flegrei (Italy), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 132, 1-15, doi:10.1016/j.gca.2014.01.021.
- Camarda, M., S. Gurrieri, and M. Valenza (2006), CO₂ flux measurements in volcanic areas using the dynamic concentration method: Influence of soil permeability, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 111(B5), B05202, doi:10.1029/2005JB003898.
- Capon, J. (1969), High-resolution frequency-wavenumber spectrum analysis, *Proceedings of the IEEE*, 57(8), 1408-1418, doi:10.1109/PROC.1969.7278.
- Carapezza, M. L., S. Inguaggiato, L. Brusca, and M. Longo (2004), Geochemical precursors of the activity of an open-conduit volcano: The Stromboli 2002–2003 eruptive events, *Geophys. Res. Lett.*, 31(7), L07620, doi:10.1029/2004GL019614.

- Carapezza, M. L., F. Barberi, M. Ranaldi, T. Ricci, L. Tarchini, J. Barrancos, C. Fischer, N. Perez, K. Weber, A. Di Piazza, and A. Gattuso (2011), Diffuse CO₂ soil degassing and CO₂ and H₂S concentrations in air and related hazards at Vulcano Island (Aeolian arc, Italy), *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 207(3–4), 130-144, doi:10.1016/j.jvolgeores.2011.06.010.
- Cardellini, C., G. Chiodini, F. F. D. Granieri, J. Lewicki, and L. Peruzzi (2003), Accumulation chamber measurements of methane fluxes: application to volcanic-geothermal areas and landfills, *Applied Geochemistry*, 18(1), 45 - 54, doi:10.1016/S0883-2927(02)00091-4.
- Cardellini, C., G. Chiodini, F. Frondini, R. Avino, E. Bagnato, S. Caliro, M. Lelli, and A. Rosiello (2017), Monitoring diffuse volcanic degassing during volcanic unrests: the case of Campi Flegrei (Italy), *Scientific Reports*, 7(1), 6757, doi:10.1038/s41598-017-06941-2.
- Carter, M. R., and E. G. Gregorich (2008), *Soil Sampling and Methods of Analysis (Second Edition)*, 1262 pp., CRC Press.
- Cassignol, C., and P. Y. Gillot (1982), Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating : experimental groundwork and applications in *Numerical dating in Stratigraphy*, edited by G. S. Odin, pp. 159-179, Wiley, New York.
- Castany, G. (1962), *Traité pratique des eaux souterraines*, Dunod ed., 657 pp.
- Castany, G., and J. Margat (1977), *Dictionnaire Français d'hydrogéologie*, 253 pp., BRGM.
- Chen, J. C., Y. Kung, and R. E. Hudson (2002), Source localization and beamforming, *IEEE Signal Processing Magazine*, 19(2), 30-39, doi:10.1109/79.985676.
- Chesworth, W. (2008), *Encyclopedia of Soil Science*, 902 pp., Springer Netherlands, doi:10.1007/978-1-4020-3995-9.
- Chiarabba, C., and M. Moretti (2006), An insight into the unrest phenomena at the Campi Flegrei caldera from Vp and Vp/Vs tomography, *Terra Nova*, 18(6), 373-379, doi:10.1111/j.1365-3121.2006.00701.x.
- Chiodini, G., F. Frondini, and B. Raco (1996), Diffuse emission of CO₂ from the Fossa crater, Vulcano Island (Italy), *Bull. Volcanol.*, 58(1), 41-50, doi:10.1007/s004450050124.
- Chiodini, G., R. Cioni, M. Guidi, B. Raco, and L. Marini (1998), Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas, *Applied Geochemistry*, 13(5), 543 - 552, doi:10.1016/S0883-2927(97)00076-0.
- Chiodini, G., F. Frondini, C. Cardellini, D. Granieri, L. Marini, and G. Ventura (2001), CO₂ degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 106(B8), 16213-16221, doi:10.1029/2001JB000246.
- Chiodini, G., T. Brombach, S. Caliro, C. Cardellini, L. Marini, and V. Dietrich (2002), Geochemical indicators of possible ongoing volcanic unrest at Nisyros Island (Greece), *Geophys. Res. Lett.*, 29(16), 6-1-6-4, doi:10.1029/2001GL014355.
- Chiodini, G., M. Todesco, S. Caliro, C. Del Gaudio, G. Macedonio, and M. Russo (2003), Magma degassing as a trigger of bradyseismic events: The case of Phlegrean Fields (Italy), *Geophys. Res. Lett.*, 30(8), 1434, doi:10.1029/2002GL016790.
- Chiodini, G., C. Cardellini, A. Amato, E. Boschi, S. Caliro, F. Frondini, and G. Ventura (2004), Carbon dioxide Earth degassing and seismogenesis in central and southern Italy, *Geophys. Res. Lett.*, 31(7), L07615, doi:10.1029/2004GL019480.
- Chiodini, G., D. Granieri, R. Avino, S. Caliro, A. Costa, and C. Werner (2005), Carbon dioxide diffuse degassing and estimation of heat release from volcanic and hydrothermal systems, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 110(B8), doi:10.1029/2004JB003542.

- Chiodini, G. (2009), CO₂/CH₄ ratio in fumaroles a powerful tool to detect magma degassing episodes at quiescent volcanoes, *Geophys. Res. Lett.*, 36(2), L02302, doi:10.1029/2008GL036347.
- Chiodini, G., S. Caliro, C. Cardellini, D. Granieri, R. Avino, A. Baldini, M. Donnini, and C. Minopoli (2010), Long-term variations of the Campi Flegrei, Italy, volcanic system as revealed by the monitoring of hydrothermal activity, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 115(B3), doi:10.1029/2008JB006258.
- Chiodini, G., R. Avino, S. Caliro, and C. Minopoli (2011), Temperature and pressure gas ge indicators at the Solfatara fumaroles (Campi Flegrei), *Annals of Geophysics*, 54(2), doi:10.4401/ag-5002.
- Chiodini, G., S. Caliro, P. De Martino, R. Avino, and F. Gherardi (2012), Early signals of new volcanic unrest at Campi Flegrei caldera? Insights from geochemical data and physical simulations, *Geology*, doi:10.1130/G33251.1.
- Chiodini, G., J. Vandemeulebrouck, S. Caliro, L. D'Auria, P. De Martino, A. Mangiacapra, and Z. Petrillo (2015), Evidence of thermal-driven processes triggering the 2005–2014 unrest at Campi Flegrei caldera, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 414(0), 58-67, doi:10.1016/j.epsl.2015.01.012.
- Chiodini, G., A. Paonita, A. Aiuppa, A. Costa, S. Caliro, P. De Martino, V. Acocella, and J. Vandemeulebrouck (2016), Magmas near the critical degassing pressure drive volcanic unrest towards a critical state, *Nature Communications*, 7, 13712, doi:10.1038/ncomms13712.
- Chiodini, G., J. Selva, E. Del Pezzo, D. Marsan, L. De Siena, L. D'Auria, F. Bianco, S. Caliro, P. De Martino, P. Ricciolino, and Z. Petrillo (2017), Clues on the origin of post-2000 earthquakes at Campi Flegrei caldera (Italy), *Scientific Reports*, 7(1), 4472, doi:10.1038/s41598-017-04845-9.
- Civetta, L., G. Orsi, L. Pappalardo, R. V. Fisher, G. Heiken, and M. Ort (1997), Geochemical zoning, mingling, eruptive dynamics and depositional processes - the Campanian Ignimbrite, Campi Flegrei caldera, Italy, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 75(3–4), 183 - 219, doi:10.1016/S0377-0273(96)00027-3.
- Clement, E., and J. Rajchenbach (1991), Fluidization of a bidimensional powder, *Europhys. Lett.*, 16(2), 133-138, doi:10.1209/0295-5075/16/2/002.
- Clément, E., L. Labous, and L. Vanel (1998), Granular Packing Under Vibration, *Europhys. News*, 29(3), 107-111, doi:10.1007/s00770-998-0107-z.
- Corciulo, M., P. Roux, M. Campillo, D. Dubucq, and W. Kuperman (2012), Multiscale matched-field processing for noise-source localization in exploration geophysics, *Geophysics*, 77(5), KS33-KS41, doi:10.1190/geo2011-0438.1.
- Corwin, R. F., and D. B. Hoover (1979), The self-potential method in geothermal exploration, *Geophysics*, 44(2), 226-245, doi:10.1190/1.1440964.
- Costa, A., A. Folch, G. Macedonio, B. Giaccio, R. Isaia, and V. C. Smith (2012), Quantifying volcanic ash dispersal and impact of the Campanian Ignimbrite super-eruption, *Geophys. Res. Lett.*, 39(10), doi:10.1029/2012GL051605.
- Cros, E., P. Roux, J. Vandemeulebrouck, and S. Kedar (2011), Locating hydrothermal acoustic sources at Old Faithful Geyser using Matched Field Processing, *Geophysical Journal International*, 187(1), 385-393, doi:10.1111/j.1365-246X.2011.05147.x.
- D'Antonio, M., L. Civetta, G. Orsi, L. Pappalardo, M. Piochi, A. Carandente, S. de Vita, M. A. D. Vito, and R. Isaia (1999), The present state of the magmatic system of the Campi

- Flegrei caldera based on a reconstruction of its behavior in the past 12 ka, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 91(2–4), 247 - 268, doi:10.1016/S0377-0273(99)00038-4.
- D'Auria, L., F. Giudicepietro, M. Martini, and R. Lanari (2012), The 4D imaging of the source of ground deformation at Campi Flegrei caldera (southern Italy), *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 117(B8), doi:10.1029/2012JB009181.
- D'Auria, L., S. Pepe, R. Castaldo, F. Giudicepietro, G. Macedonio, P. Ricciolino, P. Tizzani, F. Casu, R. Lanari, M. Manzo, M. Martini, E. Sansosti, and I. Zinno (2015), Magma injection beneath the urban area of Naples: a new mechanism for the 2012–2013 volcanic unrest at Campi Flegrei caldera, *Scientific Reports*, 5, 13100, doi:10.1038/srep13100.
- Dahlin, T., and B. Zhou (2004), A numerical comparison of 2D resistivity imaging with 10 electrode arrays, *Geophysical Prospecting*, 52(5), 379 - 398.
- Dahlin, T., and V. Leroux (2012), Improvement in time-domain induced polarization data quality with multi-electrode systems by separating current and potential cables, *Near Surface Geophysics*, 10, 545 - 656 doi:10.3997/1873-0604.2012028.
- Darcy, H. (1856), *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, Dalmont Paris.
- De Gregorio, S., I. S. Diliberto, S. Giammanco, S. Gurrieri, and M. Valenza (2002), Tectonic control over large-scale diffuse degassing in eastern Sicily (Italy), *Geofluids*, 2(4), 273-284, doi:10.1046/j.1468-8123.2002.00043.x.
- De Landro, G., V. Serlenga, G. Russo, O. Amoroso, G. Festa, P. P. Bruno, M. Gresse, J. Vandemeulebrouck, and A. Zollo (2017), 3D ultra-high resolution seismic imaging of shallow Solfatara crater in Campi Flegrei (Italy): New insights on deep hydrothermal fluid circulation processes, *Scientific Reports*, 7(1), 3412, doi:10.1038/s41598-017-03604-0.
- De Marsily, G. (1981), *Hydrogéologie quantitative*, Masson ed., 215 pp.
- De Vivo, B., G. Rolandi, P. B. Gans, A. Calvert, W. A. Bohrson, F. J. Spera, and H. E. Belkin (2001), New constraints on the pyroclastic eruptive history of the Campanian volcanic Plain (Italy), *Mineralogy and Petrology*, 73(1-3), 47-65, doi:10.1007/s007100170010.
- Del Gaudio, C., I. Aquino, G. P. Ricciardi, C. Ricco, and R. Scandone (2010), Unrest episodes at Campi Flegrei: A reconstruction of vertical ground movements during 1905–2009, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 195(1), 48-56, doi:10.1016/j.jvolgeores.2010.05.014.
- Dey, A., and H. Morrison (1979), Resistivity modeling for arbitrarily shaped three-dimensional structures, *Geophysics*, 44(4), 753-780, doi:10.1190/1.1440975.
- Diliberto, I. S. (2017), Long-term monitoring on a closed-conduit volcano: A 25 year long time-series of temperatures recorded at La Fossa cone (Vulcano Island, Italy), ranging from 250 °C to 520 °C, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, doi:10.1016/j.jvolgeores.2017.03.005.
- Doetsch, J., N. Linde, M. Pessognelli, A. G. Green, and T. Günther (2012), Constraining 3-D electrical resistance tomography with GPR reflection data for improved aquifer characterization, *Journal of Applied Geophysics*, 78, 68-76, doi:10.1016/j.jappgeo.2011.04.008.
- Donaldson, I. G. (1962), Temperature gradients in the upper layers of the Earth's crust due to convective water flows, *Journal of Geophysical Research*, 67(9), 3449-3459, doi:10.1029/JZ067i009p03449.
- Doocy, S., A. Daniels, S. Dooling, and Y. Gorokhovich (2013), The Human Impact of Volcanoes: a Historical Review of Events 1900-2009 and Systematic Literature Review,

- PLOS Currents Disasters*,
doi:10.1371/currents.dis.841859091a706efebf8a30f4ed7a1901.
- Doolittle, J. A., and E. C. Brevik (2014), The use of electromagnetic induction techniques in soils studies, *Geoderma*, 223–225, 33–45, doi:10.1016/j.geoderma.2014.01.027.
- Ducci, D., and G. Tranfaglia (2005), L'impatto dei cambiamenti climatici sulle risorse idriche sotterranee in Campania, *Geologi*, 1–4, 13–21.
- Duran, J., T. Mazozi, E. Clement, and J. Rajchenbach (1994), Decomposition modes of a two-dimensional “sandpile” under vibration: Model and experiments, *Phys. Rev. E*, 50, 3092, doi:10.1103/PhysRevE.50.3092.
- Dvorak, J. J., and P. Gasparini (1991), History of earthquakes and vertical ground movement in Campi Flegrei caldera, Southern Italy: comparison of precursory events to the A.D. 1538 eruption of Monte Nuovo and of activity since 1968, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 48(1–2), 77–92, doi:10.1016/0377-0273(91)90034-W.
- Edwards, A. L. (1972), TRUMP: A Computer Program for Transient and Steady State Temperature Distribution in Multidimensional Systems, edited by N. T. I. S. N. B. o. Standards, Springfield, VA, USA.
- Edwards, L. S. (1977), A modified pseudosection for resistivity and IP, *Geophysics*, 42(5), 1020–1036.
- Farrar, C. D., M. L. Sorey, W. C. Evans, J. F. Howle, B. D. Kerr, B. M. Kennedy, C. Y. King, and J. R. Southon (1995), Forest-killing diffuse CO₂ emission at Mammoth Mountain as a sign of magmatic unrest, *Nature*, 376(6542), 675–678, doi:10.1038/376675a0.
- Faust, C. R., and J. W. Mercer (1979), Geothermal reservoir simulation: 1. Mathematical models for liquid- and vapor-dominated hydrothermal systems, *Water Resources Research*, 15(1), 23–30, doi:10.1029/WR015i001p00023.
- Fick, A. (1855), Über Diffusion *Annalen der Physik und Chemie*, 94, 59–86.
- Finizola, A., F. Sortino, J.-F. Lénat, M. Aubert, M. Ripepe, and M. Valenza (2003), The summit hydrothermal system of Stromboli. New insights from self-potential, temperature, CO₂ and fumarolic fluid measurements, with structural and monitoring implications, *Bull. Volcanol.*, 65(7), 486–504, doi:10.1007/s00445-003-0276-z.
- Finizola, A., J.-F. Lénat, O. Macedo, D. Ramos, J.-C. Thouret, and F. Sortino (2004), Fluid circulation and structural discontinuities inside Misti volcano (Peru) inferred from self-potential measurements, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 135(4), 343–360, doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.03.009.
- Finizola, A., M. Aubert, A. Revil, C. Schütze, and F. Sortino (2009), Importance of structural history in the summit area of Stromboli during the 2002–2003 eruptive crisis inferred from temperature, soil CO₂, self-potential, and electrical resistivity tomography, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 183(3–4), 213–227, doi:10.1016/j.jvolgeores.2009.04.002.
- Finsterle, S. (2007), iTOUGH2 User's Guide, edited by L. B. N. Lab, Berkeley, CA, USA.
- Fiorani, L., F. Colao, and A. Palucci (2009), Measurement of Mount Etna plume by CO₂-laser-based lidar, *Opt. Lett.*, 34(6), 800–802, doi:10.1364/OL.34.000800.
- Fischer, T. P., and G. Chiodini (2015), Chapter 45 - Volcanic, Magmatic and Hydrothermal Gases A2 - Sigurdsson, Haraldur, in *The Encyclopedia of Volcanoes (Second Edition)*, edited, pp. 779–797, Academic Press, Amsterdam.
- Fitzsimmons, K. E., U. Hambach, D. Veres, and R. Iovita (2013), The Campanian Ignimbrite Eruption: New Data on Volcanic Ash Dispersal and Its Potential Impact on Human Evolution, *PLoS ONE*, 8(6), doi:10.1371/journal.pone.0065839.

- Fourier, J. (1822), *Théorie analytique de la chaleur*, 159-177.
- Fournier, R. O., and A. H. Truesdell (1974), Geochemical indicators of subsurface temperature part 1, basic assumptions, *Jour. Research U.S. Geol. Survey*, 2, 259-262.
- Fournier, R. O. (2006), Hydrothermal systems and volcano geochemistry, in *Volcano Deformation: Geodetic Monitoring Techniques*, edited by D. Dzurisin, pp. 323-341, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Fox, R. W. (1830), *Philosophical Transaction*, 399-414.
- Gallardo, L. A., and M. A. Meju (2004), Joint two-dimensional DC resistivity and seismic travel time inversion with cross-gradients constraints, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 109(B3), B03311, doi:10.1029/2003JB002716.
- Gallas, J. A. C., H. J. Herrmann, and S. Sokołowski (1992), Convection cells in vibrating granular media, *Phys. Rev. Lett*, 69(9), 1371-1374, doi:10.1103/PhysRevLett.69.1371.
- GasDroide (2012), Natural Gas Emission Flux Measurements on Android Platform, <https://play.google.com/store/apps/details?id=org.gasdroide>.
- Geshi, N., K. Németh, and T. Oikawa (2011), Growth of phreatomagmatic explosion craters: A model inferred from Suoana crater in Miyakejima Volcano, Japan, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 201(1–4), 30-38, doi:10.1016/j.jvolgeores.2010.11.012.
- Giberti, G., B. Yven, M. Zamora, and T. Vanorio (2006), Database on laboratory measured data on physical properties of rocks of Campi Flegrei volcanic area (Italy) . In: Zollo, A., Capuano, P., Corciulo, M. (Eds.) *Geophysical Exploration of the Campi Flegrei (Southern Italy) Caldera's Interiors: Data, Methods and Results*.
- Goff, F., and J. Janik, K. (1999), Geothermal systems, in *Encyclopedia of volcanoes (First Edition)*, edited by S. Haraldur, pp. 817-834, Academic Press, Amsterdam.
- Gottsmann, J., R. Carniel, N. Coppo, L. Wooller, S. Hautmann, and H. Rymer (2007), Oscillations in hydrothermal systems as a source of periodic unrest at caldera volcanoes: Multiparameter insights from Nisyros, Greece, *Geophys. Res. Lett.*, 34(7), L07307, doi:10.1029/2007GL029594.
- Gouédard, P., C. Cornou, and P. Roux (2008), Phase-velocity dispersion curves and small-scale geophysics using noise correlation slantstack technique, *Geophysical Journal International*, 172(3), 971-981, doi:10.1111/j.1365-246X.2007.03654.x.
- Granieri, D., G. Chiodini, W. Marzocchi, and R. Avino (2003), Continuous monitoring of CO₂ soil diffuse degassing at Phlegraean Fields (Italy): influence of environmental and volcanic parameters, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 212(1–2), 167-179, doi:10.1016/S0012-821X(03)00232-2.
- Gresse, M., J. Vandemeulebrouck, S. Byrdina, G. Chiodini, and P. P. Bruno (2016), Changes in CO₂ diffuse degassing induced by the passing of seismic waves, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 320, 12-18, doi:10.1016/j.jvolgeores.2016.04.019.
- Gresse, M., J. Vandemeulebrouck, S. Byrdina, G. Chiodini, P. Roux, A. P. Rinaldi, M. Wathelet, T. Ricci, J. Letort, Z. Petrillo, P. Tuccimei, C. Lucchetti, and A. Sciarra (2017a), Anatomy of a fumarolic system inferred from a multi-physics approach, *To be submitted*.
- Gresse, M., J. Vandemeulebrouck, S. Byrdina, A. Revil, T. C. Johnson, T. Ricci, G. Vilardo, T. Lebourg, J. Grangeon, P. Bascou, and L. Metral (2017b), 3-D electrical resistivity tomography of the Solfatara crater (Italy): Implication for the multiphase flow structure of the shallow hydrothermal system, *Accepted, Journal of Geophysical Research: Solid Earth*.

- Guidoboni, E., and C. Ciuccarelli (2011), The Campi Flegrei caldera: historical revision and new data on seismic crises, bradyseisms, the Monte Nuovo eruption and ensuing earthquakes (twelfth century 1582 ad), *Bull. Volcanol.*, 73(6), 655-677, doi:10.1007/s00445-010-0430-3.
- Günther, T. (2004), Inversion Methods and Resolution Analysis for the 2D/3D Reconstruction of Resistivity Structures from DC Measurements, , *Ph.D. thesis, University of Mining and Technology, Freiberg*, 150 p.
- Günther, T., and C. Rucker (2006), A new joint inversion approach applied to the combined tomography of DC resistivity and refraction data, paper presented at Proceedings of the 19th EEGS Annual Meeting (SAGEEP), Seattle, USA.
- Günther, T., C. Rücker, and K. Spitzer (2006), Three-dimensional modelling and inversion of dc resistivity data incorporating topography - II. Inversion, *Geophysical Journal International*, 166(2), 506-517, doi:10.1111/j.1365-246X.2006.03011.x.
- Ha, T., S. Pyun, and C. Shin (2006), Efficient electric resistivity inversion using adjoint state of mixed finite-element method for Poisson's equation, *Journal of Computational Physics*, 214(1), 171-186, doi:10.1016/j.jcp.2005.09.007.
- Hansell, A., and C. Oppenheimer (2004), Health Hazards from Volcanic Gases: A Systematic Literature Review, *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 59(12), 628-639, doi:10.1080/00039890409602947.
- Hase, H., T. Hashimoto, S. y. Sakanaka, W. Kanda, and Y. Tanaka (2005), Hydrothermal system beneath Aso volcano as inferred from self-potential mapping and resistivity structure, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 143(4), 259 - 277, doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.12.005.
- Heap, M. J., Y. Lavallée, L. Petrakova, P. Baud, T. Reuschlé, N. R. Varley, and D. B. Dingwell (2014), Microstructural controls on the physical and mechanical properties of edifice-forming andesites at Volcán de Colima, Mexico, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 119(4), 2925-2963, doi:10.1002/2013JB010521.
- Heiken, G., and K. Wohletz (1987), Tephra deposits associated with silicic domes and lava flows. In: The Emplacement of Silicic Domes and Lava Flows (JH Fink, Ed), *Geological Society of America Special Paper*, 212, 55-76.
- Helmig, R. (1997), *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface: A Contribution to the Modeling of Hydrosystem*, Springer-Verlag, Berlin.
- Hendershot, W. H., H. Lalonde, and M. Duquette (2008), Soil Reaction and Exchangeable Acidity, 173-178 p, in *Soil Sampling and Methods of Analysis 2nd ed*, edited by M. R. Carter and E. G. Gregorich, p. 1224.
- Henneberger, R. C., and P. R. L. Browne (1988), Hydrothermal alteration and evolution of the Ohakuri hydrothermal system, Taupo volcanic zone, New Zealand, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 34(3-4), 211 - 231, doi:10.1016/0377-0273(88)90034-0.
- Henry, W. (1803), III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 93, 29-274, doi:10.1098/rstl.1803.0004.
- Herman, R. (2001), An introduction to electrical resistivity in geophysics, *American Journal of Physics*, 69(9), 943-952, doi:10.1119/1.1378013.
- Hill, D. P., F. Pollitz, and C. Newhall (2002), Earthquake-volcano interactions, *Physics Today*, 41-47, doi:10.1063/1.1535006.

- Hochstein, M. P., and S. Sudarman (1993), Geothermal resources of Sumatra, *Geothermics*, 22(3), 181-200, doi:10.1016/0375-6505(93)90042-L.
- Hochstein, M. P., and P. R. L. Browne (1999), Surface Manifestations of Geothermal Systems with Volcanic Heat Sources, in *Encyclopedia of Volcanoes (First Edition)*, edited by S. Haraldur, pp. 835-855, Academic Press, Amsterdam.
- Hurwitz, S., K. L. Kipp, S. E. Ingebritsen, and M. E. Reid (2003), Groundwater flow, heat transport, and water table position within volcanic edifices: Implications for volcanic processes in the Cascade Range, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 108(B12), doi:10.1029/2003JB002565.
- Husen, S., R. Taylor, R. B. Smith, and H. Healer (2004), Changes in geyser eruption behavior and remotely triggered seismicity in Yellowstone National Park produced by the 2002 M 7.9 Denali fault earthquake, Alaska, *Geology*, 32(6), 537-540, doi:10.1130/G20381.1.
- Hutnak, M., S. Hurwitz, S. E. Ingebritsen, and P. A. Hsieh (2009), Numerical models of caldera deformation: Effects of multiphase and multicomponent hydrothermal fluid flow, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 114(B4), B04411, doi:10.1029/2008JB006151.
- Ingebritsen, S. E. (1987), Vapor-Dominated Zones Within Hydrothermal Systems convection systems, paper presented at Twelfth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California.
- Ingebritsen, S. E., and M. L. Sorey (1988), Vapor-Dominated Zones Within Hydrothermal Systems: Evolution and Natural State, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 93(B11), 13635-13655, doi:10.1029/JB093iB11p13635.
- Ingebritsen, S. E., S. Geiger, S. Hurwitz, and T. Driesner (2010), Numerical simulation of magmatic hydrothermal systems, *Rev. Geophys.*, 48(1), RG1002, doi:10.1029/2009RG000287.
- Inguaggiato, S., A. Mazot, I. S. Diliberto, C. Inguaggiato, P. Madonia, D. Rouwet, and F. Vita (2012), Total CO₂ output from Vulcano island (Aeolian Islands, Italy), *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(2), doi:10.1029/2011GC003920.
- Irwin, W. P., and I. Barnes (1980), Tectonic relations of carbon dioxide discharges and earthquakes, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 85(B6), 3115-3121, doi:10.1029/JB085iB06p03115.
- Isaia, R., M. D'Antonio, F. Dell'Erba, M. D. Vito, and G. Orsi (2004), The Astroni volcano: the only example of closely spaced eruptions in the same vent area during the recent history of the Campi Flegrei caldera (Italy), *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 133(1-4), 171 - 192, doi:10.1016/S0377-0273(03)00397-4.
- Isaia, R., P. Marianelli, and A. Sbrana (2009), Caldera unrest prior to intense volcanism in Campi Flegrei (Italy) at 4.0 ka B.P.: Implications for caldera dynamics and future eruptive scenarios, *Geophys. Res. Lett.*, 36(21), L21303, doi:10.1029/2009GL040513.
- Isaia, R., S. Vitale, M. G. Di Giuseppe, E. Iannuzzi, F. D'Assisi Tramparulo, and A. Troiano (2015), Stratigraphy, structure, and volcano-tectonic evolution of Solfatara maar-diatreme (Campi Flegrei, Italy), *Geological Society of America Bulletin*, doi:10.1130/B31183.1.
- Ishido, T. (2004), Electrokinetic mechanism for the "W"-shaped self-potential profile on volcanoes, *Geophys. Res. Lett.*, 31(15), doi:10.1029/2004GL020409.
- Jardani, A., A. Revil, and J. P. Dupont (2013), Stochastic joint inversion of hydrogeophysical data for salt tracer test monitoring and hydraulic conductivity imaging, *Advances in Water Resources*, 52, 62-77, doi:10.1016/j.advwatres.2012.08.005.

- Jasim, A., F. F. Whitaker, and A. C. Rust (2015), Impact of channelized flow on temperature distribution and fluid flow in restless calderas: Insight from Campi Flegrei caldera, Italy, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, *303*, 157-174, doi:10.1016/j.jvolgeores.2015.07.029.
- Jaupart, C., S. Labrosse, and J.-C. Mareschal (2007), Temperatures, Heat and Energy in the Mantle of the Earth, in *Treatise on Geophysics, vol. 7: Mantle dynamics*, edited by S. Bercovici, pp. 223-270, Elsevier.
- Johnson, T., R. Versteeg, M. Rockhold, L. Slater, D. Ntarlagiannis, W. Greenwood, and J. Zachara (2012), Characterization of a contaminated wellfield using 3D electrical resistivity tomography implemented with geostatistical, discontinuous boundary, and known conductivity constraints, *Geophysics*, *77*(6), EN85-EN96, doi:10.1190/geo2012-0121.1.
- Johnson, T. C., R. J. Versteeg, A. Ward, F. D. Day-Lewis, and A. Revil (2010), Improved hydrogeophysical characterization and monitoring through parallel modeling and inversion of time-domain resistivity and induced-polarization, *Geophysics*, *75*(4), doi:10.1190/1.347551.
- Jolly, A. D., P. Jousset, J. J. Lyons, R. Carniel, N. Fournier, B. Fry, and C. Miller (2014), Seismo-acoustic evidence for an avalanche driven phreatic eruption through a beheaded hydrothermal system: An example from the 2012 Tongariro eruption, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, *286*, 331-347, doi:10.1016/j.jvolgeores.2014.04.007.
- Karaoulis, M., A. Revil, J. Zhang, and D. D. Werkema (2012), Time-lapse joint inversion of crosswell DC resistivity and seismic data: A numerical investigation, *Geophysics*, *77*(4), D141, doi:10.1190/geo2012-0011.1.
- Kedar, S., B. Sturtevant, and H. Kanamori (1996), The origin of harmonic tremor at Old Faithful geyser, *Nature*, *379*(6567), 708-711, doi:10.1038/379708a0.
- Kedar, S., H. Kanamori, and B. Sturtevant (1998), Bubble collapse as the source of tremor at Old Faithful Geyser, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, *103*(B10), 24283-24299, doi:10.1029/98JB01824.
- Keller, G. V. (1967), Electromagnetic Sounding Methods—Introduction and History, in *Electromagnetic Depth Soundings*, edited by L. L. Vanyan, L. Z. Bobrovnikov, V. M. Davidov, A. N. Kuznetsov, V. L. Loshenitzina, G. M. Morozova, A. I. Shtimmer and E. I. Terekhin, pp. 1-18, Springer US, Boston, MA.
- Keller, J. (1980), The Island of Vulcano, *Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia*, *36*, 369-414.
- Kieffer, S. W. (1984), Seismicity at Old Faithful Geyser: an isolated source of geothermal noise and possible analogue of volcanic seismicity, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, *22*(1-2), 59 - 95, doi:10.1016/0377-0273(84)90035-0.
- Kilburn, C. R. J., G. De Natale, and S. Carlino (2017), Progressive approach to eruption at Campi Flegrei caldera in southern Italy, *Nature Communications*, *8*, 15312, doi:10.1038/ncomms15312.
- Kling, G. W., M. A. Clark, G. N. Wagner, H. R. Compton, A. M. Humphrey, J. D. Devine, W. C. Evans, J. P. Lockwood, M. L. Tuttle, and E. J. Koenigsberg (1987), The 1986 Lake Nyos Gas Disaster in Cameroon, West Africa, *Science*, *236*(4798), 169-175, doi:10.1126/science.236.4798.16.
- Kramer, K., I. Leinonen, H. H. Bartelink, P. Berbigier, M. Borghetti, C. Bernhofer, E. Cienciala, A. J. Dolman, O. Froer, C. A. Gracia, A. Granier, T. Grünwald, P. Hari, W. Jans, S. Kellomäki, D. Loustau, F. Magnani, T. Markkanen, G. Matteucci, G. M. J. Mohren, E. Moors, A. Nissinen, H. Peltola, S. Sabaté, A. Sanchez, M. Sontag, R. Valentini, and T.

- Vesala (2002), Evaluation of six process-based forest growth models using eddy-covariance measurements of CO₂ and H₂O fluxes at six forest sites in Europe, *Global Change Biology*, 8(3), 213-230, doi:10.1046/j.1365-2486.2002.00471.x.
- Kucera, C. L., and D. R. Kirkham (1971), Soil Respiration Studies in Tallgrass Prairie in Missouri, *Ecology*, 52(5), 912-915, doi:10.2307/1936043.
- Kuwano, O., S. Yoshida, M. Nakatani, and M. Uyeshima (2015), Origin of transient self-potential signals associated with very long period seismic pulses observed during the 2000 activity of Miyakejima volcano, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 120(5), 3544-3565, doi:10.1002/2014JB011740.
- LaBrecque, D., and X. Yang (2001), Difference Inversion of ERT Data: a Fast Inversion Method for 3-D In Situ Monitoring, *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 6(2), 83-89, doi:10.4133/JEEG6.2.83.
- Lambert, J. H. (1760), *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett.
- Le Guern, F., H. Tazieff, and R. F. Pierret (1982), An example of health hazard: People killed by gas during a phreatic eruption: Diëng plateau (Java, Indonesia), February 20th 1979, *Bull Volcanol*, 45(2), 153-156, doi:10.1007/BF02600430.
- Legaz, A. (2009), *Imagerie et identification des signaux géophysiques distinctifs induits en surface par l'activité hydrothermale*, Ph.D. Thesis, 155 pp, Université de Savoie.
- Leroy, P., and A. Revil (2004), A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(2), 371-380, doi:10.1016/j.jcis.2003.08.007.
- Leroy, P., and A. Revil (2009), A mechanistic model for the spectral induced polarization of clay materials, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 114(B10), doi:10.1029/2008JB006114.
- Letort, J., P. Roux, J. Vandemeulebrouck, O. Coutant, E. Cros, M. Wathelet, C. Cardellini, and R. Avino (2012), High-resolution shallow seismic tomography of a hydrothermal area: application to the Solfatara, Pozzuoli, *Geophysical Journal International*, 189(3), 1725-1733, doi:10.1111/j.1365-246X.2012.05451.x.
- Lipman, P. W., and D. R. Mullineaux (1981), *The 1980 eruptions of Mount St. Helens, Washington*, 844 pp. pp., U.S. Geol. Surv. Prof. Pap, 1250.
- Lloyd, E. F. (1959), The hot springs and hydrothermal eruptions of Waiotapu, *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*(1-2), 141-176.
- Imbeaux, E. (1930), *Essai d'hydrogéologie*, Paris.
- Loke, M. H., and R. D. Barker (1995), Least-squares deconvolution of apparent resistivity pseudosections, *Geophysics*, 60(6), 1682-1690.
- Loke, M. H., and R. D. Barker (1996), Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method, *Geophysical Prospecting*, 44(1), 131-152, doi:10.1111/j.1365-2478.1996.tb00142.x.
- Loke, M. H. (2002), Rapid 3D resistivity and IP inversion using the least-squares method *Geoelectrical Imaging 2D & 3D*.
- Lowrie, W. (2007), *Fundamentals of Geophysics*, 2 ed., Cambridge University Press, Cambridge, doi:10.1017/CBO9780511807107.
- Luding, S., E. Clément, J. Rajchenbach, and J. Duran (1996), Simulations of pattern formation in vibrated granular media, *Europhys. Lett*, 36(4), 247, doi:10.1209/epl/i1996-00217-9.
- Lundegardh, H. (1927), Carbon dioxide evolution of soil and crop growth, *Soil Science*, 23(6).

- Lupi, M., E. H. Saenger, F. Fuchs, and S. A. Miller (2013), Lusi mud eruption triggered by geometric focusing of seismic waves, *Nature Geoscience*, 6(8), 642-646, doi:10.1038/ngeo1884.
- Lupi, M., F. Fuchs, and J. F. Pacheco (2014), Fault reactivation due to the M7.6 Nicoya earthquake at the Turrialba-Irazú volcanic complex, Costa Rica: Effects of dynamic stress triggering, *Geophys. Res. Lett.*, 41(12), 4142-4148, doi:10.1002/2014GL059942.
- Maineult, A. (2004), Application de la méthode du potentiel spontané à l'hydrogéologie: expérimentation sur modèle réduit d'aquifère, Ph.D. Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Malinverno, A. (2012), Evolution of the Tyrrhenian Sea-Calabrian Arc system ; The past and the present, *Societa Geologica Italiana*, 21, 11-15.
- Mallat, S. (2008), *A Wavelet Tour of Signal Processing, Third Edition: The Sparse Way*, 832 pp., Academic Press.
- Manga, M., I. Beresnev, E. E. Brodsky, J. E. Elkhoury, D. Elsworth, S. E. Ingebritsen, D. C. Mays, and C.-Y. Wang (2012), Changes in permeability caused by transient stresses: Field observations, experiments, and mechanisms, *Rev. Geophys.*, 50(2), RG2004, doi:10.1029/2011RG000382.
- Mares, R., H. R. Barnard, D. Mao, A. Revil, and K. Singha (2016), Examining diel patterns of soil and xylem moisture using electrical resistivity imaging, *Journal of Hydrology*, 536, 327-338, doi:10.1016/j.jhydrol.2016.03.003.
- Martel, E. A. (1921), *Nouveau traité des eaux souterraines*, Paris.
- Masson, D. G., T. P. Le Bas, I. Grevemeyer, and W. Weinrebe (2008), Flank collapse and large-scale landsliding in the Cape Verde Islands, off West Africa, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(7), doi:10.1029/2008GC001983.
- Matsusaka, S., M. Kobayakawa, M. Mizutani, M. Imran, and M. Yasuda (2013), Bubbling behavior of a fluidized bed of fine particles caused by vibration-induced air inflow, *Scientific Reports*, 3, 1190-1190, doi:10.1038/srep01190.
- Mayer, K., B. Scheu, C. Montanaro, T. I. Yilmaz, R. Isaia, D. Aßbichler, and D. B. Dingwell (2016), Hydrothermal alteration of surficial rocks at Solfatara (Campi Flegrei): Petrophysical properties and implications for phreatic eruption processes, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 320, 128-143, doi:10.1016/j.jvolgeores.2016.04.020.
- McNeill, J. D. (1980), Electromagnetic terrain conductivity measurement at low induction numbers *Rep.*, Geonics Limited.
- Melo, F., P. Ubanhovar, and H. Swinney (1994), Transition to parametric wave patterns in a vertically oscillated granular layer, *Phys. Rev. Lett.*, 72, 172, doi:10.1103/PhysRevLett.72.172.
- Milsch, H., L. H. Kristinsdóttir, E. Spangenberg, D. Bruhn, and Ó. G. Flóvenz (2010), Effect of the water–steam phase transition on the electrical conductivity of porous rocks, *Geothermics*, 39(1), 106-114, doi:10.1016/j.geothermics.2009.09.001.
- Montanaro, C., K. Mayer, R. Isaia, M. Gresse, B. Scheu, T. I. Yilmaz, J. Vandemeulebrouck, T. Ricci, and D. B. Dingwell (2017), Hydrothermal activity and subsoil complexity: implication for degassing processes at Solfatara crater, Campi Flegrei caldera, *Accepted in Bulletin of Volcanology*.
- Montgomery, D. R., and M. Manga (2003), Streamflow and Water Well Responses to Earthquakes, *Science*, 300(5628), 2047-2049, doi:10.1126/science.1082980.

- Mora, M. M., P. Lesage, B. Valette, G. E. Alvarado, C. Leandro, J.-P. Métaixian, and J. Dorel (2006), Shallow velocity structure and seismic site effects at Arenal volcano, Costa Rica, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 152(1), 121-139, doi:10.1016/j.jvolgeores.2005.09.013.
- Moretti, R., I. Arienzo, L. Civetta, G. Orsi, and P. Papale (2013), Multiple magma degassing sources at an explosive volcano, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 367, 95-104, doi:10.1016/j.epsl.2013.02.013.
- Morhange, C., M. Bourcier, J. Laborel, C. Giallanella, J. P. Goiran, L. Crimaco, and L. Vecchi (1999), New data on historical relative sea level movements in Pozzuoli, phlaegrean fields, Southern Italy, *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy*, 24(4), 349-354, doi:10.1016/S1464-1895(99)00040-X.
- Mori, T., T. Suzuki, J. i. Hirabayashi, K. Nogami, M. Ohwada, and S. Yoshikawa (2008), Depth estimation of fumarolic gas source deduced by fume pressure measurement, *Earth, Planets and Space*, 60(8), 889-893, doi:10.1186/BF03352842.
- Mormone, A., A. Tramelli, M. A. Di Vito, M. Piochi, C. Troise, and G. De Natale (2011), Secondary hydrothermal minerals in buried rocks at the Campi Flegrei caldera, Italy: a possible tool to understand the rock-physics and to assess the state of the volcanic system, *Periodico di Mineralogia*, 80(3), doi:10.2451/2011PM0027.
- Nabighian, M. (1988), *Electromagnetic Methods in Applied Geophysics*, 531 pp., Society of Exploration Geophysicists, doi:doi:10.1190/1.9781560802631.
- Narasimhan, T. N., and P. A. Witherspoon (1976), An integrated finite difference method for analyzing fluid flow in porous media, *Water Resources Research*, 12(1), 57-64, doi:10.1029/WR012i001p00057.
- Naudet, V., A. Revil, J. Y. Bottero, and P. Bégassat (2003), Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater, *Geophys. Res. Lett.*, 30(21), 2091, doi:10.1029/2003GL018096.
- Naudet, V. (2004), Les méthodes de résistivité électrique et de potentiel spontané appliquées aux sites contaminés, Ph.D. Thesis, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille.
- Neri, A., A. Bevilacqua, T. Esposti Ongaro, R. Isaia, W. P. Aspinall, M. Bisson, F. Flandoli, P. J. Baxter, A. Bertagnini, E. Iannuzzi, S. Orsucci, M. Pistolesi, M. Rosi, and S. Vitale (2015), Quantifying volcanic hazard at Campi Flegrei caldera (Italy) with uncertainty assessment: 2. Pyroclastic density current invasion maps, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 120(4), 2330-2349, doi:10.1002/2014JB011776.
- Neznal, M., M. Matolin, I. Barnet, and J. Miksova (2004), The new method for assessing the radon risk of building sites, *Czech Geological Survey Special Papers*, 16.
- Nicholson, K. (1993), Gas Chemistry, in *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*, edited by K. Nicholson, pp. 87-115, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Norman, J. M., R. Garcia, and S. B. Verma (1992), Soil surface CO₂ fluxes and the carbon budget of a grassland, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 97(D17), 18845-18853, doi:10.1029/92JD01348.
- Notsu, K., K. Sugiyama, M. Hosoe, A. Uemura, Y. Shimoike, F. Tsunomori, H. Sumino, J. Yamamoto, T. Mori, and P. A. Hernández (2005), Diffuse CO₂ efflux from Iwojima volcano, Izu-Ogasawara arc, Japan, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 139(3-4), 147-161, doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.08.003.
- O'Sullivan, M. J., G. S. Bodvarsson, K. Pruess, and M. R. Blakeley (1985), Fluid and Heat Flow In Gas-Rich Geothermal Reservoirs, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 25(2), 215-226, doi:10.2118/12102-PA.

- Orsi, G., S. De Vita, and M. di Vito (1996), The restless, resurgent Campi Flegrei nested caldera (Italy): constraints on its evolution and configuration, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 74(3), 179-214, doi:10.1016/S0377-0273(96)00063-7.
- Orsi, G., M. Di Vito, and R. Isaia (2004), Volcanic hazard assessment at the restless Campi Flegrei caldera, *Bull. Volcanol.*, 66(6), 514-530, doi:10.1007/s00445-003-0336-4.
- Orsi, G., M. A. D. Vito, J. Selva, and W. Marzocchi (2009), Long-term forecast of eruption style and size at Campi Flegrei caldera (Italy), *Earth Planet. Sci. Lett.*, 287(1-2), 265-276, doi:10.1016/j.epsl.2009.08.013.
- Pallister, J., and S. R. McNutt (2015), Synthesis of Volcano Monitoring in *The Encyclopedia of Volcanoes (Second Edition)*, edited by H. Sigurdsson, pp. 1151-1171, Academic Press, Amsterdam.
- Parkinson, K. J. (1981), An Improved Method for Measuring Soil Respiration in the Field, *Journal of Applied Ecology*, 18(1), 221-228.
- Patanè, D., P. De Gori, C. Chiarabba, and A. Bonaccorso (2003), Magma Ascent and the Pressurization of Mount Etna's Volcanic System, *Science*, 299(5615), 2061, doi:10.1126/science.1080653.
- Peech, M. (1965), Hydrogen-ion activity, in *Methods of Soil Analysis*, edited by B. C. A. e. al., pp. 914-926, American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.
- Petiau, G. (2000), Second Generation of Lead-lead Chloride Electrodes for Geophysical Applications, *pure and applied geophysics*, 157(3), 357-382, doi:10.1007/s000240050004.
- Petrillo, Z., G. Chiodini, A. Mangiacapra, S. Caliro, P. Capuano, G. Russo, C. Cardellini, and R. Avino (2013), Defining a 3D physical model for the hydrothermal circulation at Campi Flegrei caldera (Italy), *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 264(0), 172 - 182, doi:10.1016/j.jvolgeores.2013.08.008.
- Petrosino, S., N. Damiano, P. Cusano, M. A. Di Vito, S. de Vita, and E. Del Pezzo (2012), Subsurface structure of the Solfatara volcano (Campi Flegrei caldera, Italy) as deduced from joint seismic-noise array, volcanological and morphostructural analysis, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(7), doi:10.1029/2011GC004030.
- Pilz, M., S. Parolai, and H. Woith (2017), A 3-D algorithm based on the combined inversion of Rayleigh and Love waves for imaging and monitoring of shallow structures, *Geophysical Journal International*, 209(1), 152-166, doi:10.1093/gji/ggx005.
- Pinder, G. F., and W. G. Gray (2008), Flow Equations, in *Essentials of Multiphase Flow and Transport in Porous Media*, edited, pp. 83-164, John Wiley & Sons, Inc.
- Pingue, F., G. Berrino, P. Capuano, F. Obrizzo, G. D. Natale, T. Esposito, C. Serio, U. Tammaro, G. D. Luca, R. Scarpa, C. Troise, and G. Corrado (2000), Ground deformation and gravimetric monitoring at Somma-Vesuvius and in the Campanian volcanic area (Italy), *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy*, 25(9-11), 747 - 754, doi:10.1016/S1464-1895(00)00116-2.
- Pirajno, F. (2008), *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*, 1250 pp., Springer, Netherlands.
- Pirjola, R. (2005), Effects of space weather on high-latitude ground systems, *Advances in Space Research*, 36(12), 2231-2240, doi:10.1016/j.asr.2003.04.074.
- Poland, M. P., A. Miklius, A. Jeff Sutton, and C. R. Thornber (2012), A mantle-driven surge in magma supply to Kilauea Volcano during 2003-2007, *Nature Geosci.*, 5(4), 295-300, doi:10.1038/ngeo1426.

- Pozdnyakov, A. I. (2013), Bioelectric potentials in the soil-plant system, *Eurasian Soil Science*, 46(7), 742-750, doi:10.1134/S1064229313070089.
- Pritchett, J. W., M. H. Rice, and T. D. Riney (1981), Equation-of-state for Water-Carbon Dioxide Mixtures: Implications for Baca Reservoir, Report DOE/ET/27163-8, in *Systems, Science and Software*, edited, La Jolla, CA, USA.
- Pruess, K., R. C. Schroeder, and P. A. Witherspoon (1979), Description Of The Three-Dimensional Two-Phase Simulator SHAFT78 For Use In Geothermal Reservoir Studies, edited, Society of Petroleum Engineers.
- Pruess, K. (1988), SHAFT, MULKOM, TOUGH: A set of numerical simulators for multiphase fluid and heat flow, edited by L. B. N. Lab, CA, USA.
- Pruess, K., C. M. Oldenburg, and G. Moridis (1999), TOUGH2 user's guide, version 2.0, edited by B. Lawrence Berkeley Natl. Lab., CA, USA.
- Pulkkinen, A., and M. Engels (2005), The role of 3-D geomagnetic induction in the determination of the ionospheric currents from the ground geomagnetic data, *Ann. Geophys.*, 23(3), 909-917, doi:10.5194/angeo-23-909-2005.
- Rabaute, A., B. Yven, W. Chelini, and M. Zamora (2003), Subsurface geophysics of the Phlegrean Fields: New insights from downhole measurements, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 108(B3), 2171, doi:10.1029/2001JB001436.
- Ramalho, R. S., G. Winckler, J. Madeira, G. R. Helffrich, A. Hipólito, R. Quartau, K. Adena, and J. M. Schaefer (2015), Hazard potential of volcanic flank collapses raised by new megatsunami evidence, *Science Advances*, 1(9), doi:10.1126/sciadv.1500456.
- Reid, M. E., T. W. Sisson, and D. L. Brien (2001), Volcano collapse promoted by hydrothermal alteration and edifice shape, Mount Rainier, Washington, *Geology*, 29(9), 779-782, doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0779:VCPBHA>2.0.CO;2.
- Reid, M. E. (2004), Massive collapse of volcano edifices triggered by hydrothermal pressurization, *Geology*, 32(5), 373-376, doi:10.1130/G20300.1.
- Ren, Z., and J. Tang (2010), 3D direct current resistivity modeling with unstructured mesh by adaptive finite-element method, *Geophysics*, 75(1), H7-H17, doi:10.1190/1.3298690.
- Revil, A., M. Darot, and P. A. Pezard (1996), Influence of the electrical diffuse layer and microgeometry on the effective ionic diffusion coefficient in porous media, *Geophys. Res. Lett.*, 23(15), 1989-1992, doi:10.1029/96GL01809.
- Revil, A., and P. A. Pezard (1998), Streaming electrical potential anomaly along faults in geothermal areas, *Geophys. Res. Lett.*, 25(16), 3197-3200, doi:10.1029/98GL02384.
- Revil, A., P. A. Pezard, and P. W. J. Glover (1999), Streaming potential in porous media: 1. Theory of the zeta potential, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 104(B9), 20021-20031, doi:10.1029/1999JB900089.
- Revil, A., D. Hermitte, E. Spangenberg, and J. J. Cochemé (2002), Electrical properties of zeolitized volcanoclastic materials, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 107(B8), ECV 3-1-ECV 3-17, doi:10.1029/2001JB000599.
- Revil, A., A. Finizola, F. Sortino, and M. Ripepe (2004), Geophysical investigations at Stromboli volcano, Italy: implications for ground water flow and paroxysmal activity, *Geophysical Journal International*, 157(1), 426-440, doi:10.1111/j.1365-246X.2004.02181.x.
- Revil, A., A. Finizola, S. Piscitelli, E. Rizzo, T. Ricci, A. Crespy, B. Angeletti, M. Balasco, S. Barde Cabusson, L. Bennati, A. Bolève, S. Byrdina, N. Carzaniga, F. Di Gangi, J. Morin, A. Perrone, M. Rossi, E. Roulleau, and B. Suski (2008), Inner structure of La

- Fossa di Vulcano (Vulcano Island, southern Tyrrhenian Sea, Italy) revealed by high-resolution electric resistivity tomography coupled with self-potential, temperature, and CO₂ diffuse degassing measurements, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 113(B7), doi:10.1029/2007JB005394.
- Revil, A., and N. Florsch (2010), Determination of permeability from spectral induced polarization in granular media, *Geophysical Journal International*, 181(3), 1480-1498, doi:10.1111/j.1365-246X.2010.04573.x.
- Revil, A., T. C. Johnson, and A. Finizola (2010), Three-dimensional resistivity tomography of Vulcan's forge, Vulcano Island, southern Italy, *Geophys. Res. Lett.*, 37(15), doi:10.1029/2010GL043983.
- Revil, A., A. Finizola, T. Ricci, E. Delcher, A. Peltier, S. Barde-Cabusson, G. Avar, T. Bailly, L. Bennati, S. Byrdina, J. Colonge, F. Di Gangi, G. Douillet, M. Lupi, J. Letort, and E. Tsang Hin Sun (2011), Hydrogeology of Stromboli volcano, Aeolian Islands (Italy) from the interpretation of resistivity tomograms, self-potential, soil temperature and soil CO₂ concentration measurements, *Geophysical Journal International*, 186(3), 1078-1094, doi:10.1111/j.1365-246X.2011.05112.x.
- Revil, A. (2013), Effective conductivity and permittivity of unsaturated porous materials in the frequency range 1 mHz–1GHz, *Water Resources Research*, 49(1), 306-327, doi:10.1029/2012WR012700.
- Revil, A., and A. Jardani (2013), *The self-potential method: Theory and applications in environmental geosciences*, Cambridge University Press, doi:10.1017/CBO9781139094252.
- Revil, A., N. Florsch, and D. Mao (2015), Induced polarization response of porous media with metallic particles - Part 1: A theory for disseminated semiconductors, *GEOPHYSICS*, 80(5), D525-D538, doi:10.1190/geo2014-0577.1.
- Revil, A., M. L. Breton, Q. Niu, E. Wallin, E. Haskins, and D. M. Thomas (2017a), Induced polarization of volcanic rocks. 2. Influence of pore size and permeability, *Geophysical Journal International*, 208(2), 814-825, doi:10.1093/gji/ggw382.
- Revil, A., M. Le Breton, Q. Niu, E. Wallin, E. Haskins, and D. M. Thomas (2017b), Induced polarization of volcanic rocks . 1. Surface versus quadrature conductivity, *Geophysical Journal International*, 208(2), 826-844, doi:10.1093/gji/ggw444.
- Revil, A., M. Murugesu, M. Prasad, and M. Le Breton (2017c), Alteration of volcanic rocks: A new non-intrusive indicator based on induced polarization measurements, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 341, 351-362, doi:10.1016/j.jvolgeores.2017.06.016.
- Ricci, T., F. Barberi, M. S. Davis, R. Isaia, and R. Nave (2013), Volcanic risk perception in the Campi Flegrei area, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 254, 118-130, doi:10.1016/j.jvolgeores.2013.01.002.
- Rinaldi, A. (2014), TOUGH2Matlab, extracts data from TOUGH2 output file for visualization with Matlab, 18, <http://esd1.Lbl.Gov/research/projects/tough/licensing/free.Html#tough2matlab>.
- Rinaldi, A. P., M. Todesco, and M. Bonafede (2010), Hydrothermal instability and ground displacement at the Campi Flegrei caldera, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 178(3), 155-161, doi:10.1016/j.pepi.2009.09.005.
- Rinaldi, A. P., M. Todesco, J. Vandemeulebrouck, A. Revil, and M. Bonafede (2011), Electrical conductivity, ground displacement, gravity changes, and gas flow at Solfatara crater (Campi Flegrei caldera, Italy): Results from numerical modeling, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 207(3–4), 93 - 105, doi:10.1016/j.jvolgeores.2011.07.008.

- Rinaldi, A. P., J. Rutqvist, S. Finsterle, and H.-H. Liu (2016), Inverse modeling of ground surface uplift and pressure with iTOUGH-PEST and TOUGH-FLAC: The case of CO₂ injection at In Salah, Algeria, *Computers & Geosciences*, doi:10.1016/j.cageo.2016.10.009.
- Roberts, J. J., E. Carlberg, and W. Lin (1998), Electrical properties of tuff from the ESF as a function of water saturation and temperature *Lawrence Livermore National Laboratory*, 18 pp.
- Roberts, J. J., A. G. Duba, B. P. Bonner, and P. W. Kasameyer (2001), The effects of capillarity on electrical resistivity during boiling in metashale from scientific corehole SB-15-D, The Geysers, California, USA, *Geothermics*, 30(2–3), 235 - 254, doi:10.1016/S0375-6505(00)00052-3.
- Roeloffs, E. (1996), Poroelastic Techniques in the Study of Earthquake-Related Hydrologic Phenomena, in *Advances in Geophysics*, edited by D. Renata and S. Barry, pp. 135-195, Elsevier.
- Rojstaczer, S., S. Wolf, and R. Michel (1995), Permeability enhancement in the shallow crust as a cause of earthquake-induced hydrological changes, *Nature*, 373(6511), 237-239, doi:10.1038/373237a0.
- Rosas-Carbajal, M., J.-C. Komorowski, F. Nicollin, and D. Gibert (2016), Volcano electrical tomography unveils edifice collapse hazard linked to hydrothermal system structure and dynamics, *Scientific Reports*, 6, 29899, doi:10.1038/srep29899.
- Rosi, M., A. Sbrana, and C. Principe (1983), The phlegraean fields: Structural evolution, volcanic history and eruptive mechanisms, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 17(1–4), 273-288, doi:10.1016/0377-0273(83)90072-0.
- Rosi, M., and A. Sbrana (1987), The Phlegrean Fields, *Quaderni della ricerca scientifica*, 114, 60-79.
- Rosi, M., L. Vezzoli, P. Aleotti, and M. Censi (1996), Interaction between caldera collapse and eruptive dynamics during the Campanian Ignimbrite eruption, Phlegraean Fields, Italy, *Bull. Volcanol.*, 57(7), 541-554, doi:10.1007/BF00304438.
- Rust, W. M. (1938), A historical review of electrical prospecting methods, *Geophysics*, 3(1), 1, doi:10.1190/1.1439461.
- Rutqvist, J., Y. S. Wu, C. F. Tsang, and G. Bodvarsson (2002), A modeling approach for analysis of coupled multiphase fluid flow, heat transfer, and deformation in fractured porous rock, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 39(4), 429-442, doi:10.1016/S1365-1609(02)00022-9.
- Saltelli, A., S. Tarantola, F. Campolongo, and M. Ratto (2002), Global Sensitivity Analysis for Importance Assessment, in *Sensitivity Analysis in Practice*, edited, pp. 31-61, John Wiley & Sons, Ltd.
- Saltelli, A., K. Chan, and E. M. Scott (2008), *Sensitivity Analysis*, 494 pp., John Wiley & Sons.
- Samouëlian, A., I. Cousin, A. Tabbagh, A. Bruand, and G. Richard (2005), Electrical resistivity survey in soil science: a review, *Soil and Tillage Research*, 83(2), 173 - 193, doi:10.1016/j.still.2004.10.004.
- Scandone, P. (1979), Origine of the Tyrrhenian Sea and Calabrian Arc, *Bolletino della Societa Geologica Italiana*, 98, 27-34.
- Scandone, R., F. Bellucci, L. Lirer, and G. Rolandi (1991), The structure of the Campanian Plain and the activity of the Neapolitan volcanoes (Italy), *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 48(1–2), 1 - 31, doi:10.1016/0377-0273(91)90030-4.

- Scandone, R., J. D'Amato, and L. Giacomelli (2010), The relevance of the 1198 eruption of Solfatara in the Phlegraean Fields (Campi Flegrei) as revealed by medieval manuscripts and historical sources, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 189(1–2), 202 - 206, doi:10.1016/j.jvolgeores.2009.09.012.
- Schlumberger, C. (1920), Etude Sur la Prospection Electrique du Sous-Sol, Paris.
- Schofield, R. K., and A. W. Taylor (1955), The measurement of soil, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19, 64–167.
- Scollar, I., A. Tabbagh, A. Hesse, and I. Herzog (1990), *Archaeological Prospecting and Remote Sensing*, 696 pp., Cambridge University Press, Cambridge.
- Segerer, A., T. A. Langworthy, and K. O. Stetter (1988), *Thermoplasma acidophilum* and *Thermoplasma volcanium* sp. nov. from Solfatara Fields, *Systematic and Applied Microbiology*, 10(2), 161-171, doi:10.1016/S0723-2020(88)80031-6.
- Serra, M., G. Festa, P. Roux, M. Gresse, J. Vandemeulebrouck, and A. Zollo (2016), A strongly heterogeneous hydrothermal area imaged by surface waves: the case of Solfatara, Campi Flegrei, Italy, *Geophysical Journal International*, doi:10.1093/gji/ggw119.
- Shevnin, V., O. Delgado Rodriguez, A. Mousatov, D. Flores Hernandez, H. Zegarra Martinez, and A. Ryjov (2006), Estimation of soil petrophysical parameters from resistivity data: Application to oil-contaminated site characterization, *Geofisica International*, 45, 179 - 193.
- Si, H. (2015), TetGen, a Delaunay-Based Quality Tetrahedral Mesh Generator, *ACM Trans. Math. Softw.*, 41(2), 1-36, doi:10.1145/2629697.
- Siderius, M., H. Song, P. Gerstoft, W. S. Hodgkiss, P. Hursky, and C. Harrison (2010), Adaptive passive fathometer processing, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 127(4), 2193-2200, doi:10.1121/1.3303985.
- Siebert, L., H. Glicken, and T. Ui (1987), Volcanic hazards from Bezymianny- and Bandai-type eruptions, *Bull. Volcanol.*, 49(1), 435-459, doi:10.1007/BF01046635.
- Sigmundsson, F., S. Hreinsdottir, A. Hooper, T. Arnadottir, R. Pedersen, M. J. Roberts, N. Oskarsson, A. Auriac, J. Decriem, P. Einarsson, H. Geirsson, M. Hensch, B. G. Ofeigsson, E. Sturkell, H. Sveinbjornsson, and K. L. Feigl (2010), Intrusion triggering of the 2010 Eyjafjallajökull explosive eruption, *Nature*, 468(7322), 426-430, doi:10.1038/nature09558.
- Signore, F. (1930), Sur la variation d'activite du volcan de Boue (fangaia) de la Solfatare de Pouzzoles (Naples) par suite du grand tremblement de terre de l'Irpinia, 23 Juillet 1930, *Bulletin volcanologique*, 6(1), 49-52, doi:10.1007/BF03022088.
- Sillitoe, R. H., and J. W. Hedenquist Linkages between volcanotectonic setting, ore-fluid compositions and epithermal precious metal deposits, *Soc. Econ. Geol.* 2003, 315-343.
- Simkin, T., and L. Siebert (1999), Appendix 2: Catalog of Historically Active Volcanoes on Earth, in *The Encyclopedia of Volcanoes*, edited, pp. 1365-1383, Academic Press.
- Simkin, T., L. Siebert, and R. Blong (2001), Volcano Fatalities - Lessons from the Historical Record, *Science*, 291(5502), 255, doi:10.1126/science.291.5502.255.
- Sissons, B. A., and R. R. Dibble (1981), A seismic refraction experiment southeast of Ruapehu volcano, *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 24(1), 31-38, doi:10.1080/00288306.1981.10422696.
- Small, C., and T. Naumann (2001), The global distribution of human population and recent volcanism, *Global Environmental Change Part B: Environmental Hazards*, 3(3), 93-109, doi:10.3763/ehaz.2001.0309.

- Smith, T. A., and R. McKibbin, 1999. . (1999), An investigation of boiling processes in hydrothermal eruptions, *Proc. 21st N. Z. Geotherm. Workshop*, 229–236.
- Smith, V. C., R. Isaia, and N. J. G. Pearce (2011), Tephrostratigraphy and glass compositions of post-15 kyr Campi Flegrei eruptions: implications for eruption history and chronostratigraphic markers, *Quaternary Science Reviews*, 30(25–26), 3638–3660, doi:10.1016/j.quascirev.2011.07.012.
- Stimac, J., F. Goff, and C. J. Goff (2015), Chapter 46 - Intrusion-Related Geothermal Systems A2 - Sigurdsson, Haraldur, in *The Encyclopedia of Volcanoes (Second Edition)*, edited, pp. 799–822, Academic Press, Amsterdam.
- Stummer, P., H. Maurer, and A. Green (2004), Experimental design: Electrical resistivity data sets that provide optimum subsurface information, *Geophysics*, 69(1), 120–139, doi:10.1190/1.1649381.
- Tarantola, A. (2005), *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation*, doi:10.1137/1.9780898717921.
- Tassi, F., B. Nisi, C. Cardellini, F. Capecchiacci, M. Donnini, O. Vaselli, R. Avino, and G. Chiodini (2013a), Diffuse soil emission of hydrothermal gases (CO₂, CH₄, and C₆H₆) at Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy), *Applied Geochemistry*, 35, 142–153, doi:10.1016/j.apgeochem.2013.03.020.
- Tassi, F., O. Vaselli, C. B. Papazachos, L. Giannini, G. Chiodini, G. E. Vougioukalakis, E. Karagianni, D. Vamvakaris, and D. Panagiotopoulos (2013b), Geochemical and isotopic changes in the fumarolic and submerged gas discharges during the 2011–2012 unrest at Santorini caldera (Greece), *Bull. Volcanol.*, 75(4), 711, doi:10.1007/s00445-013-0711-8.
- Telford, W. M., L. P. Geldart, and R. E. Sheriff (1990), *Applied Geophysics*, 2 ed., Cambridge University Press, Cambridge, doi:10.1017/CBO9781139167932.
- Thien, B. M. J., G. Kosakowski, and D. A. Kulik (2015), Differential alteration of basaltic lava flows and hyaloclastites in Icelandic hydrothermal systems, *Geothermal Energy*, 3(1), 11, doi:10.1186/s40517-015-0031-7.
- Thode, A. M., G. L. D'Spain, and W. A. Kuperman (2000), Matched-field processing, geoacoustic inversion, and source signature recovery of blue whale vocalizations, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 107(3), 1286–1300, doi:10.1121/1.428417.
- Thomas, G. W. (1982), Exchangeable cations, in *Methods of Soil Analysis, 2nd edition*, edited by P. A. L. e. al., pp. 159–166., American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.
- Timm, F., and P. Möller (2001), The relation between electric and redox potential: evidence from laboratory and field measurements, *Journal of Geochemical Exploration*, 72(2), 115–128, doi:10.1016/S0375-6742(01)00157-1.
- Todesco, M., G. Chiodini, and G. Macedonio (2003), Monitoring and modelling hydrothermal fluid emission at La Solfatara (Phlegrean Fields, Italy). An interdisciplinary approach to the study of diffuse degassing, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 125(1–2), 57 - 79, doi:10.1016/S0377-0273(03)00089-1.
- Todesco, M., J. Rutqvist, G. Chiodini, K. Pruess, and C. M. Oldenburg (2004), Modeling of recent volcanic episodes at Phlegrean Fields (Italy): geochemical variations and ground deformation, *Geothermics*, 33(4), 531 - 547, doi:10.1016/j.geothermics.2003.08.014.
- Todesco, M., A. P. Rinaldi, and M. Bonafede (2010), Modeling of unrest signals in heterogeneous hydrothermal systems, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 115(B09213), doi:10.1029/2010JB007474.

- Toksoz, M. N., C. H. Cheng, and A. Timur (1976), Velocities of seismic waves in porous rocks, *Geophysics*, 41(4), 621, doi:10.1190/1.1440639.
- Tolstoy, I., and C. S. Clay (1966), *Ocean Acoustics: Theory and Experiment in Underwater Sound*, Mac Graw-Hill, New York.
- Tranfaglia, G. a. E., E. and Porfido, S. and Pece, R (2011), The 23 July 1930 earthquake (Ms=6.7) in the Southern Apennines (Italy): geological and hydrological effects *Bollettino Geofisico*, XXXIV(1-4), 63-86.
- Troiano, A., M. G. D. Giuseppe, D. Patella, C. Troise, and G. D. Natale (2014), Electromagnetic outline of the Solfatara–Pisciarelli hydrothermal system, Campi Flegrei (Southern Italy), *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 277(0), 9 - 21, doi:10.1016/j.jvolgeores.2014.03.005.
- Ussher, G., C. Harvey, R. Johnstone, and E. Anderson (2000), Understanding the resistivities observed in geothermal systems, in *World geothermal congress proceedings* edited, pp. 1915–1920, Kyusyu-Tohoku, Japan.
- Vachiratienchai, C., S. Boonchaisuk, and W. Siripunvaraporn (2010), A hybrid finite difference–finite element method to incorporate topography for 2D direct current (DC) resistivity modeling, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 183(3), 426-434, doi:10.1016/j.pepi.2010.09.008.
- Valentino, G. M., G. Cortecchi, E. Franco, and D. Stanzione (1999), Chemical and isotopic compositions of minerals and waters from the Campi Flegrei volcanic system, Naples, Italy, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 91(2–4), 329 - 344, doi:10.1016/S0377-0273(99)00042-6.
- Vandemeulebrouck, J., P. Roux, P. Gouédard, A. Legaz, A. Revil, A. W. Hurst, A. Bolève, and A. Jardani (2010), Application of acoustic noise and self-potential localization techniques to a buried hydrothermal vent (Waimangu Old Geyser site, New Zealand), *Geophysical Journal International*, 180(2), 883-890, doi:10.1111/j.1365-246X.2009.04454.x.
- Vandemeulebrouck, J., P. Roux, and E. Cros (2013), The plumbing of Old Faithful Geyser revealed by hydrothermal tremor, *Geophys. Res. Lett.*, 40(10), 1989-1993, doi:10.1002/grl.50422.
- Vanorio, T., M. Prasad, D. Patella, and A. Nur (2002), Ultrasonic velocity measurements in volcanic rocks: correlation with microtexture, *Geophysical Journal International*, 149(1), 22-36, doi:10.1046/j.0956-540x.2001.01580.x.
- Vanorio, T., and W. Kanitpanyacharoen (2015), Rock physics of fibrous rocks akin to Roman concrete explains uplifts at Campi Flegrei Caldera, *Science*, 349(6248), 617, doi:10.1126/science.aab1292.
- Vilardo, G., R. Isaia, G. Ventura, P. D. Martino, and C. Terranova (2010), InSAR Permanent Scatterer analysis reveals fault re-activation during inflation and deflation episodes at Campi Flegrei caldera, *Remote Sensing of Environment*, 114(10), 2373 - 2383, doi:10.1016/j.rse.2010.05.014.
- Villasante-Marcos, V., A. Finizola, R. Abella, S. Barde-Cabusson, M. J. Blanco, B. Brenes, V. Cabrera, B. Casas, P. D. Agustín, F. D. Gangi, I. Domínguez, O. García, A. Gomis, J. Guzmán, I. Iribarren, G. Levieux, C. López, N. Luengo-Oroz, I. Martín, M. Moreno, S. Meletlidis, J. Morin, D. Moure, J. Pereda, T. Ricci, E. Romero, C. Schütze, B. Suski-Ricci, P. Torres, and P. Trigo (2014), Hydrothermal system of Central Tenerife Volcanic Complex, Canary Islands (Spain), inferred from self-potential measurements, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 272(0), 59 - 77, doi:10.1016/j.jvolgeores.2013.12.007.

- Vito, M. A. D., R. Isaia, G. Orsi, J. Southon, S. de Vita, M. D'Antonio, L. Pappalardo, and M. Piochi (1999), Volcanism and deformation since 12,000 years at the Campi Flegrei caldera (Italy), *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 91(2-4), 221 - 246, doi:10.1016/S0377-0273(99)00037-2.
- Viveiros, F., T. Ferreira, C. Silva, and J. L. Gaspar (2009), Meteorological factors controlling soil gases and indoor CO₂ concentration: a permanent risk in degassing areas, *Science of the Total Environment*, 407(4), 1362-1372, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.10.009.
- Viveiros, F., C. Cardellini, T. Ferreira, S. Caliro, G. Chiodini, and C. Silva (2010), Soil CO₂ emissions at Furnas volcano, São Miguel Island, Azores archipelago: Volcano monitoring perspectives, geomorphologic studies, and land use planning application, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 115(B12), doi:10.1029/2010JB007555.
- Wakita, H., Y. Nakamura, and Y. Sano (1988), Short-term and intermediate-term geochemical precursors, *pure and applied geophysics*, 126(2), 267-278, doi:10.1007/BF00878999.
- Wang, D. W., Y. C. Chou, and T. M. Hong (1996), Possible origin of convection flow in granular systems, *Europhys. Lett.*, 35(5), 333, doi:10.1209/epl/i1996-00115-8.
- Wathelet, M., D. Jongmans, and M. Ohrnberger (2004), Surface-wave inversion using a direct search algorithm and its application to ambient vibration measurements, *Near Surf. Geophys.*, 2, 211-221, doi:10.3997/1873-0604.2004018.
- Wathelet, M. (2008), An improved neighborhood algorithm: Parameter conditions and dynamic scaling, *Geophys. Res. Lett.*, 35(9), L09301, doi:10.1029/2008GL033256.
- Waxman, M. H., and L. J. M. Smits (1968), Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 8(2), 107-122, doi:10.2118/1863-A.
- Weinlich, F. H., E. Faber, A. Boušková, J. Horálek, M. Teschner, and J. Poggenburg (2006), Seismically induced variations in Mariánské Lázně fault gas composition in the NW Bohemian swarm quake region, Czech Republic - A continuous gas monitoring, *Tectonophysics*, 421(1-2), 89-110, doi:10.1016/j.tecto.2006.04.012.
- Werner, C., J. C. Wyngaard, and S. L. Brantley (2000), Eddy-correlation measurement of hydrothermal gases, *Geophys. Res. Lett.*, 27(18), 2925-2928, doi:10.1029/2000GL011765.
- Werner, C., G. Chiodini, D. Voigt, S. Caliro, R. Avino, M. Russo, T. Brombach, J. Wyngaard, and S. Brantley (2003), Monitoring volcanic hazard using eddy covariance at Solfatara volcano, Naples, Italy, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 210(3), 561-577, doi:10.1016/S0012-821X(03)00127-4.
- Werner, C., W. C. Evans, P. J. Kelly, R. McGimsey, M. Pfeffer, M. Doukas, and C. Neal (2012), Deep magmatic degassing versus scrubbing: Elevated CO₂ emissions and C/S in the lead-up to the 2009 eruption of Redoubt Volcano, Alaska, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(3), doi:10.1029/2011GC003794.
- Werner, C., P. J. Kelly, M. Doukas, T. Lopez, M. Pfeffer, R. McGimsey, and C. Neal (2013), Degassing of CO₂, SO₂, and H₂S associated with the 2009 eruption of Redoubt Volcano, Alaska, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 259(0), 270-284, doi:10.1016/j.jvolgeores.2012.04.012.
- White, D. E., L. J. P. Muffler, and A. H. Truesdell (1971), Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems, *Economic Geology*, 66(1), 75-97, doi:10.2113/gsecongeo.66.1.75.
- White, J. D. L., and P. S. Ross (2011), Maar-diatreme volcanoes: A review, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 201(1), 1-29, doi:10.1016/j.jvolgeores.2011.01.010.

- Wilkinson, P. B., S. Uhlemann, P. I. Meldrum, J. E. Chambers, S. Carrière, L. S. Oxby, and M. H. Loke (2015), Adaptive time-lapse optimized survey design for electrical resistivity tomography monitoring, *Geophysical Journal International*, 203(1), 755-766, doi:10.1093/gji/ggv329.
- Witham, C. S. (2005), Volcanic disasters and incidents: A new database, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 148(3), 191-233, doi:10.1016/j.jvolgeores.2005.04.017.
- Wohletz, K. (1986), Explosive magma-water interactions: Thermodynamics, explosion mechanisms, and field studies, *Bull. Volcanol.*, 48(5), 245-264, doi:10.1007/BF01081754.
- Wooding, R. A. (1957), Steady state free thermal convection of liquid in a saturated permeable medium, *Journal of Fluid Mechanics*, 2(3), 273-285, doi:10.1017/S0022112057000129.
- Xu, T., E. Sonnenthal, N. Spycher, K. Pruess, G. Brimhall, and J. Apps (2001), Modeling Multiphase Non-Isothermal Fluid Flow and Reactive Geochemical Transport in Variably Saturated Fractured Rocks: 2. Applications to Supergene Copper Enrichment and Hydrothermal Flows, *American Journal of Science*, 301(1), 34-59, doi:10.2475/ajs.301.1.34
- Yamaoka, K., N. Geshi, T. Hashimoto, S. E. Ingebritsen, and T. Oikawa (2016), Special issue "The phreatic eruption of Mt. Ontake volcano in 2014", *Earth, Planets and Space*, 68(1), 175, doi:10.1186/s40623-016-0548-4.
- Yoshitake, S., A. Sasaki, M. Uchida, Y. Funatsu, and T. Nakatsubo (2007), Carbon and nitrogen limitation to microbial respiration and biomass in an acidic solfatara field, *European Journal of Soil Biology*, 43(1), 1-13, doi:10.1016/j.ejsobi.2006.01.003.
- Zablocki, C. J. (1976), Mapping thermal anomalies on an active volcano by the selfpotential method, Kilauea, Hawaii, *Proceedings, 2nd UN Symposium of the development and use of geothermal resources San Francisco California*, 1299-1309.
- Zhou, J., A. Revil, M. Karaoulis, D. Hale, J. Doetsch, and S. Cuttler (2014), Image-guided inversion of electrical resistivity data, *Geophysical Journal International*, 197(1), 292-309, doi:10.1093/gji/ggu001.
- Zimbelman, D. R., R. O. Rye, and G. N. Breit (2005), Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes, *Chemical Geology*, 215(1-4), 37-60, doi:10.1016/j.chemgeo.2004.06.056.
- Zlotnicki, J., G. Boudon, J. P. Viodé, J. F. Delarue, A. Mille, and F. Bruère (1998), Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 84(1-2), 73 - 91, doi:10.1016/S0377-0273(98)00030-4.
- Zlotnicki, J., Y. Sasai, P. Yvetot, Y. Nishida, M. Uyeshima, F. Fauquet, H. Utada, Y. Takahashi, and G. Donnadieu (2003), Resistivity and self-potential changes associated with volcanic activity: The July 8, 2000 Miyake-jima eruption (Japan), *Earth Planet. Sci. Lett.*, 205(3-4), 139 - 154, doi:10.1016/S0012-821X(02)01025-7.
- Zohdy, A. A. R., L. A. Anderson, and L. J. P. Muffler (1973), Resistivity, self-potential, and induced-polarization surveys of a vapor-dominated geothermal system, *Geophysics*, 38(6), 1130-1144, doi:10.1190/1.1440400.
- Zollo, A., N. Maercklin, M. Vassallo, D. Dello Iacono, J. Virieux, and P. Gasparini (2008), Seismic reflections reveal a massive melt layer feeding Campi Flegrei caldera, *Geophys. Res. Lett.*, 35(12), doi:10.1029/2008GL034242.

- Zuccaro, G., M. F. Leone, D. D. Cogliano, and A. Sgroi (2013), Economic impact of explosive volcanic eruptions: A simulation-based assessment model applied to Campania region volcanoes, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 266(0), 1 - 15, doi:10.1016/j.jvolgeores.2013.09.002.
- Zyvoloski, G. A., apos, and M. J. Sullivan (1980), Simulation of a Gas-Dominated, Two-Phase Geothermal Reservoir, doi:10.2118/8017-PA.
- Zyvoloski, G. A., A. Dash, Z. V. , and S. Kelkar (1988), FEHM: Finite element heat and mass transfer code, edited by N. L. Los Alamos, Los Alamos, USA.