Le radon et ses descendants dans les panaches de gaz volcanique : développements instrumentaux, métrologie et apports à la compréhension des processus de dégazage magmatique

Luca Terray

▶ **To cite this version:**

Luca Terray. Le radon et ses descendants dans les panaches de gaz volcanique : développements instrumentaux, métrologie et apports à la compréhension des processus de dégazage magmatique. Volcanologie. Université Clermont Auvergne (UCA), 2021. Français. NNT : . tel-03394909v1

HAL Id: tel-03394909

https://theses.hal.science/tel-03394909v1

Submitted on 22 Oct 2021 (v1), last revised 25 Oct 2021 (v2)

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
Spécialité : Structure et évolution de la Terre et des autres planètes

Présentée par

M. Luca Terray
du Laboratoire Magmas et Volcans et du Laboratoire de Physique de Clermont

En vue d'obtenir le diplôme de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

Le radon et ses descendants dans les panaches de gaz volcanique : développements instrumentaux, métrologie et apports à la compréhension des processus de dégazage magmatique

Soutenue le 2 mars 2021 devant le jury composé de :

M. Nicolas Arbor, Rapporteur
M. David Pyle, Rapporteur
Mme. Maud Boyet, Examinatrice
Mme. Céline Monsanglant-Louvet, Examinatrice
M. Roberto Moretti, Examinateur
M. Dominique Pallin, Examinateur
M. Olgeir Sigmarsson, Directeur de thèse
M. Vincent Breton, Co-directeur de thèse
M. Pierre-Jean Gauthier, Co-encadrant de thèse

Résumé

Le radon (^{222}Rn), gaz noble formé dans la chaine de désintégration de l'uranium, est un traceur reconnu en volcanologie. Souvent mesuré dans les exhalaisons du sol afin de révéler la dynamique du dégazage diffus ou de détecter des modifications de propriété des différents milieux poreux constituant les édifices volcaniques, il a été peu étudié dans la perspective d'une meilleure compréhension des phénomènes magmatiques. S'il est reconnu que le radon est un élément fortement volatil dans les magmas, ce que nous confirmons à l'aide d'une modélisation théorique, son comportement lors du dégazage magmatique demeure très peu connu et étayé par des observations directes de systèmes naturels. Le radon joue pourtant un rôle de premier plan dans l'interprétation du déséquilibre radioactif de courte période dans les laves (systématique ^{226}Ra-^{210}Pb) et nous montrons qu'il en est de même pour les déséquilibres dans les gaz (systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po). Par conséquent, la caractérisation des émissions magmatiques de radon à la surface est une piste prometteuse afin de mieux contraindre la cinétique des processus de dégazage sous les volcans.

Dans cette optique, nous avons effectué plusieurs développements instrumentaux et métrologiques afin de mesurer le radon dans les panaches de gaz volcanique. Les niveaux moyens de radon dans l'air à 1 m du sol ont d'abord été mesurés au sommet de l'Etna (Sicile, Italie) par dosimétrie passive sur plusieurs mois et indiquent de fortes émissions volcaniques, tous mécanismes confondus (200 Bq m^{-3} en moyenne dans l'air libre). Un excès de radon significatif dans le panache du volcan (550 Bq m^{-3}) a été mis en évidence pendant la seconde partie de l'été 2018 mais n'a pas été observé au début de l'été ni un an plus tard, ce qui confirme l'existence d'un flux de radon magmatique en surface tout en suggérant une très forte variabilité en lien avec l'activité du volcan. Une station de mesure du radon par dosimétrie électronique a ensuite été conçue et installée temporairement dans le panache de l'Etna afin de suivre les concentrations de radon avec une résolution temporelle de quelques heures. Les premiers résultats obtenus ont validé la méthode et confirmé les niveaux moyens obtenus par dosimétrie passive, ce qui ouvre la voie à un monitoring en continu du radon dans le panache.

En parallèle, nous avons développé une approche de mesure ponctuelle du radon dans le panache via ses descendants de vie courte (^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi et ^{214}Po) piégés sur filtre. Pour ce faire nous avons conçu, réalisé, simulé numériquement et étalonné un spectromètre nucléaire α-β-γ de terrain (instrument RAVIOLI) permettant la mesure in-situ des filtres de panache prélevés au sommet des volcans. Une étude comparative a été menée dans le but de déterminer les filtres les plus adaptés au regard de différents critères (atténuation des particules α, efficacité de collecte, perte de charge, composition en éléments traces et robustesse) et a conclu à l'utilisation de membranes en PTFE. Dans ce cadre, nous avons développé et validé une méthode d'inversion capable de quantifier l'atténuation des particules α dans

le filtre à partir de la seule forme du spectre en énergie. Enfin, nous avons mis au point une méthode mathématique (fondée sur la théorie des problèmes inverses linéaires) permettant d'obtenir le résultat de mesure final (activités volumiques des descendants dans l'air) en prenant en compte de façon cohérente et unifiée tous les facteurs correctifs et toutes les sources d'incertitude.

Les premières mesures des descendants de vie courte de ^{222}Rn dans le panache de l'Etna en 2019 et 2020 ne permettent pas de mettre en évidence un excès d'activité par rapport à l'air atmosphérique local. Le niveau moyen au sommet de $0.7\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ et le facteur d'équilibre avec le radon de 6 % sont bien expliqués par le mélange d'un air troposphérique proche de l'équilibre radioactif avec un flux de radon volcanique émis par le sol et n'ayant pas eu le temps de reformer ses descendants. Nous établissons enfin, à partir de ces mesures, une limite de détection a posteriori de $1.5\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ pour l'excès magmatique de descendants de vie courte dans le panache. Bien que l'excès recherché n'ait pas pu être quantifié avec précision, cette borne supérieure s'avère suffisamment fine pour mieux contraindre les modèles de déséquilibre radioactif. L'estimation du temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage de l'Etna est ainsi revue à la baisse, ce qui suggère que seule une partie du système d'alimentation superficiel est concernée par le processus de dégazage.

Mots clés : radon, dégazage magmatique, déséquilibres ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po, dynamique du dégazage, dosimétrie passive, monitoring, descendants de vie courte du radon, instrumentation, filtration, atténuation α, méthodes inverses.

Remerciements

Nos parcours individuels sont souvent le fruit du hasard et des opportunités qu'il nous donne à saisir. Le mien n'échappe certainement pas à la règle et je voudrais tout d'abord remercier mes trois encadrants dont les rencontres providentielles ont forgé mon itinéraire scientifique. Je remercie tout d'abord **Pierre-Jean Gauthier** avec qui j'ai commencé à travailler dès 2015 et qui a accompagné avec beaucoup d'attention et de soin mes premiers pas de chercheur. Je remercie également **Vincent Breton** qui a accueilli et soutenu avec enthousiasme mon souhait d'effectuer une thèse au croisement d'un laboratoire de volcanologie et d'un laboratoire de physique nucléaire. Je remercie aussi **Olgeir Sigmarsson** qui a parrainé mes recherches doctorales avec intérêt et bienveillance. Je leur suis reconnaissant de m'avoir confié un sujet d'étude passionnant assorti d'une grande liberté, ainsi que d'avoir partagé leur curiosité et leur expérience.

Je voudrais aussi remercier trois personnes dont les rencontres, qui ont précédées mes études doctorales, ont été pour moi déterminantes. Ma gratitude va tout d'abord à **Pierre Briole** qui m'a initié à la volcanologie alors que j'étais étudiant à l'École Normale Supérieure et m'a transmis la passion de l'Etna, le goût de la mesure géophysique bien faite et sa vision humaniste de la science (sans oublier l'art «d'aller dire bonjour »). Je voudrais aussi remercier chaleureusement **Jean-Christophe Sabroux** qui m'a dévoilé avec beaucoup de générosité les attraits de la physique du radon et de ses descendants, ce qui a achevé de me convaincre qu'il y avait là un terrain d'étude particulièrement excitant. Enfin je voudrais exprimer ma grande sympathie à **Didier Miallier** qui m'a introduit auprès de Vincent Breton alors que je cherchais à définir un projet de thèse au carrefour de la volcanologie et de la physique nucléaire. Par la suite, nos discussions nombreuses au sujet des volcans d'Auvergne et de la radioactivité naturelle ont été très enrichissantes pour moi.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit et d'avoir suscité des discussions stimulantes au cours de la soutenance.

Je remercie également les très nombreuses personnes qui ont contribué au volet instrumental de ce travail. Mes premières pensées vont à **Alain Falvard** qui a accompagné avec beaucoup de bienveillance mes premiers pas dans le monde de la physique nucléaire instrumentale. La réalisation de l'instrument RAVIOLI, en un temps court compatible avec la durée de la thèse, est l'œuvre collective (par ordre d'entrée en scène) de **Roméo Bonnefoy**, **Gilles Magaud**, **Cyrille Achard** et **Magali Magne**, avec qui j'ai eu la chance et le plaisir de travailler. Je les remercie profondément pour leur disponibilité

et leur adaptabilité sans pareilles, ainsi que pour avoir très souvent satisfait ma curiosité quant à leur domaine d'expertise respectif, l'électronique ou la mécanique. Je remercie également **Richard Vandaële**, **Alexandre Claude**, **Etienne Bourdeau** et **Jerôme Fuchet**, dont la contribution au déploiement de balises de mesure du radon sur l'Etna a été plus qu'essentielle ! Je n'oublie pas **Laurent Royer** qui a coordonné ce déploiement du laboratoire jusqu'au terrain, et dont la rapidité d'analyse et d'adaptation, la persévérance, et l'enthousiasme nous ont permis de remporter ce pari technique et de vivre de grands moments sur l'Etna. Je voudrais aussi exprimer mes remerciements à tous les occupants du rez-de-chaussée du LPC pour les nombreux coups de main, les discussions et l'accueil chaleureux qui m'a toujours été réservé. Je remercie toutes les personnes du Pôle Technique du Laboratoire Magmas et Volcans qui m'ont aidé à un moment ou un autre, notamment **Krzysztof Suchorski**, **Mhammed Benbakkar** et **Sylvaine Jouhannel**, ainsi que les membres du Lamp et de l'OPGC avec qui j'ai eu la chance d'interagir, en particulier **David Picard**.

Je suis redevable à **Anne Barnoud** des nombreuses discussions que nous avons eues au sujet des problèmes d'inversion et des méthodes bayésiennes. Je suis également très reconnaissant à **Hélène Fonvieille**, **Lydia Maigne**, **Patrick Chardon** et **Thierry Pilleyre** des nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués. Merci aussi à **Frédéric Sarradin** et **Edouard Chardat** de la société Algade pour leur implication particulière dans nos projets techniques et l'intérêt porté à nos travaux.

Une partie essentielle de ma thèse s'est déroulée en Sicile. Je tiens à remercier mes collègues italiens de l'INGV de Catane, en particulier **Salvo Giammanco**, **Giuseppe Salerno**, **Tommaso Caltabiano** et **Alessandro La Spina** pour leur collaboration scientifique au long cours ainsi que le soutien apporté aux nombreuses campagnes de terrain. Ces dernières sont de véritables efforts collectifs et je suis très reconnaissant à toutes les personnes qui y ont participé : **Romain Lauzeral**, **Clarisse Mallet**, **Hermine Billard**, et **Jean-Luc Devidal**. Merci aussi à tous les **Guides de l'Etna**, pour leur aide en montagne et pour avoir partagé leur grande expérience et connaissance du volcan, et à **Dominique** et toute l'équipe de l'Esagonal dont la porte nous a toujours été grande ouverte. Enfin, j'envoie une tendre pensée à ma famille d'adoption sicilienne, **Sandro**, **Gabriella**, **Tony** e **Giovanni** : grazie mille per la vostra indimenticabile ospitalità !

Je ne remercierai jamais assez toutes les personnes qui, du côté administratif, ont œuvré à la réussite de nos projets et missions, en particulier **Isabelle Roche**, **Audrey Chazal** et **Gilles Schweiger** au LMV, et **Geraldine Fettahi** au LPC, que j'ai sollicités à de multiples reprises. Merci aussi à **Thierry Hamel** (LMV) et au service informatique du LPC pour leur disponibilité et leur efficacité à trouver un remède à tous les déboires informatiques.

J'adresse un immense remerciement à mes compagnons d'infortune, en thèse ou en post-doc, qui m'ont donné beaucoup d'énergie et de joie ces dernières années, avec une mention spéciale pour **Jean-Marie Prival** et **Baraa Qaddah** qui ont encensé l'atmosphère de notre bureau commun d'un parfum de sérénité et d'amitié, ainsi que **Claudine Israël** et **Paul Frossard** avec qui je partage les hauts et les bas de la vie

de jeune chercheur depuis plus de quatre ans. Merci à toutes et tous les autres pour les expériences que nous avons vécues ensemble ces dernières années !

Enfin, je tiens à remercier mes amis et ma famille, en particulier **Stéphanie Clément-Terray** et mon père **Laurent Terray** pour leur relecture du manuscrit et leur curiosité au sujet de mes recherches, ainsi que ma mère **Françoise Lavigne** qui m'a beaucoup soutenu au cours de cette thèse.

Table des matières

Résumé iii

Remerciements v

Table des matières ix

Introduction 1

1 Principes physiques et mathématiques pour l'étude de la radioactivité naturelle 7
1.1 La radioactivité . . . 8
1.1.1 Instabilité des noyaux . . . 8
1.1.2 Modes de désintégration . . . 9
1.1.2.1 Radioactivité α . . . 9
1.1.2.2 Radioactivité β^- . . . 10
1.1.2.3 Embranchements de modes . . . 11
1.1.3 Niveaux d'énergie, désexcitation des noyaux et radioactivité γ . . . 11
1.2 Lois chronologiques . . . 13
1.2.1 Loi de décroissance et activité . . . 13
1.2.2 Loi de probabilité exponentielle, loi de Poisson et statistique de comptage . . . 14
1.3 Chaines naturelles de désintégration . . . 15
1.3.1 Notion de chaine de désintégration . . . 15
1.3.2 Chaines de ^{238}U, ^{232}Th et ^{235}U . . . 16
1.3.3 Les isotopes du radon et leurs descendants . . . 16
1.3.4 Décroissance en chaine . . . 18
1.3.5 Équilibre *versus* déséquilibre radioactif . . . 19
1.3.6 Système fermé *versus* système ouvert . . . 21

2 Apports de l'étude du radon et de ses descendants à la compréhension des processus de dégazage magmatique et enjeux actuels 23
2.1 Le radon dans les gaz volcaniques . . . 24
2.1.1 De la découverte à la surveillance opérationnelle . . . 24
2.1.2 Quelle signature magmatique pour le radon dans les gaz fumerolliens et les gaz du sol ? . . . 26
2.2 Le déséquilibre ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po dans les panaches de gaz : une fenêtre directe sur les processus magmatiques . . . 31
2.2.1 Historique des années 1970 à nos jours . . . 31
2.2.2 Caractérisation de la radioactivité des panaches de gaz . . . 32
2.2.2.1 Enrichissements en ^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po dans les panaches . . . 35
2.2.2.2 Droites de mélange et déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb dans les panaches . . . 35
2.2.3 Du déséquilibre radioactif au réservoir magmatique . . . 38
2.2.3.1 Le modèle de Lambert *et al.* (1985) . . . 39

2.2.3.2 Applications du modèle de Lambert *et al.* (1985) à l'Etna 43
2.2.3.3 Le modèle de Gauthier *et al.* (2000a) 45
2.2.4 Volatilité des éléments Pb, Bi et Po lors du dégazage magmatique 48
2.2.4.1 Concept de coefficient d'émanation et première détermination 49
2.2.4.2 Coefficients de partage liquide-gaz 50
2.3 A New Model to Infer Magma Dynamics from Radioactive Disequilibria in Volcanic Plumes 51
2.3.1 Introduction 52
2.3.2 Short-Lived Radioactivity Measurements in Mount Etna Plume 53
2.3.2.1 Field Description and Sampling Techniques 53
2.3.2.2 Analytical Techniques 55
2.3.2.3 Analytical Results 55
2.3.3 Modelling of Radionuclide Degassing and ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po Radioactive Disequilibria in Volcanic Plumes 56
2.3.3.1 ^{222}Rn Enrichments in Volcanic Gases : Towards a New Degassing Model for Short-Lived Radionuclides 58
2.3.3.2 Radioactive Disequilibria in Gases at the Time of Exsolution 59
2.3.3.3 Gas Phase Transfer towards the Surface : Radioactive Decay within Gas Bubbles 60
2.3.3.4 Results and Discussion 61
2.3.4 Model Application 63
2.3.4.1 Estimation of Input Paramaters 63
2.3.4.2 Inversion of the Model 65
2.3.5 Conclusions 69
2.3.6 Appendices 70
2.3.6.1 Appendix 1 70
2.3.6.2 Appendix 2 70
2.4 Connaissances sur le dégazage magmatique du radon : observations et modèles 71
2.4.1 Le radon dans les gaz magmatiques de haute température 71
2.4.2 Recroissance du radon dans les produits éruptifs 72
2.4.3 Les descendants de vie courte du radon dans les panaches de gaz et de cendres 73
2.4.4 Déséquilibre ^{226}Ra-^{210}Pb dans les laves 74
2.4.5 Expériences de dégazage du radon 75
2.4.6 Quelques considérations physiques sur le dégazage du radon 76
2.4.6.1 Solubilité du radon dans les magmas 76
2.4.6.2 Dégazage hors équilibre 80
2.4.6.3 Diffusion du radon vers une bulle sphérique isolée 83
2.4.6.4 Transfert du radon en phase gazeuse par effet de recul 87
2.5 Conclusion 88

3 Variabilités spatiale et temporelle de l'activité du radon dans l'air exposé au dégazage volcanique : le cas de l'Etna. 91
3.1 Analyse basse fréquence du radon dans les gaz volcaniques par dosimétrie passive . . . 92
3.1.1 Introduction 92
3.1.2 Area of study 94
3.1.3 Methods 95
3.1.4 Results 98
3.1.4.1 Spatial distribution of radon anomalies 98
3.1.4.2 Temporal evolution of radon anomalies 102
3.1.5 Discussion 104
3.1.5.1 Radon enrichments in Mt. Etna gas plume 104
3.1.5.2 Spatial variability of radon activity and degassing pathways 105
3.1.5.3 Temporal variability of radon activities as a tool for volcano monitoring ? 106

3.1.5.4 Radiological effects and radon hazard assessment . . . 107
3.1.6 Conclusions . . . 108
3.1.7 Supplementary material . . . 109
3.1.8 Leçons de la réitération du réseau de mesures en 2019 . . . 111
3.2 Apport de l'analyse haute fréquence du radon dans les panaches de gaz : vers un monitoring du radon en temps réel . . . 114
3.2.1 Développement d'une instrumentation pour la dosimétrie du radon en temps réel dans l'air sur les volcans . . . 115
3.2.1.1 Définition du concept instrumental . . . 115
3.2.1.2 Caractéristiques et conditionnement de l'ÆR+ pour un déploiement sur volcan actif . . . 117
3.2.1.3 Déploiement d'un réseau de balises radon sur l'Etna . . . 120
3.2.2 Premiers résultats sur la variabilité temporelle de l'activité de ^{222}Rn au sommet de l'Etna . . . 121
3.3 Mesure ponctuelle ciblée de ^{222}Rn dans le panache de l'Etna . . . 126
3.3.1 Développement de la mesure directe par scintillation . . . 126
3.3.1.1 Prélèvement de l'échantillon de panache . . . 126
3.3.1.2 Pré-contamination de la fiole scintillante . . . 127
3.3.1.3 Mesure de l'activité de ^{222}Rn dans la fiole scintillante . . . 128
3.3.1.4 Correction des échanges diffusifs de radon . . . 128
3.3.1.5 Détermination du bruit de fond intrinsèque de la fiole scintillante . . . 131
3.3.1.6 Détermination de l'activité de radon et son incertitude . . . 133
3.3.2 Résultats préliminaires . . . 134
3.4 Avantages et inconvénients des différentes méthodes utilisées . . . 135

4 Développements instrumentaux pour la mesure des descendants du radon 137
4.1 Motivations et stratégie retenue . . . 137
4.2 Concept instrumental et principes physiques de détection . . . 139
4.2.1 Choix du concept instrumental . . . 139
4.2.2 Principes de fonctionnement des détecteurs utilisés . . . 143
4.2.2.1 Détection des particules α et des électrons β avec un détecteur semi-conducteur . . . 143
4.2.2.2 Détection des photons γ par scintillation solide . . . 145
4.3 L'instrument RAVIOLI . . . 147
4.3.1 Détecteurs et pré-amplificateurs . . . 148
4.3.2 Électronique de traitement du signal . . . 150
4.3.3 Intégration mécanique . . . 153
4.4 Étalonnage des détecteurs par mesure de sources et simulation numérique . . . 154
4.4.1 Objectifs et stratégie d'étalonnage . . . 154
4.4.2 Simulation numérique de l'instrument RAVIOLI . . . 156
4.4.2.1 Outil de simulation GATE . . . 156
4.4.2.2 Définition de RAVIOLI dans GATE . . . 158
4.4.2.3 Définition des *actors* et traitement de l'information associée . . . 159
4.4.2.4 Modèles physiques . . . 160
4.4.2.5 Source de particules et statistique de simulation . . . 160
4.4.3 Validation du modèle numérique . . . 160
4.4.3.1 Cas du détecteur α-β . . . 161
4.4.3.2 Cas du détecteur γ . . . 166
4.4.4 Conclusion . . . 169

5 Étude de la filtration des aérosols volcaniques 171
5.1 Introduction . . . 171
5.2 Étude spécifique de l'efficacité de filtration . . . 172

5.2.1 Distribution en taille de l'aérosol volcanique et des descendants du radon . . . 172
5.2.2 Physique de la filtration et efficacité de collecte . . . 173
5.2.2.1 Filtres à fibres vs. membranes filtrantes : que choisir pour collecter l'aérosol volcanique ? . . . 173
5.2.2.2 Mécanismes de filtration . . . 175
5.2.2.3 Efficacité des filtres utilisés au cours de cette thèse . . . 176
5.3 Enfouissement de l'aérosol volcanique dans les filtres et les membranes et conséquences sur la mesure des descendants du radon . . . 181
5.3.1 Introduction . . . 181
5.3.2 Experimental and numerical methods . . . 183
5.3.2.1 Filters . . . 183
5.3.2.2 Radioactive aerosols sampling . . . 183
5.3.2.3 Nuclear measurements . . . 184
5.3.2.4 Monte Carlo simulations . . . 184
5.3.3 Experimental and numerical results . . . 186
5.3.3.1 Experimental ^{214}Po spectra and attenuation . . . 186
5.3.3.2 Results of GATE simulations . . . 186
5.3.4 Determination of alpha attenuation from alpha spectrum . . . 188
5.3.4.1 Methodology . . . 188
5.3.4.2 Results . . . 192
5.3.5 Concluding remarks . . . 194
5.4 Synthèse et choix du filtre . . . 195

6 Mesure des descendants du radon dans les panaches 197
6.1 Introduction . . . 197
6.2 Protocole de prélèvement et d'acquisition sur le terrain . . . 201
6.2.1 Débit d'aspiration et ligne de prélèvement . . . 201
6.2.2 Durée de prélèvement . . . 202
6.2.3 Acquisitions avec l'instrument RAVIOLI . . . 204
6.3 Description mathématique du processus de mesure . . . 205
6.3.1 Équations décrivant la phase d'accumulation dans le filtre . . . 205
6.3.2 Équations décrivant la phase de décroissance en chaine . . . 207
6.3.3 Résolution analytique . . . 207
6.3.3.1 Système décrivant la décroissance en chaine . . . 207
6.3.3.2 Système décrivant l'accumulation dans le filtre . . . 208
6.3.4 Non stationnarité du flux de radioactivité . . . 209
6.3.5 Transformation des activités sur filtre en données instrumentales . . . 210
6.3.6 Variantes du problème direct . . . 212
6.3.6.1 Détermination des activités volumiques dans le panache . . . 212
6.3.6.2 Détermination conjointe des chaines du radon et du thoron . . . 213
6.4 Résolution du problème inverse linéaire . . . 213
6.4.1 Formulation générale . . . 214
6.4.2 Détermination de la matrice de covariance . . . 215
6.4.2.1 Détermination a posteriori . . . 215
6.4.2.2 Détermination a priori sous hypothèse Poissonienne . . . 216
6.4.3 Prise en compte des incertitudes liées à la modélisation . . . 217
6.4.4 Détermination des limites de détection . . . 218
6.5 Traitement des données . . . 220
6.5.1 Étalonnage en énergie et rendement du détecteur . . . 221
6.5.1.1 Étalonnage en énergie . . . 221
6.5.1.2 Étalonnage en rendement . . . 223
6.5.2 Détermination des activités sur filtre à la fin du prélèvement . . . 225
6.5.2.1 Définition du problème inverse . . . 225

6.5.2.2 Construction de la matrice prédictive . . . 228
6.5.2.3 Inversion . . . 228
6.5.3 Détermination des activités volumiques dans le panache . . . 230

7 Systématique ^{222}Rn-^{218}Po-^{214}Pb-^{214}Bi-^{214}Po-^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po dans le panache de l'Etna : premières interprétations et contraintes sur le dégazage magmatique 233
7.1 Introduction . . . 233
7.2 Activité volcanique de l'Etna en 2018-2020 et campagnes de mesure . . . 234
7.2.1 Activité de l'Etna . . . 234
7.2.2 Campagnes de mesure . . . 236
7.3 Résultats des campagnes de mesure . . . 239
7.4 Origine et signification des descendants de vie courte de ^{222}Rn dans le panache . . . 241
7.4.1 Niveaux d'activité et équilibre de la chaine ^{218}Po-^{214}Pb ^{214}Bi . . . 241
7.4.2 Contamination des panaches . . . 241
7.4.3 Des descendants au radon : considérations sur le facteur d'équilibre . . . 246
7.4.3.1 Déséquilibre entre le radon et ses descendants . . . 246
7.4.3.2 Interprétation du facteur d'équilibre . . . 248
7.4.4 Modèle de source . . . 249
7.4.4.1 Flux de radon volcanique dans un air troposphérique . . . 251
7.4.4.2 Sources volcaniques de radon . . . 251
7.5 Conséquence sur les modèles de dégazage . . . 252
7.5.1 Estimation maximale de l'excès de radon associé aux gaz magmatiques . . . 253
7.5.2 Vers une contrainte sur les modèles de dégazage . . . 255
7.5.3 Méthode d'inversion stochastique bayésienne . . . 256
7.5.4 Résultats . . . 258
7.5.5 Discussion . . . 261

Conclusion 267

A Considérations physiques sur le dégazage magmatique du radon 275
A.1 Détermination des coefficients constants intervenant dans le profil de diffusion du radon dans une cellule de dégazage . . . 275
A.2 Détermination des fractions de radon dégazé par diffusion . . . 277
A.3 Probabilité de recul dans une sphère creuse et facteur d'émanation correspondant . . . 277

B Article paru au journal *Sensors* (Terray *et al.* 2020a) 279

C Expressions littérales des matrices intervenant dans la résolution des équations de décroissance en chaine 297

D Éfficacité de collecte des mécanismes de filtration 299
D.0.1 Efficacité unitaire de collecte . . . 299
D.0.1.1 Efficacité unitaire de collecte par diffusion . . . 299
D.0.1.2 Efficacité unitaire de collecte par interception . . . 300
D.0.1.3 Efficacité unitaire de collecte par impaction inertielle . . . 301
D.0.2 Efficacité de collecte totale . . . 301

Bibliographie 303

Introduction

Les volcans sont des systèmes complexes dont la prévisibilité est encore fortement limitée, et ce malgré une connaissance avancée des mécanismes physico-chimiques élémentaires à l'œuvre dans les magmas et malgré la découverte de nombreux processus pouvant expliquer les phénomènes éruptifs dans leur diversité. Par conséquent, la compréhension et la levée des verrous responsables de cette situation est un objectif permanent de la recherche volcanologique, notamment motivé par l'anticipation des aléas volcaniques. Dans cette optique, un des enjeux majeurs concerne la détermination des échelles spatiotemporelles des processus magmatiques. En effet, si ces processus sont relativement bien identifiés (fusion, cristallisation, assimilation, mélange, dégazage) et décrits du point de vue de leurs conséquences physico-chimiques, leur localisation et leur cinétique sont mal contraintes. Or, la connaissance de ces échelles est indispensable pour prévoir l'évolution d'un système magmatique, et particulièrement la survenue d'une éruption.

La compréhension actuelle des systèmes magmatiques alimentant les volcans a remplacé la notion de chambre magmatique unique par le concept de mush (voir par exemple la revue de Putirka 2017). Dans ce paradigme, le système magmatique n'est plus constitué par un unique réservoir alimenté en profondeur et connecté à la surface par un conduit, mais plutôt par un réseau de réservoirs connectés verticalement et horizontalement, et composés majoritairement de cristaux entre lesquels circulent du liquide fondu, et une phase fluide composée d'éléments volatils. Dans ce cadre, les variations de rhéologie des systèmes magmatiques, et donc leur capacité à causer une éruption, dépendent principalement de la capacité à enrichir certaines zones en liquide fondu et en gaz et à permettre leur ascension vers la surface.

Si tous les processus magmatiques sont inter-dépendants (la formation d'une phase gazeuse pouvant par exemple être induite par la cristallisation), le dégazage s'avère néanmoins particulièrement déterminant quant au déclenchement final d'une éruption dans la mesure où il fournit au magma la flottabilité nécessaire pour atteindre la surface (voir par exemple la revue de Edmonds & Wallace 2017). De ce fait, le dégazage fait l'objet de nombreuses études et de nombreuses méthodes de surveillance sur les volcans actifs. La majeure partie des connaissances actuelles sur le dégazage provient en particulier d'études menées sur les volcans dits à conduit ouvert. Ces volcans, comme leur nom l'indique, présentent une connexion directe entre le système magmatique superficiel et l'atmosphère. Par conséquent, les gaz qui s'en échappent n'ont pas subi d'interaction avec une couche de roche ou un système hydrothermal et leur flux ainsi que leur composition sont directement interprétables en termes de processus magmatiques. De plus, ces systèmes volcaniques sont souvent caractérisés par des temps de repos courts (de quelques mois à quelques années) voire nuls, ce qui augure de la possibilité d'appréhender la totalité d'un cycle éruptif, ainsi que la dynamique des processus de dégazage, dans des temps raisonnables.

La compréhension du dégazage à conduit ouvert a notablement progressé au cours des dernières décennies, en particulier grâce à l'étude systématique des inclusions vitreuses piégées dans les cristaux des produits éruptifs. Il est ainsi acquis que les pressions d'exsolution varient significativement d'une espèce volatile à l'autre, le CO_2 pouvant former une phase gazeuse dès 400 MPa (16 km de profondeur) alors que l'eau, le soufre et les halogènes tels que le chlore ou le fluor présentent des pressions d'exsolution dans les magmas basaltiques généralement beaucoup plus faibles : typiquement de l'ordre de 100 MPa (4 km) pour l'eau, le soufre et le chlore et de 10 MPa pour le fluor (Spilliaert *et al.* 2006). Ceci a notamment pour conséquence l'existence de plusieurs phases gazeuses distinctes du point de vue chimique et situées à différentes profondeurs dans le système magmatique (i.e. Paonita *et al.* 2012). L'interaction et le mélange variable de ces phases semblent susceptibles d'expliquer la diversité des styles éruptifs observés sur les volcans basaltiques à conduit ouvert comme l'Etna (Moretti *et al.* 2017), pouvant aller d'une activité effusive à une activité particulièrement explosive (dégazage en système ouvert induisant la remontée de gaz profond - *gas fluxing*). Cependant, la mobilité verticale du gaz dans un système magmatique est loin d'être bien comprise, notamment à cause d'un manque de contraintes temporelles sur la remontée de la phase gazeuse qui pourraient être comparées aux contraintes de profondeur de formation.

Une question particulièrement importante consiste à déterminer à quel point la mobilité du gaz dépend de la mobilité des phases magmatiques plus denses (liquide, mush). La problématique de l'excès de soufre illustre bien les enjeux d'un tel questionnement. Cette problématique trouve son origine dans le constat que le cumul des volumes de magma dégazés en profondeur (déterminés à partir des flux de SO_2 mesurés en surface et de la composition magmatique enregistrée par les inclusions vitreuses) est nettement supérieur au volume cumulé de magma émis lors des éruptions (Andres *et al.* 1991; Allard 1997; Shinohara 2008). Le paradigme dominant des dernières décennies considère que les flux de gaz observés en surface proviennent du dégazage effectif de magma juvénile dans le système magmatique, y compris à des pressions aussi faibles que quelques 50 MPa. Cela implique que le magma dégazé n'est pas stocké mais constamment recyclé en profondeur et remplacé par un magma riche en gaz dissous, via un mécanisme de convection (Kazahaya *et al.* 2002; Beckett *et al.* 2014). Dans un tel schéma, la mobilité du gaz est fortement couplée à celle du magma et le déclenchement d'une éruption pourrait résulter de l'arrivée d'un magma riche en gaz dans la partie superficielle du système. Cependant, cette vision est critiquée à cause notamment de l'absence de signaux de déformation corroborant l'accumulation progressive de magma dégazé sous les volcans. Des modèles alternatifs ont été proposés impliquant la percolation au travers du système magmatique d'une importante phase fluide (Ferlito *et al.* 2014; Ferlito 2018), pouvant provenir par exemple de magmas mantelliques riches en eau (Perinelli *et al.* 2018). Dans ce cadre, la mobilité de la phase gazeuse est largement indépendante de celle du magma et une déstabilisation magmatique profonde pourrait se répercuter en surface rapidement via l'ascension de la phase gazeuse seule. La recherche et la comparaison de contraintes cinétiques quant à la mobilité du magma d'une part (Kahl *et al.* 2011, 2013), et du gaz d'autre part, apparaissent donc comme des pistes intéressantes pour mieux comprendre le fonctionnement des systèmes magmatiques et le couplage magma-gaz.

Mis à part la modélisation physique et analogique, les approches permettant d'apporter des contraintes temporelles sur la formation et l'évolution de la phase gazeuse des magmas sont très peu nombreuses. L'approche classique consiste à utiliser la radioactivité naturelle, à la fois dans les gaz et dans les laves émises (Lambert *et al.* 1985; Gauthier & Condomines 1999; Gauthier *et al.* 2000a). Cette approche se fonde sur la possibilité de relier les fractionnements dans les chaines de désintégration aux échelles temporelles sur lesquelles ils se produisent. Les trois derniers radio-isotopes de la chaine de désintégration de ^{238}U (^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po) présentent à la fois la caractéristique d'appartenir à des éléments d'affinité très variable avec la phase gazeuse (le plomb étant très peu volatil, le polonium étant presque intégralement volatilisé et le bismuth présentant une situation intermédiaire) et ont des demi-vies suffisamment courtes pour être sensibles à des processus se produisant sur des durées allant de quelques jours à quelques années. De ce fait, le déséquilibre radioactif ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po dans les gaz s'est imposé comme une systématique géochimique de premier plan pour obtenir des contraintes cinétiques quant aux processus de dégazage, en particulier dans le cas des volcans à conduit ouvert.

L'utilisation de cette systématique permet notamment de déterminer le temps de résidence du magma dans le réservoir où se produit le dégazage des radionucléides et le temps de transfert du gaz jusqu'à la surface (Gauthier *et al.* 2000a). Les principales incertitudes associées à l'utilisation de cette approche sont liées à deux aspects distincts que sont la volatilité respective de chaque radio-isotope d'une part et le rôle de ^{222}Rn d'autre part. En effet, si la tendance d'augmentation de la volatilité du plomb au polonium est bien documentée, le coefficient de partage de chaque isotope entre phases liquide et gazeuse du magma dépend a priori de nombreux paramètres à la fois thermodynamiques et compositionnels et ne saurait facilement être déterminé avec une grande précision. L'autre source d'incertitude concerne le rôle joué par ^{222}Rn, précurseur de ^{210}Pb dans la chaine de désintégration. Une étude récente a montré de façon théorique que le dégazage substantiel de radon (de part sa nature de gaz noble) pourrait considérablement affecter la valeur des déséquilibres ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po mesurés dans les gaz, effet qui n'était pas pris en compte jusque là dans les modèles de dégazage (Terray *et al.* 2018). Ceci étant, les mesures de ^{222}Rn dans les gaz magmatiques sont extrêmement rares et ne permettent pas de vérifier les prédictions théoriques. La mesure conjointe du déséquilibre ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po et du ^{222}Rn dans les gaz magmatiques apparait donc comme une perspective d'avancée significative dans le développement de cette systématique. De plus, le radon en tant que tel dans les gaz magmatiques n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études jusqu'à présent. Or, son extrême volatilité couplée à l'absence de précurseur dans la phase gazeuse pourrait potentiellement faire du radon un nouveau traceur de l'âge de la phase gazeuse.
Les objectifs de ce travail de thèse sont donc au nombre de trois :

1) développer la mesure du radon (^{222}Rn) dans les gaz magmatiques.
2) évaluer et prendre en compte l'effet du dégazage de ^{222}Rn sur la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po.
3) réviser les contraintes temporelles apportées par la radioactivité naturelle des gaz magmatiques à la compréhension des processus de dégazage en conduit ouvert.

De par sa dimension exploratoire, ce travail regroupe à la fois une synthèse des connaissances actuelles sur la radioactivité des gaz magmatiques, des développements instrumentaux et métrologiques ayant trait à la mesure de la radioactivité des gaz volcaniques, les premières mesures directes de ^{222}Rn ef-

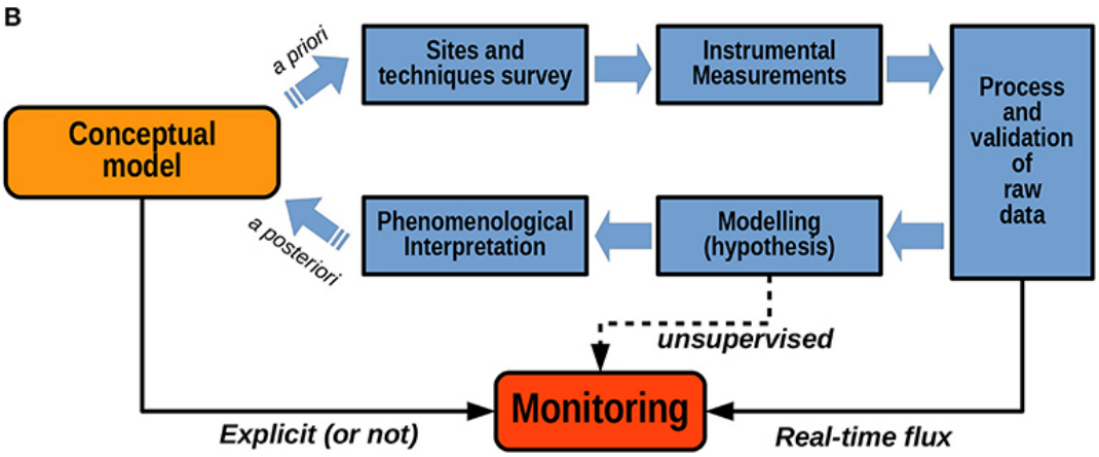


Figure 0.1 – Processus de recherche dans le contexte de la volcanologie d'après Beauducel *et al.* (2020).

fectuées dans un panache de gaz magmatique ainsi que de nouvelles mesures de ses descendants de vie courte, l'analyse de ces résultats au prisme de modèles géochimiques et les premières conclusions volcanologiques que l'on peut en tirer. L'organisation de ce manuscrit de thèse reflète donc un processus de recherche classique en volcanologie (voir la figure 0.1), où les observations alimentent avec l'aide d'hypothèses les interprétations phénoménologiques, qui une fois intégrées dans un modèle conceptuel, permettent d'affiner la stratégie d'observation.

Dans le chapitre 1 - **Principes physiques et mathématiques pour l'étude de la radioactivité naturelle** - nous introduisons quelques notions physiques et mathématiques générales qui ont été utilisées dans ce travail de thèse et qui sous-tendent l'usage de la radioactivité naturelle en géochimie. Nous donnons d'abord une description du phénomène de radioactivité et définissons plusieurs notions importantes pour appréhender les méthodes de mesure de la radioactivité (modes de désintégration α et β^-, embranchements, désexcitation du noyau et radioactivité γ). Nous présentons ensuite les principales chaines de désintégration naturelles et quelques propriétés chimiques des éléments qui les constituent. Enfin, nous rappelons les lois physiques permettant d'utiliser la radioactivité naturelle comme chronomètre des processus géologiques.

Le chapitre 2 - **Apports de l'étude du radon et ses descendants à la compréhension des processus de dégazage magmatique et enjeux actuels** - est consacré à l'apport du radon et de ses descendants à la compréhension des processus de dégazage magmatique et des échelles de temps associées. Nous donnons d'abord un aperçu succinct de l'utilisation du radon en géochimie des gaz volcaniques, en nous concentrant sur l'étude du dégazage du sol ou fumerollien. Nous examinons ensuite les contraintes sur le dégazage magmatique qu'apportent l'étude du radon dans ces systèmes. Nous montrons que les implications magmatologiques de l'étude du radon dans le sol ou les fumerolles sont fortement limitées par la difficulté d'estimer la composante du signal liée à la production de radon par les roches du sous-sol. Nous rappelons ensuite comment l'étude de la radioactivité des descendants de vie longue du radon dans

les gaz magmatiques permet de contraindre de façon unique la dynamique des réservoirs de dégazage et nous présentons une compilation de ces mesures depuis les années 1970 ainsi que les différents modèles géochimiques imaginés pour relier ces mesures aux paramètres de dynamique des réservoirs. Nous détaillons également les pistes d'amélioration de cette approche, en particulier la prise en compte de l'effet du dégazage magmatique de ^{222}Rn sur la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po. Nous concluons en recensant les rares contraintes expérimentales et de terrain sur le dégazage du radon publiées dans la littérature et en proposant une modélisation théorique du partage de cet élément entre la phase gazeuse et la phase liquide d'un magma : ces différentes approches indiquent un dégazage presque total du radon dans les magmas basaltiques, ce qui renforce l'importance de sa prise en compte dans les modèles de dégazage.

Le chapitre 3 - **Variabilités spatiale et temporelle de l'activité du radon dans l'air exposé au dégazage volcanique : le cas de l'Etna** - présente les résultats de plusieurs études entreprises au cours de cette thèse afin de déterminer la concentration, les sources et la variabilité du radon dans le panache de gaz volcanique de l'Etna. Nous nous intéressons d'abord à la variabilité spatiale du radon dans l'air autour du Cratère Central de l'Etna où plusieurs mécanismes de dégazage opèrent simultanément (dégazage du sol, fumerolles, émission directe de gaz magmatique) et nous rapportons les résultats d'une campagne de mesure par dosimétrie passive suggérant pour la première fois un enrichissement en radon du panache de gaz magmatique. Nous étudions ensuite la variabilité temporelle du signal radon dans l'air. Nous nous intéressons d'abord à des échelles de temps de quelques mois, accessibles par dosimétrie passive, qui révèlent d'amples variations du radon dans l'air possiblement en lien avec l'activité volcanique. Nous présentons ensuite deux développements méthodologiques menés au cours de cette thèse afin d'intégrer l'activité du radon sur des temps plus courts, de l'ordre de quelques heures et quelques minutes respectivement. Nous résumons enfin les conclusions tirées des mesures ponctuelles et des séries temporelles obtenues au niveau du Cratère Central.

Dans le chapitre 4 - **Développements instrumentaux pour la mesure des descendants du radon** - nous introduisons les motivations pour la mesure des descendants de vie courte du radon dans les panaches et nous présentons l'approche retenue basée sur une mesure sur filtre. Nous présentons ensuite le spectromètre α-β-γ de terrain que nous avons mis au point pour effectuer ces mesures. Les principes physiques de détection nucléaire utilisés sont d'abord rappelés puis le dispositif instrumental est décrit dans ses composantes à la fois physique, électronique et mécanique. L'étalonnage en énergie et en rendement du spectromètre, reposant sur le couplage de mesures de sources de référence et de simulations numériques, est aussi détaillé.

Le chapitre 5 - **Étude de la filtration des aérosols volcaniques** - traite des diverses problématiques liées à la filtration des aérosols en vue de mesurer les activités des descendants du radon dans les panaches volcaniques. Nous décrivons les différents paramètres clés inhérents à l'utilisation de filtres de prélèvement d'aérosols : efficacité de collecte, perte de charge et débit de prélèvement, et atténuation du rayonnement α. Nous présentons les méthodes mises au point pour évaluer ces paramètres, ainsi qu'une étude comparative des performances de plusieurs filtres et membranes.

Le chapitre 6 - **Mesure des descendants du radon dans les panaches** - décrit les diverses étapes de la mesure des descendants du radon dans les panaches. Nous décrivons dans un premier temps le protocole de prélèvement sur filtre et le protocole d'acquisition de données avec RAVIOLI. Nous présentons ensuite les méthodes mathématiques que nous avons conçues afin de déterminer les activités de descendants du radon dans l'air et les incertitudes associées, à partir des données instrumentales. Nous introduisons d'abord le problème direct permettant de prévoir la réponse instrumentale pour des activités données de descendants du radon dans l'air. Nous montrons ensuite que le problème inverse peut être résolu par inversion linéaire au sens des moindres carrés. Les incertitudes liées aux performances intrinsèques du détecteur et du système de filtration, ainsi qu'à la statistique de comptage, sont intégrées pour obtenir une estimation conservative de l'incertitude globale et déterminer les limites de détection. Pour finir, ce traitement des données est illustré sur la base d'un exemple réel.

Le chapitre 7 - **Systématique ^{222}Rn-^{218}Po-^{214}Pb-^{214}Bi-^{214}Po-^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po dans le panache de l'Etna : premières interprétations et contraintes sur le dégazage magmatique** conclut ce manuscrit en synthétisant les informations fournies par l'étude du radon et l'ensemble de ses descendants dans le panache de l'Etna. Tout d'abord, les nouvelles mesures des descendants de vie courte de ^{222}Rn obtenues au cours de cette thèse sont présentées. La comparaison des activités dans le panache et dans l'atmosphère locale (hors panache) ne permet pas de mettre en évidence de façon univoque un excès d'activité associé aux gaz magmatiques. Néanmoins, la comparaison des mesures directes de ^{222}Rn aux niveaux de descendants de vie courte fournissent une première estimation du facteur d'équilibre dans l'atmosphère du cratère. A la lumière de ces éléments, un modèle de mélange simple est proposé afin d'expliquer les concentrations de ^{222}Rn et ^{218}Po-^{214}Pb-^{214}Bi-^{214}Po dans le panache. Nous montrons ensuite comment déterminer une estimation maximale de l'excès de ^{222}Rn dans le panache. Nous utilisons enfin cette limite afin de mieux contraindre les paramètres dynamiques du dégazage (temps de résidence dans le réservoir, temps de transfert à la surface) déduits des déséquilibres ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po. Les résultats obtenus sont discutés en relation avec l'activité récente de l'Etna.

CHAPITRE 1

PRINCIPES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES POUR L'ÉTUDE DE LA RADIOACTIVITÉ NATURELLE

La radioactivité naturelle est omniprésente sur Terre et trouve de nombreuses applications dans les géosciences. Elle offre aux géochimistes, qui étudient les processus géologiques à l'aune de la composition de la matière, un vaste panel d'isotopes radioactifs présentant une grande diversité de durée de vie et de comportement chimique. Cette double diversité fait que les chaines naturelles de désintégration sont à même d'enregistrer des processus à la fois extrêmement variés du point de vue physico-chimique, et se produisant sur des échelles de temps s'étalant de la seconde au milliard d'années. Qui plus est, la radioactivité est associée à des processus nucléaires particulièrement énergétiques qui permettent sa détection en quantités aussi faibles que quelques dizaines d'atomes.

L'intérêt des isotopes radioactifs en tant que traceurs géochimiques repose donc en grande partie sur des propriétés très spécifiques que ne possèdent pas les isotopes stables : la propriété de décroitre dans le temps selon des lois parfaitement déterminées et la propriété d'être aisément mesurables via la détection de leur désintégration. Une description précise de ces propriétés est donc proposée dans ce chapitre afin d'introduire plusieurs outils physiques et mathématiques qui ont été utilisés au cours de ce travail. En particulier, une description détaillée de la radioactivité au niveau nucléaire ainsi qu'un formalisme probabiliste de la désintégration sont nécessaires pour appréhender les développements instrumentaux et métrologiques présentés dans la suite de ce manuscrit. Nous introduisons également dans ce chapitre les trois principales chaines naturelles de désintégration (dont deux ont été étudiées dans ce travail) ainsi que les notions d'équilibre et de déséquilibre radioactif. En revanche, le comportement spécifique du radon et de ses descendants au cours du dégazage magmatique fait l'objet d'une description dans le chapitre 2.

1.1 La radioactivité

1.1.1 Instabilité des noyaux

Le terme radioactivité, qui signifie étymologiquement «qui émet des rayons», apparait pour la première fois vraisemblablement dans deux notes de Marie et Pierre Curie à l'Académie des Sciences en 1898, alors que ces derniers viennent de découvrir le polonium et le radium (Curie & Sklodowska-Curie 1898; Curie *et al.* 1898) [a]. Cette découverte intervient deux ans après la première mise en évidence de la radioactivité par Henri Becquerel (Becquerel 1896) [b]. Aux yeux de ses découvreurs, la radioactivité désigne alors l'émission de rayonnements de haute énergie par des éléments chimiques. Ces rayonnements sont capables d'impressionner des plaques photographiques ou de modifier l'électricité de l'air. Ce n'est que des années plus tard, à la lumière des travaux de nombreux physiciens (Rutherford, Heisenberg, ou Pauli, pour ne citer qu'eux), que le noyau et sa structure seront compris, et que le lien sera fait entre radioactivité et noyaux (voir à ce sujet la notice historique de Radvanyi 2010).

Le terme est resté et désigne dans son acception actuelle l'ensemble des phénomènes par lesquels des noyaux instables se transforment en noyaux plus stables par émission d'énergie sous forme de masse (émission de particules) et de vitesse (énergie cinétique). Ainsi la radioactivité a une définition assez large dont les limites ne sont pas strictement définies. Le terme englobe une série de processus nucléaires variés par lesquels des noyaux se transforment (radioactivité α, radioactivité β^-, radioactivité β^+, capture électronique, fission spontanée) mais aussi par lesquels des noyaux excités se désexcitent (émission γ, conversion interne). Les noyaux sont les entités physiques qui contiennent la grande majorité de l'énergie et donc de la masse des atomes. Ils sont composés de neutrons et de protons (nucléons eux-même composés de particules plus élémentaires que sont les quarks) sur lesquels agissent trois des quatre interactions fondamentales de la physique (interaction électro-magnétique, interaction forte et interaction faible). La combinaison de ces interactions résulte en une liaison des nucléons entre eux plus ou moins forte en fonction de la configuration du noyau, c'est-à-dire en fonction de son nombre de protons et de son nombre de neutrons. De façon schématique, plus l'énergie de liaison ramenée au nombre de nucléons est grande, plus le noyau est stable. Dans ce cadre, la radioactivité correspond à la transformation d'un noyau en un autre sous la contrainte d'augmenter l'énergie de liaison par nucléon. Cette transformation s'accompagne toujours d'une libération d'énergie, que cela soit sous la forme de masse (émission d'une particule de masse non nulle) et/ou d'énergie cinétique (émission d'une particule avec une quantité de mouvement non nulle). L'énergie libérée et communiquée au milieu extérieur sous forme de rayonnement est déterminée par la différence entre l'énergie de liaison du noyau initial et celle du noyau final. Cette énergie est qualifiée d'énergie de transition et se mesure généralement en keV ou en MeV.

a. Les notes sont disponibles sur le site de l'Académie des Sciences à ces adresses :https://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Curie/Curie_pdf/CR1898_p175_178.pdf et https://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Curie/Curie_pdf/CR1898_p1215_1217.pdf.

b. Un récit de cette découverte a été donné par Basdevant (2008).

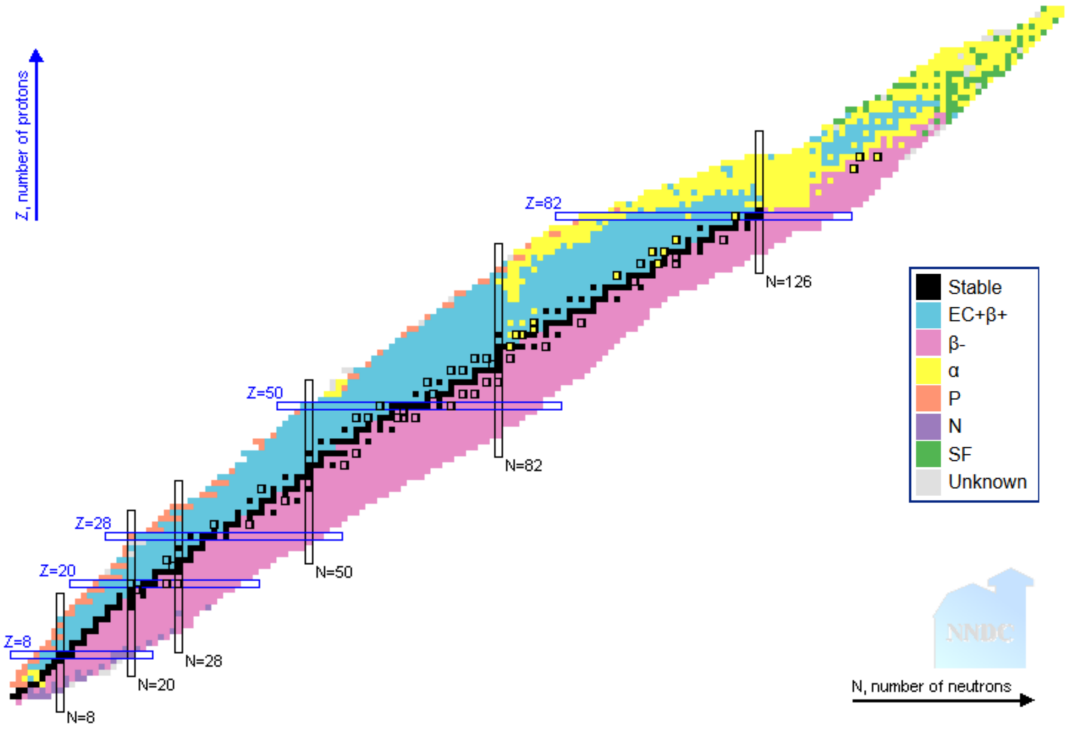


Figure 1.1 – Vallée de stabilité. La plupart des noyaux connus sont représentés en fonction de leur nombre de neutrons (abscisse) et de leur nombre de protons (ordonnée). Le code couleur désigne la stabilité ou le mode de désintégration : EC+β^+ désigne la désintégration par capture électronique ou par processus β+, β^- la désintégration par processus β^-, α la désintégration par processus α, P désigne la désintégration par émission de proton, N la désintégration par émission de neutron, et SF la fission spontanée. La figure est issue du National Nuclear Data Center (https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/).

1.1.2 Modes de désintégration

La figure 1.1 représente le comportement des noyaux (stable ou instable, ainsi que leur mode de désintégration principal, le cas échéant) en fonction de leur nombre de protons et de leur nombre de neutrons. La majorité des noyaux connus est instable et se répartit de part et d'autre d'une ligne de noyaux stables, connue sous le nom de vallée de stabilité. Si la majorité des noyaux instables se désintègrent par processus β^-, par capture électronique ou par processus β+, les noyaux que l'on rencontre le plus souvent dans l'étude de la radioactivité naturelle se désintègrent principalement par processus α ou β^-.

1.1.2.1 Radioactivité α

La désintégration α s'apparente à une fission spontanée du noyau initial en un noyau final et un noyau d'hélium ^{4}He qu'on nomme particule α. La désintégration α peut être résumée par le bilan suivant :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}\mathrm{Y} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \tag{1.1} $$

En d'autres termes, le noyau initial perd deux protons et deux neutrons. On passe ainsi par exemple d'un noyau de radon ($Z = 86$) à un noyau de polonium ($Z = 84$) puis d'un noyau de polonium à un noyau de plomb ($Z = 82$). L'énergie de la particule α est fixe et dépend du noyau initial. Ainsi, la détermination de l'énergie initiale de la particule α émise lors d'une désintégration permet d'identifier de façon univoque les noyaux impliqués.

1.1.2.2 Radioactivité β^-

La désintégration β^- procède de façon tout à fait différente de la radioactivité α. Au niveau nucléaire, cette désintégration se caractérise par la transformation d'un neutron en un proton et s'accompagne de l'émission d'un électron (sans lien avec les électrons du cortège électronique de l'atome associé au noyau), nommé traditionnellement électron β^-. Cette désintégration pourrait donc être représentée par le bilan suivant :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A}_{Z+1}\mathrm{Y} + e^- \tag{1.2} $$

Cette description est cependant incomplète et ne peut rendre compte du fait que les électrons β^- n'ont pas une énergie constante à l'émission. Contrairement aux particules α, l'énergie des électrons β^- peut prendre n'importe quelle valeur dans un spectre d'énergie s'étalant de 0 à une valeur maximale égale à l'énergie de transition entre les deux noyaux.

Dans le cadre des connaissances actuelles, l'explication de la radioactivité β^- est fournie par la théorie de l'interaction faible. Le modèle standard de la physique des particules décrit les nucléons (protons et neutrons) comme étant constitués de particules élémentaires nommées quarks, et caractérisées par une saveur up ou down. On parle alors de quark u (up) et d (down). Un neutron est composé de deux quarks d et d'un quark u, alors que le proton est constitué de 2 quarks u et d'un quark d, tous ces quarks étant liés entre eux par l'interaction forte. L'interaction faible, quant à elle, a la particularité de modifier la saveur des quarks. Ainsi, la désintégration β^- n'est autre que la transformation d'un quark d en un quark u (donc d'un neutron en un proton au niveau nucléaire) par interaction faible. Plus précisément, tout comme l'interaction électromagnétique est décrite par l'échange de photons, l'interaction faible est aussi décrite par l'échange de particules élémentaires et dans le cas de la désintégration β^- il s'agit d'une particule nommée boson W^-. Ainsi au niveau fondamental la désintégration β^- s'écrit :

$$ u \rightarrow d + W^- \tag{1.3} $$

Ceci étant, le boson W^- est extrêmement instable et se désintègre immédiatement en un électron et un anti-neutrino électronique. Ainsi, l'énergie libérée par le noyau est transférée au boson W^- puis ensuite répartie de façon aléatoire entre l'électron et l'anti-neutrino, ce qui permet d'expliquer la nature étalée des spectres énergétiques des électrons β^-. Ce processus est représenté en figure 1.2 par le diagramme de Feynman correspondant à la désintégration β^-. L'équation de désintégration de la radioactivité β^- peut donc être légèrement modifiée pour rendre compte de la présence de l'anti-neutrino :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A}_{Z+1}\mathrm{Y} + e^- + \overline{\nu}_e \tag{1.4} $$

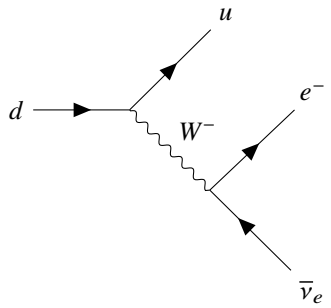


FIGURE 1.2 – Diagramme de Feynamn de la désintégration β^-. Le sens du temps est de la gauche vers la droite. Un quark d se transforme en quark u en cédant un boson W^- qui se désintègre en un électron e^- et un anti-neutrino électronique $\overline{\nu}_e$.

Les anti-neutrinos sont extrêmement difficiles à détecter du fait de leur très faible interaction avec la matière, c'est pourquoi on a généralement tendance à les omettre du bilan de la réaction. La détection de la radioactivité β^- repose donc principalement sur la détection d'un électron, dont l'énergie ne permet pas directement de déterminer la nature des noyaux impliqués.

1.1.2.3 Embranchements de modes

La majorité des noyaux ne se désintègre pas de façon unique. Certains noyaux peuvent se désintégrer suivant plusieurs modes différents et ainsi donner naissance à des noyaux fils différents. C'est par exemple le cas de ^{212}Bi, qui se transforme en ^{212}Po par désintégration β^- ou en ^{208}Tl par désintégration α, comme le montre le schéma de désintégration de ^{212}Bi, représenté en figure 1.3. Les différentes arrivées des processus de désintégration peuvent être désignées par le terme d'embranchement. Dans ce cas, chaque embranchement est caractérisé par une probabilité relative fixe, nommée rapport de branchement.

1.1.3 Niveaux d'énergie, désexcitation des noyaux et radioactivité γ

De façon analogue aux niveaux d'énergie quantifiés d'un atome en fonction de l'occupation de ses couches électroniques, un noyau est également caractérisé par des niveaux d'énergie quantifiés qui correspondent à une énergie de liaison des nucléons variable : plus cette énergie est forte, plus le noyau est stable. Le niveau de plus forte énergie de liaison est qualifié de niveau fondamental. A l'inverse, on parle de niveau excité pour les niveaux de stabilité moins importante. Chaque niveau est caractérisé par une énergie d'excitation définie comme l'énergie cédée lors du passage de ce niveau au niveau fondamental.

De même qu'un noyau peut se désintégrer selon deux modes différents, un même processus de désintégration peut produire un noyau fils à différents niveaux d'énergie. Si le niveau d'arrivée est le niveau fondamental, aucune désexcitation ne se produit, mais si le niveau d'arrivée est un niveau excité alors de nouveaux processus entrent en jeu pour ramener le noyau à son niveau fondamental (voir figure 1.3). La désexcitation peut se produire en une ou plusieurs étapes. Dans ce dernier cas, on parle alors de

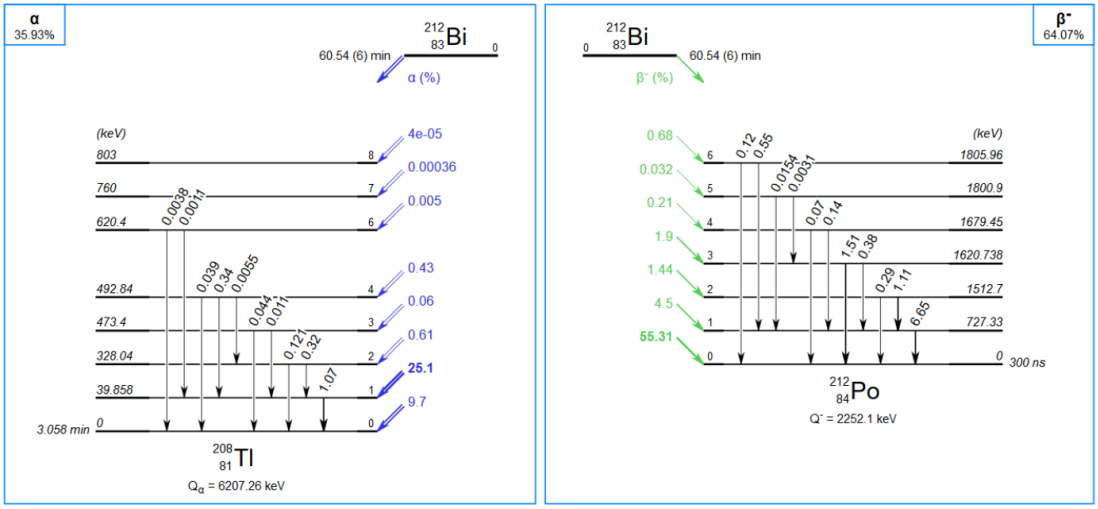


FIGURE 1.3 – Schéma de désintégration du noyau ^{212}Bi. Cet isotope présente deux embranchements principaux (α et β^-) dont l'énergie de transition est indiquée par le symbole Q. Chaque embranchement est divisé en plusieurs sous-embranchements en fonction du niveau d'énergie du noyau formé et les rapports de branchement sont indiqués au niveau des flèches bleues et vertes. L'énergie d'excitation de chacun des niveaux visités est aussi indiquée. Les flèches verticales désignent les principales émissions de désexcitation (γ et conversion interne) ainsi que leur probabilité globale. La figure est issue de la base de données Laraweb du Laboratoire National Henri Becquerel (http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php).

cascade de désexcitation.

Ce phénomène peut se produire par émission d'un ou de plusieurs photons, photons qui constituent la radioactivité dite γ [c]. Chaque photon peut éventuellement interagir avec un électron du cortège électronique par effet photo-électrique et lui céder l'intégralité de son énergie. Cet électron se trouve alors éjecté de l'atome. Ce phénomène se nomme conversion interne et l'électron est qualifié d'électron de conversion. Lors de la réorganisation du cortège électronique après la perte de l'électron de conversion (si celui-ci appartenait à une couche intérieure), un dégagement d'énergie peut se produire de nouveau. Il peut se manifester sous la forme de l'émission d'un photon appelé rayon X ou bien sous la forme d'un électron dit électron Auger.

Pour une transition donnée d'un niveau d'énergie du noyau à un autre d'énergie inférieure, on pourra donc observer soit un photon (émission γ), soit un électron de conversion suivi de rayons X et/ou d'électrons Auger (suite à la conversion interne). On évalue habituellement la proportion relative de ces deux modes par le coefficient de conversion interne qui correspond au rapport de la probabilité d'occurrence de la conversion interne par la probabilité d'occurrence de l'émission γ. Les probabilités d'émission des photons γ, électrons de conversion, rayons X et électrons Auger sont répertoriées dans les bases de données nucléaires.

c. Contrairement à la radioactivité α ou β, la radioactivité γ ne correspond pas à un mode de désintégration particulier et peut intervenir aussi bien après une désintégration α qu'une désintégration β^-

1.2 Lois chronologiques

1.2.1 Loi de décroissance et activité

Dès 1903, les physiciens Rutherford et Soddy mettent en évidence que chaque corps radioactif (à cette époque, l'origine nucléaire de la radioactivité n'est pas encore connue) est associé à une durée caractéristique qu'ils nomment période radioactive (Radvanyi 2010) et ils formulent la célèbre loi exponentielle de décroissance d'une population d'atomes radioactifs. Cette loi de décroissance formule que le taux de décroissance d'une population de noyaux radioactifs (taux de désintégration par unité de temps) est proportionnel à chaque instant à la taille de la population ($N(t)$) :

$$\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} = -\lambda N(t) \tag{1.5}$$

où λ est une constante, dite constante de radioactivité, homogène à l'inverse d'un temps. Par définition, l'activité $A(t)$ de la population désigne l'opposé du taux de désintégration par unité de temps :

$$A(t) = -\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} = \lambda N(t) \tag{1.6}$$

Il découle de l'équation 1.5 que la population de noyaux radioactifs décroit de façon exponentielle dans le temps :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \tag{1.7}$$

avec N_0 la taille initiale de la population. L'équation 1.7 montre que plus λ est grand, plus la décroissance sera rapide. Afin de pouvoir mieux évaluer l'échelle de temps de la décroissance radioactive, on a coutume d'utiliser la demi-vie, qui correspond à la durée au bout de laquelle une population de noyaux est divisée par deux. La demi-vie $\tau_{1/2}$ est inversement proportionnelle à la constante λ et la correspondance de l'une à l'autre est donnée par l'équation suivante :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \tag{1.8}$$

Si cette loi a été initialement déduite de façon empirique, elle n'en possède pas moins une signification plus profonde. En réalité, elle n'est que la traduction mathématique de l'énoncé suivant : la probabilité de désintégration d'un noyau radioactif par unité de temps est une constante absolue (elle ne dépend pas du temps, ni d'aucun autre paramètre extérieur). Une façon rapide de démontrer la loi de décroissance exponentielle à partir de cet énoncé est de considérer un intervalle de temps infinitésimal dt et d'écrire la probabilité dP de désintégration pendant cet intervalle. La probabilité de désintégration par unité de temps étant constante, on peut écrire en nommant cette constante λ :

$$\mathrm{d}P/\mathrm{d}t = \lambda \Rightarrow \mathrm{d}P = \lambda \mathrm{d}t \tag{1.9}$$

Par définition, la variation du nombre de noyaux radioactifs, dN, pendant dt vaut :

$$\mathrm{d}N = -N(t)\mathrm{d}P \tag{1.10}$$

En injectant dans l'équation 1.10 l'expression de dP donnée dans l'équation 1.9, on obtient finalement la loi de décroissance radioactive 1.5 :

$$\mathrm{d}N(t) = -\lambda N(t)\mathrm{d}t$$

dont la résolution donne la formule de décroissance exponentielle 1.7.

Puisque l'activité est proportionnelle au nombre de noyaux radioactifs, et puisqu'elle est plus facilement mesurable que le nombre total ou la masse totale d'atomes ou de noyaux (il suffit de détecter et de compter les évènements de désintégration), cette grandeur s'est imposée pour mesurer la quantité de d'atomes radioactifs dans un système donné. Son unité dans le système international est le Becquerel (Bq) qui par définition correspond à une désintégration par seconde. Il en va de même pour les grandeurs intensives dérivées de l'activité : ainsi, l'activité volumique ou massique d'un radionucléide dans un système donné est beaucoup plus utilisée que son équivalent proportionnel de concentration volumique ou de concentration massique. La loi de décroissance radioactive (donnée par l'équation 1.5) s'écrit de façon similaire pour l'activité A :

$$\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t} = -\lambda A(t) \tag{1.11}$$

1.2.2 Loi de probabilité exponentielle, loi de Poisson et statistique de comptage

Lorsque l'on s'intéresse aux incertitudes liées à la mesure de la radioactivité, il est important de noter que l'équation fondamentale de la radioactivité (donnée sous diverses formes dans la sous-section précédente) n'est valable qu'en tant que limite statistique d'un processus physique aléatoire. Une telle formulation ne permet pas de quantifier les fluctuations aléatoires se produisant lors d'une mesure. Pour ce faire, il convient d'adopter une description probabiliste de la désintégration nucléaire.

L'énoncé «la probabilité de désintégration d'un noyau radioactif par unité de temps est une constante absolue» peut se traduire en terme de durée de vie d'un noyau de la façon suivante : la probabilité que la durée de vie d'un noyau instable soit supérieure à $t + \Delta t$ sachant qu'elle est déjà supérieure à t (avec $\Delta t > 0$) est égale à la probabilité qu'elle soit supérieure à Δt sachant que le noyau vient juste d'être produit. Cette propriété est loin d'être spécifique à la durée de vie d'un noyau radioactif et s'applique à de nombreux phénomènes dans divers domaines si bien qu'il existe un nom générique pour les désigner : il s'agit des *phénomènes à durée de vie sans vieillissement* ou *sans mémoire*. Il est possible de démontrer sur la base de l'énoncé donné plus haut que la durée de vie d'un noyau radioactif obéit à une loi de probabilité exponentielle de paramètre λ. Pour une telle loi, la densité de probabilité est donnée par :

$$f(t) = \lambda e^{-\lambda t} \tag{1.12}$$

et la moyenne est égale à

$$T_{moy} = \frac{1}{\lambda} \tag{1.13}$$

T_{moy} correspond ainsi à l'espérance de vie d'un noyau de constante de radioactivité λ. A partir de la densité de probabilité 1.12, il est possible de calculer la probabilité P que la durée de vie d'un noyau soit

inférieure à une durée t donnée :

$$P = \int_0^t f(t')\mathrm{d}t' = \int_0^t \lambda e^{-\lambda t'}\mathrm{d}t' = 1 - e^{-\lambda t} \tag{1.14}$$

Considérons maintenant une population de noyaux contenant N_0 noyaux à $t = 0$, et intéressons-nous à la variable aléatoire donnant le nombre de noyaux restants après un temps t. Tous les noyaux étant indépendants, le nombre de noyaux désintégrés pendant la durée t a pour espérance statistique $\overline{N_d}$:

$$\overline{N_d} = N_0 P = N_0(1 - e^{-\lambda t}) \tag{1.15}$$

et donc le nombre de noyaux restants aura pour espérance statistique $\overline{N}$:

$$\overline{N} = N_0 - \overline{N_d} = N_0 e^{-\lambda t} \tag{1.16}$$

ce qui démontre que la loi de décroissance radioactive correspond à l'espérance de la variable aléatoire «nombre de noyaux restants après t». Il s'agit donc bien d'une limite statistique.

En considérant que cette expérience aléatoire (décroissance de N_0 noyaux initiaux pendant un temps t) est réalisée en présence d'un détecteur d'efficacité 100 %, le résultat de mesure N_m correspondant au nombre de désintégrations observées est également une variable aléatoire dont l'espérance est $\overline{N_d}$. Lorsque N_0 est grand et P est petit, la loi de probabilité de la variable de mesure N_m est alors donnée par la loi de Poisson de paramètre $\mu = \overline{N_d}$ (e.g. Foster *et al.* 1983) :

$$P(N_m = n) = \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu} \tag{1.17}$$

dont la moyenne et la variance sont égales à μ. Par conséquent, la dispersion du résultat de mesure par rapport à la valeur limite est caractérisée par un écart-type égal à la racine carrée de $\overline{N_d}$. Il en découle que pour la mesure de la radioactivité, l'incertitude statistique du comptage est souvent déduite à partir de l'estimateur suivant :

$$u_{\mathrm{stat}}(N_m) = \sqrt{N_m} \tag{1.18}$$

ce qui correspond à une incertitude relative :

$$u_{\mathrm{statrel}}(N_m) = \frac{1}{\sqrt{N_m}} \tag{1.19}$$

Ainsi, l'incertitude relative d'un comptage due à la fluctuation intrinsèque du phénomène aléatoire de désintégration est inversement proportionnelle à la racine carrée du nombre de coups obtenus. On emploie souvent le terme statistique de comptage pour désigner cette incertitude relative : une très bonne statistique de comptage correspond à un nombre élevé de coups enregistrés. La figure 1.4 fournit la courbe de variation de l'incertitude relative en fonction du nombre de désintégrations observées.

1.3 Chaines naturelles de désintégration

1.3.1 Notion de chaine de désintégration

Un noyau instable ne devient pas nécessairement stable à l'issue d'un unique évènement de désintégration radioactive. Le noyau fils produit par désintégration peut lui-même demeurer instable et se

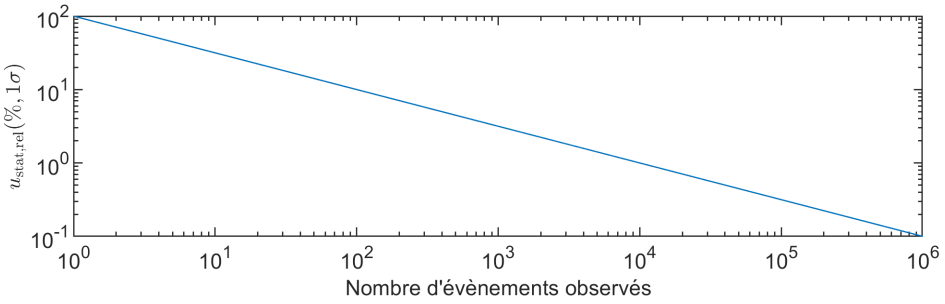


FIGURE 1.4 – Incertitude statistique relative de la mesure de la radioactivité en fonction du nombre d'évènements de désintégration observés. L'incertitude est donnée pour un facteur d'élargissement égal à 1 (1σ).

désintégrer à son tour, et ainsi de suite jusqu'à atteindre une configuration nucléaire stable. Dans ce cadre, la chaine de désintégration désigne la succession d'états nucléaires par lesquels un noyau initialement instable va transiter jusqu'à trouver une configuration stable. La majorité des noyaux concernés par la désintégration en chaine correspondent à des noyaux lourds pour lesquels un nombre important de désintégrations successives (de l'ordre de dix) est nécessaire avant d'atteindre un état de stabilité. Pour cette raison, les chaines de désintégration donnent naissance à de multiples isotopes radioactifs.

1.3.2 Chaines de ^{238}U, ^{232}Th et ^{235}U

Les principales chaines de désintégration que l'on trouve aujourd'hui à l'état naturel sont celles de ^{238}U, ^{232}Th et ^{235}U (voir figure 1.5). Ces trois noyaux lourds, produits par nucléosynthèse explosive dans l'univers et accrétés lors de la formation du système solaire, ont des demi-vies suffisamment longues pour être toujours présents sur Terre aujourd'hui. Les principaux éléments chimiques rencontrés dans ces chaines appartiennent à la catégorie des actinides (uranium, protactinium, thorium, actinium), des alcalino-terreux (radium), des gaz nobles (radon), des métalloïdes (astate) ou des métaux post-transitionnels (ou métaux pauvres) comme le polonium, le bismuth, le plomb et thallium. Les trois chaines se terminent par un isotope de plomb stable. Les demi-vies des différents radio-isotopes de ces chaines s'étalent sur vingt-quatre ordres de grandeurs, de 300 ns pour le ^{212}Po à 14.02 Ga pour le ^{232}Th.

En termes d'activité, la chaine de ^{232}Th est la plus active sur Terre avec un rapport d'activité ^{232}Th/^{238}U de l'ordre de 1.3 (dérivant d'une rapport massique de l'ordre de 4). La chaine de ^{235}U est très minoritaire avec un rapport d'activité ^{235}U/^{238}U sur Terre de l'ordre de 4.6 % (calculé à partir des abondances isotopiques de l'uranium données par Laeter *et al.* 2003). Cependant, à l'échelle d'un système géologique de plus petite taille, ces proportions relatives peuvent considérablement varier.

1.3.3 Les isotopes du radon et leurs descendants

Le radon est l'élément chimique de masse 86 et se situe dans le groupe des gaz nobles de la classification périodique. Il s'agit d'un radio-élément car tous ses isotopes connus sont radioactifs. Il possède à l'état naturel trois isotopes principaux (^{222}Rn, ^{220}Rn et ^{219}Rn) formés par les principales chaines na-

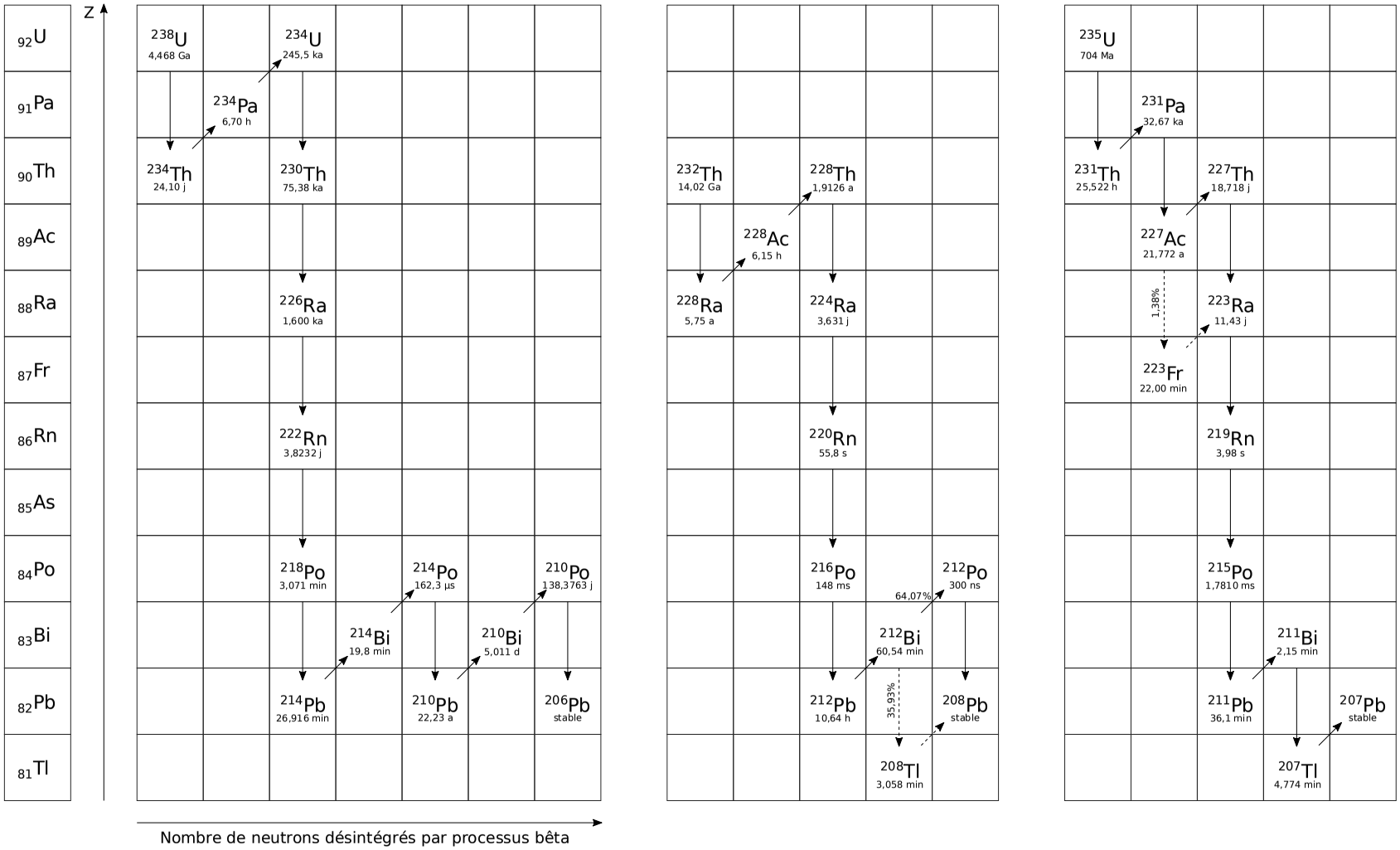


Figure 1.5 – Chaines de désintégration de ^{238}U, ^{232}Th et ^{235}U. Les embranchements minoritaires sont représentés à condition d'être associés à un rapport de branchement supérieur à 0.1 %. Les demi-vies de chaque noyau de la chaine sont indiquées sous chaque noyau et sont extraites de la table compilée par le Laboratoire National Henri Becquerel.

turelles de décroissance. Pour des raisons d'usage, le terme radon désigne souvent l'isotope ^{222}Rn alors que l'on réserve respectivement les termes thoron et actinon pour les isotopes ^{220}Rn et ^{219}Rn. Ces trois isotopes (de numéro atomique 222, 220 et 219) sont produits par la désintégration de divers isotopes du radium (respectivement de numéro atomique 226, 224 et 223), eux-mêmes issus de la désintégration initiale d'un noyau d'uranium ou de thorium (respectivement ^{238}U, ^{232}Th et ^{235}U) comme on peut le voir sur la figure 1.5. Les trois isotopes du radon sont radioactifs : la demi-vie de ^{222}Rn est de 3.8 j contre 55 s pour ^{220}Rn et 4 s pour ^{219}Rn. Par conséquent, d'après l'équation 1.13, l'espérance de vie d'un noyau de radon varie de 5.5 j pour ^{222}Rn à 5.7 s pour ^{219}Rn en passant par 1.3 min pour ^{220}Rn. De ce fait, les processus que chaque radio-isotope de radon pourra éclairer sont nécessairement différents en termes d'échelle de temps. Du point de vue géologique, l'intérêt du ^{220}Rn concerne principalement des phénomènes de surface se produisant dans les premiers mètres du sol alors que ^{222}Rn peut-être transporté de zones plus profondes à cause de sa demi-vie plus élevée.

Les isotopes ^{222}Rn et ^{220}Rn donnent ensuite naissance à plusieurs descendants (voir figure 1.5). La même structure se retrouve dans les deux principales chaines : un isotope de radon se tranforme en un isotope du polonium qui à son tour produit un isotope du plomb puis un isotope du bismuth et enfin un isotope du polonium. Cet isotope de polonium se transforme en un noyau de plomb stable (^{208}Pb) dans le cas des descendants de ^{220}Rn. Dans le cas de ^{222}Rn, quatre désintégrations sont encore nécessaires pour atteindre un noyau stable et elles se succèdent de façon similaire : polonium → plomb → bismuth → polonium → plomb stable. Parmi les descendants de ^{222}Rn, on distingue donc deux catégories : les descendants de vie courte (^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi et ^{214}Po) dont la demi-vie n'excède pas la demi-heure et les descendants de vie longue (^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po) dont les demi-vies vont de 5.01 j pour ^{210}Bi à 22.23 a pour ^{210}Pb. Cette variabilité constitue une opportunité pour la géochimie des gaz volcaniques (voir chapitre 2).

1.3.4 Décroissance en chaine

L'équation de décroissance radioactive 1.5 n'est valable que dans le cas d'un noyau n'étant pas lui-même produit ou régénéré (noyau sans père). Or, par définition des chaines de décroissance, tous les noyaux radioactifs à l'exception du noyau de tête sont également régénérés en permanence par la décroissance de leur précurseur dans la chaine. Dans une telle situation, l'équation différentielle régissant le nombre d'un noyau en position quelconque i dans la chaine ($i > 1$) s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t} = -\lambda_i N_i(t) + \lambda_{i-1} N_{i-1}(t) \tag{1.20}$$

ce qui est équivalent en terme d'activité à l'équation :

$$\frac{\mathrm{d}A_i}{\mathrm{d}t} = -\lambda_i A_i(t) + \lambda_i A_{i-1}(t) \tag{1.21}$$

En écrivant l'équation 1.20 pour chaque élément d'une chaine de désintégration, on obtient un système d'équations différentielles couplées dont la solution générale a été donnée par Bateman (1908) :

$$N_i(t) = \sum_{k=1}^{i} N_k(t=0) \left(\prod_{j=k}^{i-1} \lambda_j \right) \left(\sum_{j=k}^{i} \frac{e^{-\lambda_j t}}{\prod_{p=k, p\neq j}^{i} \lambda_p - \lambda_j} \right) \tag{1.22}$$

Cette solution générale peut aussi s'exprimer en activité :

$$A_i(t) = \sum_{k=1}^{i} A_k(t=0) \left(\prod_{j=k+1}^{i} \lambda_j \right) \left(\sum_{j=k}^{i} \frac{e^{-\lambda_j t}}{\prod_{p=k, p\neq j}^{i} \lambda_p - \lambda_j} \right) \tag{1.23}$$

Ces solutions sont uniquement paramétrées par les activités ou quantités initiales de chaque membre de la chaine.

1.3.5 Équilibre *versus* déséquilibre radioactif

L'équilibre radioactif entre deux ou plusieurs membres d'une chaine de décroissance désigne l'état dans lequel les activités de ces différents membres sont non nulles et restent égales dans le temps. À l'inverse, le déséquilibre radioactif désigne l'état dans lequel les différentes activités des membres d'une chaine sont différentes. Afin de déterminer si et comment l'équilibre radioactif peut être atteint par une chaine ou une partie d'une chaine, considérons une chaine de décroissance de type père-fils ($1 \rightarrow 2$) évoluant dans un système fermé (les noyaux ne peuvent disparaitre ou être formés que par désintégration). Les activités des noyaux (A_1, A_2) sont donc données par la formule de Bateman :

$$A_1(t) = A_1^{t=0} e^{\lambda_1 t} \tag{1.24}$$

$$A_2(t) = A_1^{t=0} \lambda_2 \left(\frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) + A_2^{t=0} e^{-\lambda_2 t} \tag{1.25}$$

$$= \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1(t)(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}) + A_2^{t=0} e^{-\lambda_2 t} \tag{1.26}$$

où λ_1 et λ_2 désignent les constantes de radioactivité, et $A_1^{t=0}$ et $A_1^{t=0}$ les activités initiales ($t = 0$). Supposons que les activités initiales du père et du fils sont différentes (il y a déséquilibre radioactif). On peut alors distinguer trois cas :

1) la demi-vie du père est très supérieure à celle du fils ($\lambda_1 \ll \lambda_2$), c'est par exemple le cas de la paire ^{222}Rn-^{218}Po. Dans ce cas, l'équation 1.26 se simplifie en :

$$= A_1(t)(1 - e^{-\lambda_2 t}) + A_2^{t=0} e^{-\lambda_2 t} \tag{1.27}$$

En quelques demi-vies du noyau fils, $A_2(t)$ évolue de $A_2^{t=0}$ à $A_1(t)$ puis les deux activités demeurent égales et décroissent au rythme de la demi-vie du noyau père. Les deux membres de la chaine atteignent donc l'équilibre radioactif (voir figure 1.6).

2) la demi-vie du père est très inférieure à celle du fils ($\lambda_1 \gg \lambda_2$), c'est par exemple le cas de la paire ^{216}Po-^{212}Pb. Dans ce cas, l'équation 1.26 se simplifie en :

$$A_2(t) = A_2^{t=0} e^{-\lambda_2 t} \tag{1.28}$$

Le noyau père disparait au rythme de sa demi-vie sans influence significative sur l'activité du noyau fils qui décroit au rythme de sa propre demi-vie. Dans ce cas l'équilibre radioactif n'est jamais atteint et l'activité du noyau père peut être négligée (voir figure 1.6).

3) la demi-vie du père et celle du fils sont équivalentes ($\lambda_1 \approx \lambda_2$), c'est par exemple le cas de la paire ^{214}Pb-^{214}Bi. Dans ce cas, aucune simplification n'est possible et la forme de l'évolution de $A_2(t)$

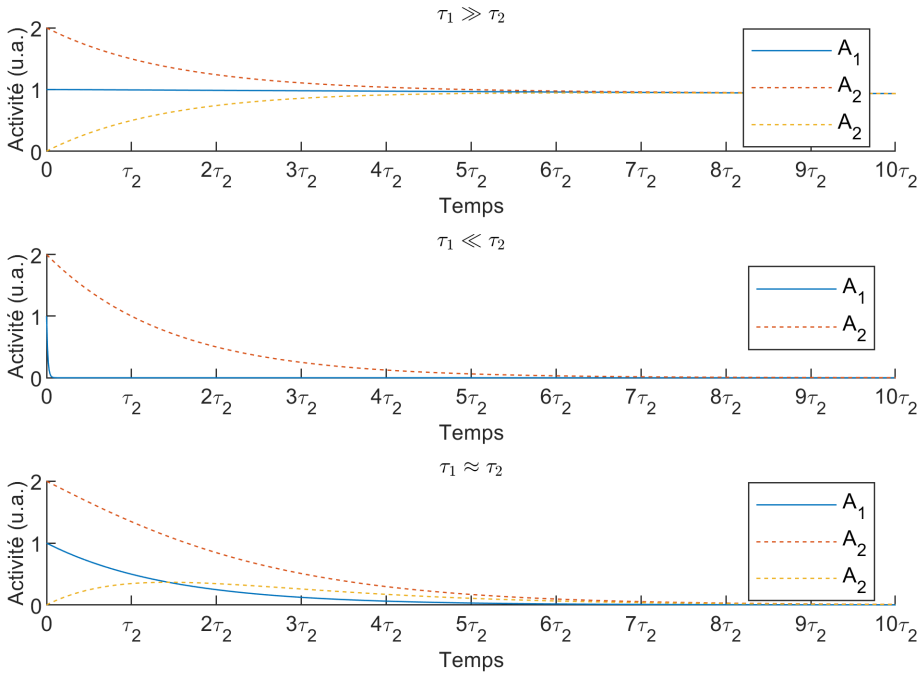


Figure 1.6 – Évolution des activités en unité arbitraire d'un couple père-fils ($1 \rightarrow 2$) dans différentes configurations de leurs demi-vies ($\tau_1 \gg \tau_2$, $\tau_1 \ll \tau_2$ et $\tau_1 \approx \tau_2$). Dans les cas $\tau_1 \gg \tau_2$ et $\tau_1 \approx \tau_2$, on a représenté l'activité du fils pour une activité initiale deux fois supérieure à celle du père et pour une activité initiale nulle.

dépend des activités initiales $A_1^{t=0}$ et $A_2^{t=0}$. Les deux activités n'atteignent pas non plus l'équilibre radioactif et demeurent dans un déséquilibre de degré variable (voir figure 1.6).

Ces raisonnements peuvent être étendus à des chaines comportant plus de membres. Dans le cas 1) (demi-vies négligeables devant la demi-vie du noyau de tête), on peut montrer que l'équilibre radioactif avec le noyau de tête sera atteint au rythme de la demi-vie du noyau intermédiaire présentant la plus longue demi-vie. Considérons par exemple la chaine de décroissance de ^{238}U dans son ensemble. La demi-vie de ^{238}U est de loin la plus longue (4.468 Ga), suivie ensuite de la demi-vie de ^{234}U (245.5 ka). Les noyaux intermédiaires entre ^{238}U et ^{234}U atteignent l'équilibre radioactif en quelques mois au rythme de la demi-vie de ^{234}Th tandis que ^{234}U atteint l'équilibre au bout d'environ un million d'années, alors que ses descendants sont déjà à l'équilibre avec lui. Parmi ces descendants, tous les descendants de ^{226}Ra ont déjà atteint l'équilibre en une centaine d'années, etc. Ainsi l'équilibre radioactif se propage de blocs en blocs jusqu'à occuper toute la chaine.

En ce qui concerne le cas 2), le noyau de tête disparait rapidement et on est ramené à une nouvelle chaine dont le nouveau noyau de tête correspond au second noyau de la chaine initiale. Dans les chaines naturelles, la demi-vie du noyau de tête l'emporte systématiquement sur celles de ses descendants, cette situation ne peut donc être rencontrée sauf dans un cas où une partie de chaine est extraite et continue à

évoluer de façon indépendante.

1.3.6 Système fermé *versus* système ouvert

Les systèmes naturels étudiés en géologie subissent l'action de nombreux processus dont l'efficacité vis à vis des éléments chimiques est variable. Par conséquent, ces processus sont à même d'engendrer des fractionnements élémentaires, c'est-à-dire d'enrichir ou d'appauvrir le système en un élément par rapport à un autre. Les chaines de désintégration étant composées d'éléments chimiques très divers, la survenue de fractionnements peut donc induire une situation de déséquilibre radioactif. Dans ce cadre, la géochimie des isotopes radioactifs a pour objectif d'extraire des informations temporelles sur les processus géologiques à partir des activités des chaines naturelles de décroissance, mesurées dans les échantillons. Deux grands types de situation peuvent être distingués et correspondent à différentes natures d'information temporelle récupérable :

- situation en système fermé : l'échantillon est supposé ne pas avoir échangé de matière avec l'extérieur depuis le dernier évènement ayant introduit un déséquilibre radioactif dans les chaines de décroissance. Deux cas se présentent alors : un déséquilibre persiste dans l'échantillon au temps de l'étude ou bien les chaines sont à l'équilibre radioactif. Si les chaines sont à l'équilibre radioactif, il sera uniquement possible de contraindre la durée minimale depuis laquelle le système évolue en système fermé. À l'inverse, si un déséquilibre persiste, il est possible de déterminer l'âge de la fermeture du système si l'on connaît la valeur du déséquilibre initial. De façon alternative, l'amplitude du déséquilibre initial peut être déterminée si on connaît l'âge de fermeture du système.
- situation en système ouvert : l'échantillon est supposé échanger en permanence avec l'extérieur. Dans ce cas, l'observation d'un équilibre radioactif peut informer quant aux échelles de temps des processus d'échange : la prévalence d'un équilibre radioactif implique que les processus d'échanges sont lents comparés aux demi-vies des noyaux considérés ou peu efficaces. À l'inverse, si un déséquilibre est présent, cela signifie que les processus d'échange sont efficaces et se produisent sur des échelles de temps comparables aux demi-vies. Dans ce cas, il peut être possible de déterminer les temps caractéristiques de ces processus d'échanges.

Dans les deux cas, la modélisation géochimique repose sur un bilan du nombre d'inconnues et d'équations disponibles. Dans un système ouvert, l'existence pour chaque noyau d'un flux entrant et d'un flux sortant liés aux échanges avec le milieu extérieur ajoute plus d'inconnues qu'il n'y a d'équations disponibles, et il est donc nécessaire de réduire le nombre d'inconnues par une paramétrisation des termes d'échanges.

CHAPITRE 2

APPORTS DE L'ÉTUDE DU RADON ET DE SES DESCENDANTS À LA COMPRÉHENSION DES PROCESSUS DE DÉGAZAGE MAGMATIQUE ET ENJEUX ACTUELS

Parmi la pléiade de radio-isotopes produits dans les chaines de désintégration naturelles, le radon et ses descendants sont les plus adaptés à l'étude des processus de dégazage magmatique du fait de leur affinité variable pour la phase gazeuse et de leurs demi-vies compatibles avec les échelles de temps visées (de quelques heures à quelques années). Alors que le radon fait l'objet d'une littérature beaucoup plus abondante que ses descendants dans le domaine de la géochimie des gaz volcaniques, force est de constater que la compréhension des processus de dégazage magmatique a nettement plus progressé grâce à l'étude des descendants du radon (^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po). Cette situation s'explique par le fait que le radon a été principalement étudié dans les gaz du sol et les gaz fumerolliens, où il est très concentré par rapport à l'atmosphère, au détriment des gaz d'origine directement magmatique qui sont plus difficiles d'accès. À l'inverse, les descendants du radon, en particulier ses descendants de vie longue mesurés dans les panaches de gaz (^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po), sont apparus depuis les années 1970 comme des indicateurs fiables et relativement accessibles de la dynamique du dégazage magmatique. Paradoxalement, le ^{222}Rn a été jusqu'à présent le grand absent des études de radioactivité des panaches de gaz, alors même que sa nature élémentaire de gaz noble laisse supposer qu'il est fortement enrichi dans la phase gazeuse du magma. Bien que cette absence ait été initialement justifiée par les premiers scientifiques qui se sont intéressés à la radioactivité des panaches de gaz (du fait principalement de la courte période de ^{222}Rn au regard de celle de ^{210}Pb), de nombreux éléments permettent aujourd'hui de réviser ce jugement et ouvrent la voie à une étude conjointe du radon et de ses descendants dans les panaches.

Ce chapitre est structuré de la façon suivante :

1) dans un premier temps, nous donnons un aperçu succinct de l'histoire et de l'utilisation du radon

en volcanologie, ainsi qu'une discussion de la signification des mesures de radon dans les gaz du sol et les gaz fumerolliens en termes de processus de dégazage magmatique. Cette signification s'avère limitée à cause de la complexité des mécanismes physico-chimiques intervenant entre la source magmatique et le point d'émission de ces gaz en surface. Ce constat explique en partie pourquoi, en dépit de sa célébrité et du nombre d'études qui lui ont été consacrées, le radon demeure très mal connu du point de vue du dégazage magmatique.

2) nous nous intéressons ensuite au cœur de notre sujet d'étude : l'étude de la dynamique du dégazage magmatique via la radioactivité des gaz. Nous faisons une revue détaillée de la méthode des déséquilibres radioactifs ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po dans les panaches de gaz magmatiques, et nous présentons une compilation des mesures disponibles à ce jour ainsi qu'une synthèse des modèles géochimiques permettant d'interpréter ces mesures.

3) nous introduisons ensuite une proposition théorique de couplage de la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po avec le ^{222}Rn qui permettrait de lever quelques limites actuelles de l'étude des déséquilibres radioactifs dans les gaz.

4) nous complétons enfin ce chapitre par un bilan des contraintes disponibles sur le dégazage magmatique du radon, apportées notamment par la pétrologie, la modélisation physique ou encore les mesures de descendants de vie courte du radon dans les panaches.

2.1 Le radon dans les gaz volcaniques

Écrire une synthèse de l'étude du radon en volcanologie est une entreprise considérable qui dépasserait le cadre de ce travail de thèse, tant la littérature scientifique est abondante à ce sujet. De plus, la grande majorité des études consacrées au radon dans les gaz volcaniques concernent les gaz fumerolliens, les gaz du sol ou les manifestation périphériques comme les sources thermales. Bien que fort intéressantes, ces études ne concernent pas directement le comportement du radon dans les magmas et sont donc peu pertinentes par rapport à notre problématique. En effet, le radon contenu dans ces émissions gazeuses (sol, fumerolles, sources thermales) provient en grande partie de l'émanation des roches du sous-sol avec lesquelles ces gaz sont en contact prolongé et ne reflète donc pas de façon directe les processus de dégazage magmatique. Cependant, ces études ne peuvent pas être passées sous silence car certaines d'entre elles apportent malgré tout des éclairages intéressants sur le dégazage magmatique du radon.

2.1.1 De la découverte à la surveillance opérationnelle

Sans dresser une histoire exhaustive, il est intéressant de revenir aux débuts de l'étude du radon sur les volcans, il y a plus d'un siècle, car les bases posées par ces travaux pionniers sont toujours valables aujourd'hui. La première observation d'une radioactivité propre aux gaz volcaniques dont nous avons trouvé mention remonterait à 1905 (Dutton 1906), moins de dix ans après la découverte de la radioactivité au tournant des XIX^{e} et XX^{e} siècles. À cette époque, les savants s'intéressent déjà aux gaz volcaniques depuis plusieurs décennies (voir par exemple l'ouvrage de Krafft 2003) et il n'est donc pas étonnant que l'engouement qui accompagne la découverte de la radioactivité se diffuse rapidement auprès des volcanologues. Dès 1923, Ludovico Sicardi mesure la radioactivité de gaz fumerolliens à

Vulcano et rapporte des valeurs de radon de l'ordre de 0.2 à 2 $\mathrm{MBq\,m^{-3}}$ (Sicardi 1940). L'activité obtenue au niveau du cratère de la Fossa est inférieure d'un ordre de grandeur à celle mesurée dans la zone périphérique de Lentia. Afin d'expliquer cette différence, Sicardi émet une hypothèse et pose les principales bases interprétatives qui sont aujourd'hui toujours en vigueur pour analyser les mesures de radon dans la majorité des gaz volcaniques. Selon lui, cette différence pourrait refléter un temps de parcours des gaz périphériques plus élevé (lié à un cheminement plus long et une vitesse plus faible), conduisant à une accumulation plus importante de radon par émanation de la roche. De plus, il souligne que cette émanation est d'autant plus favorisée que la roche est altérée par le gaz. Cet exemple est intéressant car il montre que dès les années 1940, les principaux schémas d'interprétation du radon dans les gaz fumerolliens et les gaz du sol sont déjà en place :

- le radon émis par les fumerolles provient en partie de son émanation dans le sol à partir du radium contenu dans les roches
- l'activité du radon reflète le temps de parcours des gaz dans le système hydrothermal et permet donc d'étudier leur dynamique
- le niveau de radon indique également le degré d'altération du sol, ce qui explique que les sols volcaniques sont des environnements riches en radon car souvent très altérés.

De nombreux autres travaux, effectués au cours de la première moitié du XX^{e} siècle au Japon mais aussi en Russie, témoignent de l'intérêt pour le radon dans les gaz volcaniques (voir par exemple la revue de Iwasaki *et al.* 1956), en particulier dans les fumerolles et les sources chaudes. Dans cette contribution très dense, les auteurs soulignent que la radioactivité des gaz volcaniques est systématiquement très élevée par rapport à l'air ambiant, mais également très variable géographiquement et au cours du temps, ce qui atteste de la sensibilité prononcée du radon en tant que traceur des gaz souterrains. Cette sensibilité n'est bien sûr pas sans lien avec l'engouement suscité par le radon en volcanologie dans la mesure où elle promet de pouvoir détecter d'infimes variations de la circulation du gaz en profondeur.

La popularité du radon en volcanologie s'est surtout forgée grâce aux premières études qui ont montré qu'on pouvait l'utiliser comme un précurseur des éruptions volcaniques. En 1975, Chirkov découvre que l'activité volcanique du volcan Karymsky est précédée par des anomalies de radon dans une source chaude voisine (Chirkov 1975). Cette étude ouvre la voie à l'étude du radon comme précurseur des éruptions volcaniques. Quelques années plus tard, une augmentation de l'activité du radon dans le gaz du sol est enregistrée de façon concomitante à une éruption du volcan Kilauea à Hawai (Cox *et al.* 1980). Plusieurs explications sont alors avancées pour comprendre la survenue de ces anomalies : Chirkov (1975) suggère que l'augmentation de la pression dans la chambre magmatique entraine la déformation des roches encaissantes et donc leur fracturation, ce qui a pour conséquence de faciliter la libération du radon à partir de la roche. Cox *et al.* (1980) retiennent également le rôle joué par l'augmentation de la perméabilité du sol mais considèrent plutôt que celle-ci favorise l'échappement d'une phase gazeuse riche en radon issue du magma en cours de remontée à l'approche de l'éruption. On perçoit là la principale difficulté liée à l'interprétation du radon dans les gaz fumerolliens et les gaz du sol : comment distinguer le radon produit dans le sol de celui produit dans le magma ?

Depuis ces travaux pionniers, la compréhension des mécanismes de formation et de transport du radon dans les milieux poreux a grandement progressé, grâce notamment à l'interêt porté au radon par la communauté des sismologues et des hydrogéologues. À la lumière de ces travaux, l'émanation du radon dans un sol apparait comme un phénomène éminemment complexe impliquant à la fois des effets nucléaires (recul atomique), mécaniques (fracturation), thermiques (thermo-émission) et chimiques (altération) (e.g. Gundersen & Wanty 1991; Mollo *et al.* 2018). Le transport du radon dans l'espace poral du sol est également un phénomène fort complexe impliquant des mécanismes diffusifs et convectifs, influencés par de nombreux paramètres physiques comme la géométrie du milieu poreux, la température et la pression ou encore la composition du gaz porteur (une revue très complète de ce phénomène a été donnée dans la thèse de Meslin 2008). L'interprétation des séries temporelles de radon recueillies sur les volcans doit donc reposer sur une dissection fine des différentes sources de variabilité affectant transport et émanation du radon à partir de la roche.

En parallèle, de nombreux réseaux de surveillance du radon dans les gaz du sol ont vu le jour sur plusieurs volcans. Initialement constitués de détecteurs passifs, ces réseaux ont rapidement évolué avec l'avènement au début des années 1990 de techniques permettant la mesure en continu du radon sur des périodes d'intégration courtes (de l'ordre de l'heure, Sabroux *et al.* 1991). De nombreuses anomalies accompagnant ou précédant l'activité volcanique ont été observées (par exemple, Segovia *et al.* 1997; Neri *et al.* 2016; Cigolini *et al.* 2018). De façon constrastée, le monitoring continu du radon dans les gaz fumerolliens s'avère constituer un défi que très peu de chercheurs ont tenté de relever (Faber *et al.* 2003; Zimmer & Erzinger 2003). L'étude du radon dans les gaz volcaniques ne se restreint pas uniquement aux gaz fumerolliens ou aux gaz du sol, et on recense également des études fondées sur l'enregistrement du radon dans des cavités souterraines (Martín-Luis *et al.* 2002) mais aussi dans les aquifères en base d'édifice (Barillon *et al.* 1993). Si le radon est principalement étudié sous l'angle de la surveillance opérationnelle, il a aussi été utilisé afin de cartographier des failles enterrées (Burton *et al.* 2004). La figure 2.1 dresse un tableau des différents environnements volcaniques dans lesquels le radon a été mesuré et étudié.

2.1.2 Quelle signature magmatique pour le radon dans les gaz fumerolliens et les gaz du sol ?

Une abondante littérature est consacrée à l'étude du radon dans les gaz volcaniques, en particulier les gaz fumerolliens et les gaz du sol. Cependant, de par leurs processus de formation, de réaction et de transport, ces gaz ne reflètent pas uniquement les processus magmatiques à l'œuvre en profondeur. De ce fait, l'information magmatique contenue dans un gaz volcanique n'est pas toujours simple à déchiffrer. Qu'en est-il du radon en particulier ? Quelles contraintes sur le dégazage magmatique est-il à même de fournir lorsqu'il est mesuré dans une fumerolle ou dans un sol ?

Les gaz fumerolliens comme les gaz du sol peuvent être décrits comme des gaz circulant au sein d'un milieu poreux dont la matrice est constituée de roches. La porosité peut également être partiellement occupée par une phase liquide. De ce point de vue, le radon contenu dans ces gaz peut provenir soit de la roche elle-même, soit d'un apport extérieur (gaz magmatique injecté dans le milieux poreux ou eau chargée en radon, par exemple). Contrairement à l'émanation de radon par la matrice poreuse qui est

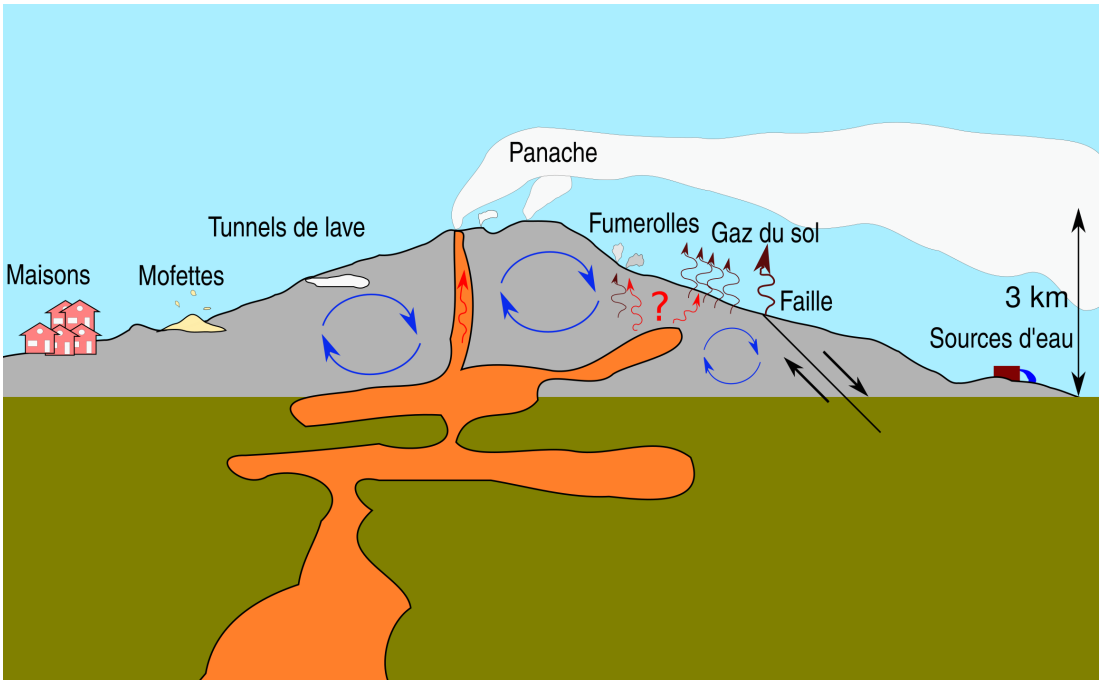


FIGURE 2.1 – Le radon ubiquiste. Synthèse des environnements volcaniques connus et étudiés pour la présence de radon. La complexité des sources et du transport du radon en profondeur est illustrée par le dessin de cellules hydrothermales (flèches cycliques bleues) avoisinant le système magmatique (en orange).

un phénomène ubiquiste, les apports extérieurs de radon ne se produisent qu'aux marges du système poreux. Par conséquent, la capacité des gaz fumerolliens ou des gaz du sol à conserver en surface une fraction de radon provenant d'une source magmatique profonde dépend en premier lieu du temps de transport vertical. Dans une situation où le transport vertical du gaz dans le milieux poreux est assuré principalement par diffusion, la lenteur de l'ascension des gaz fait que le radon mesuré en surface provient tout au plus d'une dizaine de mètres de profondeur (Pinault & Baubron 1996). Dans ce cas, il s'agit de radon produit par émanation de la roche. À l'inverse, si le radon est transporté par advection, un atome de radon parvenant à la surface peut provenir de profondeurs d'autant plus importantes que la vitesse verticale est élevée (voir par exemple la modélisation fournie par Neri *et al.* 2016). Il est alors plausible qu'une partie du radon émis en surface soit d'origine magmatique.

Plusieurs études se sont intéressées à l'origine du radon mesuré dans les gaz fumerolliens. Cioni *et al.* (1984) ont effectué une série de mesures ponctuelles des fumerolles de Vulcano (Sicile) pendant deux ans et ont rapporté une corrélation négative entre le radon et le rapport S/Cl, ainsi qu'une corrélation positive entre le radon et le contenu en eau des fumerolles. L'interprétation proposée par les auteurs est que le radon provient majoritairement d'une source superficielle sous influence de l'eau de mer et non d'une source profonde magmatique. En effet, le soufre signe principalement une contribution magmatique alors que l'eau et le chlore reflètent majoritairement l'apport d'eau de mer saline dans le système hydrothermal. De plus, les auteurs proposent que la présence d'eau liquide dans le système hydrothermal

pourrait accroitre l'émanation de radon depuis les grains de roches en minimisant le parcours des noyaux de recul dans l'espace poral. Ainsi, l'apport d'eau de mer dans le système hydrothermal entrainerait une augmentation de l'émanation de radon et donc de la concentration mesurée dans la fumerolle en surface. De façon intéressante, les données acquises quelques années plus tard par Le Cloarec *et al.* (1994) sur les fumerolles du même volcan (Vulcano) présentent une corrélation négative entre le radon et l'eau. Ces résultats pourraient donc suggérer à l'inverse que le radon provient majoritairement d'une source profonde potentiellement magmatique et subit une dilution variable lorsque la phase gazeuse interagit avec l'aquifère superficiel. Ces études n'étant pas synchrones, cette différence de comportement pourrait s'expliquer par une augmentation sur plusieurs années de la perméabilité du système hydrothermal aux gaz d'origine profonde (Le Cloarec *et al.* 1994). Quoi qu'il en soit, ces études démontrent que l'interprétation des mesures de radon dans les gaz fumerolliens n'est pas directe et ne peut faire l'économie d'une prise en compte de la complexité des systèmes hydrothermaux (interactions entre gaz magmatiques, eaux souterraines et roches).

En ce qui concerne les gaz du sol, un certain nombre d'études se sont intéressées à la signature magmatique potentielle du radon et ont abouti à des résultats contradictoires. Dans le cas du volcan Galeras en Colombie, Heiligmann *et al.* (1997) ont montré que les concentrations de radon dans les gaz du sol pouvaient être expliquées uniquement par l'émanation de ^{222}Rn à partir du ^{226}Ra des roches. L'intérêt de cette étude est d'avoir recueilli des échantillons de sol afin de mesurer en laboratoire l'activité de radon uniquement liée à l'émanation des roches de surface. Les auteurs ont ainsi pu comparer les activités de ^{222}Rn mesurées dans le sol sur le volcan aux activités mesurées dans les échantillons extraits du sol, le rapport des deux valeurs donnant une estimation de l'importance relative du dégazage profond par rapport à l'émanation des roches de surface. Ce faisant, ils n'ont observé aucune corrélation de cet indicateur avec le rapport isotopique δ^{13}C, dont la valeur est d'autant plus élevée que la composante magmatique du carbone est prononcée. L'absence de corrélation suggère donc que l'origine principale du radon n'est pas magmatique. De plus, l'observation de niveaux importants de radon dans les zones fracturées ou sismiquement actives pourrait simplement refléter une mobilité plus importante du gaz et/ou une plus grande émanation du radon liée à l'état mécanique du sol.

D'autres études, au contraire, identifient une signature magmatique du radon. C'est, par exemple, le cas de l'étude de Giammanco *et al.* (2007). Ces auteurs ont étudié la question de l'origine du radon dans les gaz du sol et les gaz fumerolliens de l'Etna à l'aide de mesures simultanées de ^{222}Rn, ^{220}Rn et de flux de CO_2. L'intérêt de mesurer simultanément les deux isotopes principaux du radon réside dans leur différence de demi-vie (3.8 jours pour ^{222}Rn contre 55 secondes pour ^{220}Rn) : un atome de ^{220}Rn mesuré en surface a été produit dans les dernières minutes précédant sa détection alors qu'un atome de ^{222}Rn peut être âgé de plusieurs jours lorsqu'il s'échappe dans l'atmosphère et peut donc provenir de plus profond. Le flux de CO_2 traduit quant à lui la quantité de gaz magmatique traversant le système hydrothermal ou le sol. Les mesures rapportées dans cette étude (voir figure 2.2a et b) montrent une augmentation de la concentration en ^{222}Rn avec le flux de CO_2 pour les sites caractérisés par un faible dégazage (sites de dégazage diffus sur le flanc Est, $\phi_{CO_2} < 1000\,\mathrm{g\,m^{-2}\,j^{-1}}$) suivie par une tendance de diminution pour les valeurs de flux plus élevées typiques des sites sommitaux (fumerolles de basses et hautes

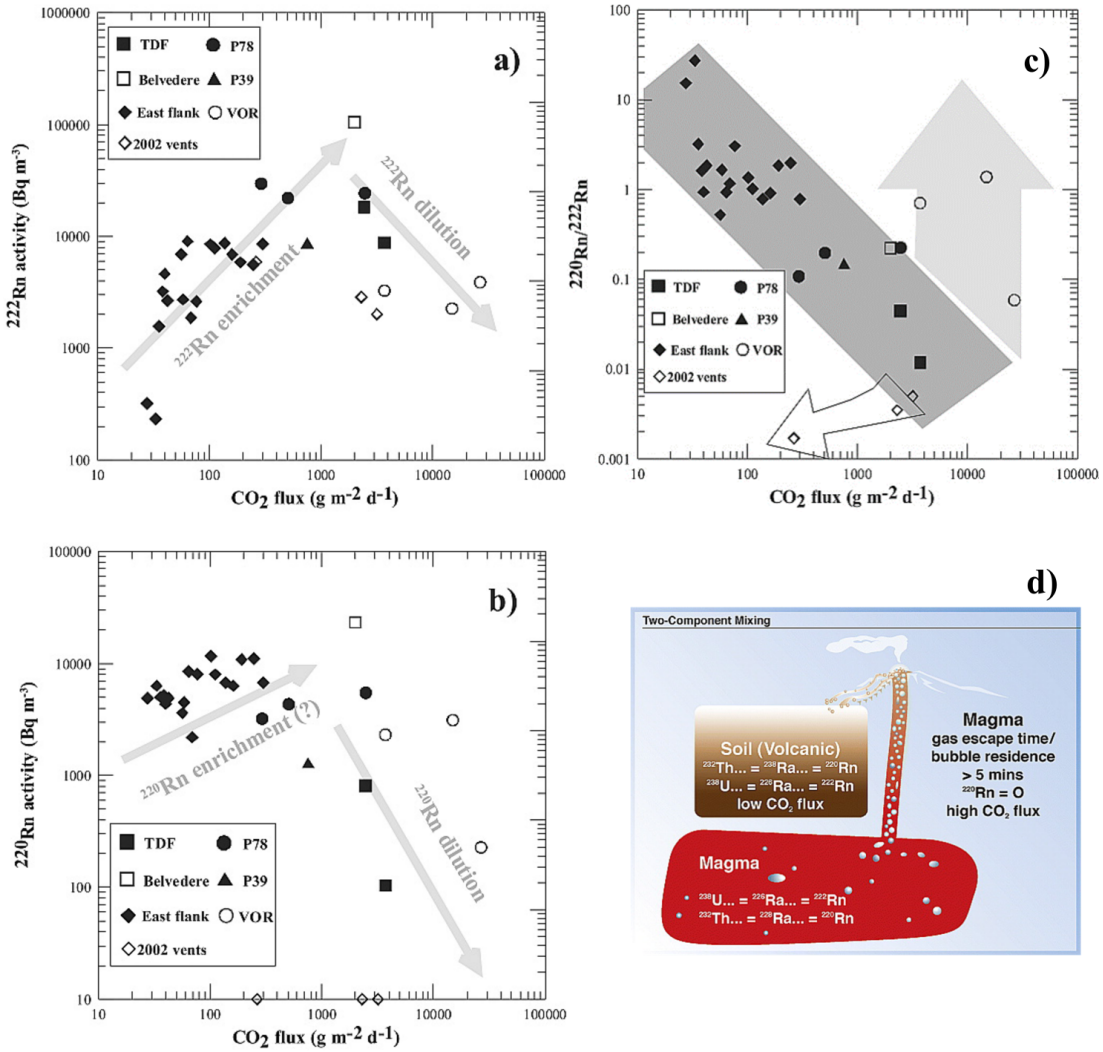


Figure 2.2 – Principales figures issues des travaux de Giammanco *et al.* (2007) sur l'Etna : variation des activités de ^{222}Rn (a), ^{220}Rn (b) et du rapport ^{220}Rn/^{222}Rn (c) dans le sol en fonction du flux de CO_2. Le modèle de mélange proposé par les auteurs est représenté en d.

températures). En ce qui concerne le ^{220}Rn, si à faible flux les concentrations sont globalement stables comparées à celles du ^{222}Rn, elles décroissent aussi fortement lorsque le flux devient très important ($\phi_{CO_2} > 2000\,\mathrm{g\,m^{-2}\,j^{-1}}$, voir figure 2.2b). L'interprétation proposée par les auteurs invoque un modèle de mélange à deux pôles entre un pôle magmatique profond dépourvu de ^{220}Rn (rapport ^{220}Rn/^{222}Rn nul) et caractérisé par un fort flux de CO_2, et un pôle superficiel présentant un rapport ^{220}Rn/^{222}Rn élevé et un faible flux de CO_2 (voir figure 2.2c et d). Ainsi la systématique ^{222}Rn-^{220}Rn-CO_2 permettrait d'informer quant à l'origine dominante (magmatique ou superficielle) du gaz émis en surface. Une lecture différente des données de Giammanco *et al.* (2007) peut cependant être proposée en s'inspirant des idées de Richon *et al.* (2010). En considérant le flux de CO_2 à l'échelle d'un site comme un indicateur de la vitesse de transport des gaz, on s'attend à ce que sa valeur varie de façon inversement proportionnelle au temps

de résidence du gaz dans le sol. Dans ce cadre, la corrélation ^{222}Rn – ϕ_{CO_2} obtenue sur le flanc Est pourrait s'interpréter comme la signature d'un mode d'émission du radon lié à une source profonde (mode de décroissance) : plus le flux est important, plus le temps de résidence dans le sol est court, moins le radon d'origine profonde a le temps de décroître et donc plus sa concentration est élevée en surface. À l'inverse, l'anti-corrélation ^{222}Rn – ϕ_{CO_2} obtenue sur les sites sommitaux s'interpréterait comme la signature d'un mode d'émission du radon lié à la production par le sol et les roches du système fumerollien (mode d'accumulation) : plus le flux est important, plus le temps de résidence dans le sol est court, moins l'accumulation de radon émané par le sol est importante et donc plus sa concentration est faible en surface. Le mode d'accumulation fournit également une interprétation valable dans le cas de ^{220}Rn mais le mode de décroissance n'a pas lieu d'être pour cet isotope à cause de sa demi-vie très courte. La stabilité du ^{220}Rn à bas flux de CO_2 (cas du flanc Est, voir figure 2.2b) pourrait s'expliquer par le fait que le temps de résidence du gaz dans les derniers mètres du sol demeure trop important (très supérieur à 5-10 minutes) pour que ses fluctuations entrainent des variations du niveau de ^{220}Rn. Ce schéma interprétatif aboutit donc à une conclusion diamétralement opposée à celle de Giammanco *et al.* (2007) avec les gaz sommitaux principalement composés d'un radon d'origine superficielle et des gaz périphériques davantage marqués par la contribution d'une source profonde (donc potentiellement magmatique). Cette conclusion n'est pas aberrante du point de vue géologique puisque la zone sommitale de l'Etna est connue pour être intensément fracturée et altérée, ce qui pourrait expliquer que l'émanation de radon du sol l'emporte sur la source profonde.

Il n'est pas question ici de trancher ce débat, ce qui d'ailleurs requiert davantage de données. L'étude de Giammanco *et al.* (2007) a néanmoins le mérite de montrer à quel point la déconvolution des origines du radon dans les gaz du sol et les gaz fumerolliens est délicate (un constat similaire peut être dressé à la lecture des travaux de Parks *et al.* 2013). À travers cet exemple, il apparait que l'utilisation du radon comme traceur de source magmatique est ambiguë dans la mesure où ce gaz est aussi un traceur du processus de transport. Cette capacité du radon à tracer les processus de transport provient à la fois de sa très brève espérance de vie et de son découplage avec le ^{226}Ra dans les fluides (Sabroux 1998). Par conséquent, l'information apportée par le radon des gaz du sol et les gaz fumerolliens ne peut être déchiffrée correctement si sources et processus de transport ne sont pas pris en compte simultanément. En d'autres termes, la détermination de la composante magmatique du radon de ces gaz nécessite une estimation indépendante du temps de résidence du gaz dans le sous-sol et une connaissance des différents termes de production, notamment celui lié au radium des roches du système hydrothermal (négligé par Parks *et al.* 2013). Une telle entreprise est loin d'être aisée à cause (i) de la diversité des sources pouvant contribuer à l'activité de ^{222}Rn des gaz volcaniques (notamment production par les roches du sol et apports d'origines magmatique, calcaire ou phréatique), mais aussi à cause (ii) de leur hétérogénéité (la production de radon dans le sol peut varier au sein de la colonne verticale de roches) et enfin à cause (iii) de la complexité des processus de transport. Par conséquent, l'étude des processus magmatiques par l'intermédiaire des mesures de radon dans les gaz du sol et les gaz fumerolliens s'avère extrêmement spéculative en l'état des connaissances actuelles.

2.2 Le déséquilibre ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po dans les panaches de gaz : une fenêtre directe sur les processus magmatiques

2.2.1 Historique des années 1970 à nos jours

L'intérêt scientifique pour la radioactivité des panaches de gaz volcaniques remonte au plus tard aux années 1970 (Lambert *et al.* 1976; Polian & Lambert 1979), décennie au cours de laquelle l'équipe du Centre des Faibles Radioactivités, laboratoire commun au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) et au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), effectue les premières mesures que nous avons recensées au cours de notre étude bibliographique. Bien qu'il soit difficile de connaitre précisément les circonstances qui ont motivé cette première exploration scientifique, il est possible de supposer à la lecture de ces travaux qu'il s'agissait d'évaluer la contribution des émissions volcaniques à la radioactivité atmosphérique, domaine dans lequel les auteurs s'étaient précédemment illustrés (e.g. Lambert *et al.* 1970) [a].

Dès ces premières mesures, effectuées sur l'Etna, un enrichissement des panaches en descendants de vie longue du ^{222}Rn (^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po) par rapport à l'atmosphère est mis en évidence. Étant donné les demi-vies des descendants de masse 210 du ^{222}Rn, les auteurs concluent que la présence de ces descendants ne peut pas s'expliquer par décroissance de ^{222}Rn dans le panache et implique l'émission par le magma de ces radio-isotopes. De plus, les activités des descendants de vie longue de ^{222}Rn sont trouvées très éloignées de l'équilibre radioactif qui est supposé prévaloir dans les laves, ce qui augure de la possibilité d'utiliser les descendants du radon pour étudier les échelles de temps des processus de dégazage magmatique. En effet, si les déséquilibres radioactifs mesurés dans les panaches peuvent s'interpréter au premier ordre comme le résultat d'une différence de volatilité entre Pb, Bi et Po, ils pourraient également refléter les échelles de temps des processus de dégazage. Cette étude pionnière s'est également intéressée à la radioactivité de vie courte dans le panache. Elle a ainsi pu mettre en évidence l'enrichissement du panache en ^{212}Pb et ^{212}Bi mais a échoué à détecter un enrichissement en ^{222}Rn (ces premières mesures de 1976 sont analysées en détail par la suite, voir en 2.4.3). Quelques années plus tard, en 1977-1978, c'est sur les pentes du volcan Erebus en Antarctique que se déroule l'étape suivante de cette histoire (Polian & Lambert 1979). L'étude vient confirmer les découvertes effectuées sur l'Etna et permet également d'aller plus loin dans la caractérisation de la radioactivité de courte-période du gaz volcanique. En effet, les activités volumiques du ^{222}Rn et de ses premiers descendants sont beaucoup plus faibles dans l'atmosphère antarctique que dans une atmosphère continentale classique, du fait à la fois de la calotte glaciaire arrêtant les émissions de radon du socle continental et de l'isolement des masses d'air antarctique de la circulation atmosphérique générale.

Dès 1982, parait un article de synthèse (Lambert *et al.* 1982) qui rapporte de nouvelles mesures de radioactivité dans les panaches de 11 volcans différents, preuve que l'activité de mesure se développe rapidement. Cependant, cette synthèse est focalisée sur l'estimation du flux volcanique de radioactivité

a. Jacques Labeyrie avait accueilli à la même période son ami Haroun Tazieff et son équipe au sein du CFR qu'il dirigeait, et l'on peut librement supposer que l'arrivée des volcanologues n'est pas sans lien avec l'ouverture de cette nouvelle thématique scientifique au carrefour de la volcanologie et des sciences de l'atmosphère. Nous joignons ici une nécrologie de Gérard Lambert dont le rôle a certainement été central dans la naissance de l'étude de la radioactivité des gaz volcaniques (http://www.amaepf.fr/archives/arch_necro/notice_necro/lambert_gerard.htm).

dans l'atmosphère et n'aborde pas les implications volcanologiques de ces mesures. Ce n'est que trois années plus tard que paraissent les premiers travaux consacrés à l'interprétation volcanologique des déséquilibres radioactifs dans les panaches (Lambert *et al.* 1985). Un lien entre les déséquilibres mesurés dans les panaches et la dynamique du magma à l'intérieur du volcan est proposé pour la première fois. Le modèle théorique proposé par les auteurs permet de déterminer deux paramètres dynamiques du dégazage à partir des valeurs des déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb : la proportion de magma non dégazé dans le réservoir où se produit le dégazage et le temps de transfert des gaz de ce réservoir vers la surface (le modèle et ses paramètres sont présentés plus amplement par la suite). Ce cadre théorique dominera les interprétations des mesures de radioactivité dans les panaches jusqu'aux années 2000, une quinzaine d'années au cours desquelles l'activité scientifique se focalise principalement sur la constitution d'une base d'observations très fournie et de séries temporelles très resserrées (Le Cloarec *et al.* 1988b; Le Cloarec & Pennisi 2001), ainsi que sur l'étude de la volatilité intrinsèque des métaux Pb, Bi et Po qui contraignent les prédictions du modèle de Lambert (Pennisi *et al.* 1988). C'est sur l'Etna que l'effort observationnel est porté au plus haut niveau avec plus de 500 mesures entre 1983 et 1995, dont 200 pour la seule année 1986 au cours de laquelle plusieurs mesures sont effectuées chaque semaine de mai à octobre, ce qui permet d'établir un lien entre l'activité volcanique et la radioactivité du panache volcanique (Le Cloarec *et al.* 1988b).

La remise en question du modèle de Lambert intervient avec le nouveau millénaire (Gauthier *et al.* 2000a) et s'accompagne de la publication d'un nouveau modèle de dégazage plus général (dont le modèle de Lambert est un cas particulier) qui permet d'expliquer des valeurs particulièrement élevées du déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb mesurées sur le volcan Stromboli. La principale innovation de cette approche théorique est d'introduire un renouvellement d'intensité variable du magma dans le réservoir de dégazage (le temps de résidence du magma remplaçant alors la proportion de magma non dégazé dans le modèle précédent), ce qui permet *in fine* d'expliquer la genèse de forts enrichissements en ^{210}Po. Ce modèle a par la suite été appliqué à plusieurs volcans dont l'Erebus en Antarctique (Crain, Jessie Larkin 2002) et Ambrym au Vanuatu (Allard *et al.* 2016), ce qui a permis de déterminer de façon originale et novatrice les volumes des réservoirs de dégazage associés à ces édifices à conduit ouvert.

Les déséquilibres radioactifs ont aussi été utilisés pour caractériser le dégazage de systèmes volcaniques ne rentrant pas strictement dans la catégorie des volcans à conduit ouvert. Les gaz magmatiques émis par le dôme de lave actif du Merapi (Indonésie) ont été ainsi analysés, de façon conjointe aux émissions fumerolliennes du volcan, ce qui a permis de mettre en évidence le dégazage en système ouvert du magma en profondeur (Le Cloarec & Gauthier 2003). Plus récemment, les déséquilibres radioactifs mesurés dans le panache émis par l'éruption fissurale du volcan Holuhraun en Islande ont permis d'identifier un épisode de dégazage précoce du magma avant son intrusion et d'estimer la vitesse de transfert du magma vers le site éruptif (Gauthier *et al.* 2016).

2.2.2 Caractérisation de la radioactivité des panaches de gaz

Dès les travaux pionniers de Lambert *et al.* (1976), le panache de gaz émis par l'Etna apparait comme très enrichi en radioactivité par rapport à l'atmosphère, du fait de la présence de ^{210}Pb, ^{210}Bi et

^{210}Po à des niveaux inhabituels. Des enrichissements similaires ont ensuite été mis en évidence sur de nombreux autres volcans, démontrant le caractère systématique de l'émission gazeuse de radioactivité par le volcanisme. Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes attachés à dresser une compilation des mesures de radioactivité effectuées dans les panaches volcaniques depuis les années 1970. Ce travail de compilation nous a permis de quantifier l'enrichissement moyen en radioactivité des panaches volcaniques et sa variabilité. Les activités volumiques mesurées dans les panaches ne sont cependant pas très intéressantes du point de vue géochimique car leurs valeurs et variabilités sont essentiellement contrôlées par le taux de dilution du gaz magmatique dans l'atmosphère. À l'inverse, à la lumière de presque un demi-siècle d'observations, les déséquilibres radioactifs entre ^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po (rapports d'activité) apparaissent indépendants des processus d'injection dans l'atmosphère et préservent une signature chimique d'origine magmatique.

La table 2.1 liste les différentes études que nous avons compilées, ainsi que le ou les volcans correspondants, la période d'étude, le nombre d'échantillons rapportés et d'éventuelles informations associées. Cette compilation est volontairement limitée aux mesures de ^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po effectuées au sein de panaches de gaz émis en condition de conduit ouvert (et de dôme de lave actif) en excluant les mesures faites au sein de panaches d'origine principalement fumerollienne. En appliquant ce critère de sélection, plus de 500 mesures individuelles ont été recensées.

Une première constatation s'est imposée à l'issue de ce travail de compilation : le format utilisé pour rapporter les résultats de mesure est très variable d'une étude à l'autre. Par exemple :

- certaines études ne rapportent pas les activités mesurées dans le panache mais uniquement les déséquilibres radioactifs.
- les conditions de prélèvement ne sont pas toujours connues (lieu, durée, débit d'aspiration).
- quelques études rapportent uniquement des valeurs moyennes calculées à partir de plusieurs échantillons.

De plus, le traitement des incertitudes varie également beaucoup. Certaines études fournissent une valeur d'incertitude type, soit sur les activités soit sur les déséquilibres. D'autres, plus rares, fournissent une incertitude pour chaque échantillon. Enfin, quelques études n'en fournissent tout simplement pas. Au-delà de la question de la communication des incertitudes, les techniques de mesure employées et la calibration de la mesure sont décrites avec extrêmement peu de détails. Par conséquent, la traçabilité métrologique de ces centaines de mesure ne peut pas être assurée, et il est malheureusement difficile d'estimer a posteriori la qualité de ce jeu de données.

Table 2.1 – Compilation des mesures de radioactivité des panaches de gaz volcaniques (citation, volcan et période de l'étude, nombre d'échantillons rapportés, autres espèces mesurées conjointement et autres informations).

Citation	Volcan	Période	Nombre d'échantillons	Autres espèces	Autres informations (notes)
Lambert *et al.* (1976)	Etna	1976	7		a
Polian & Lambert (1979)	Erebus	1977-1978	9		b
Lambert *et al.* (1982)	Etna	1976-1981	nd		c
	Stromboli	1978			
	Erebus	1978			
	Merapi	1978-1979			
	Santiago - Masaya	1980			
Lambert *et al.* (1985)	Etna	1976-1984	43		d
Le Cloarec *et al.* (1988b)	Etna	1986	208		e
Gauthier *et al.* (2000a)	Stromboli	1985-1997	27		f
Crain, Jessie Larkin (2002)	Erebus	1999-2001	34	✓	g
Le Cloarec & Pennisi (2001)	Etna	1983-1995	219		h
Le Cloarec & Gauthier (2003)	Merapi	1978-1995	45	✓	i
Allard *et al.* (2016)	Ambrym	2007-2008	10	✓	j
Gauthier *et al.* (2016)	Holuhraun	2016	1	✓	k
Terray, Luca (2017)	Etna	2016	9	✓	l
Terray *et al.* (2018)	Etna	2015	7		
		Total	**> 619**		

a. Cette étude rapporte également des valeurs d'activité de ^{222}Rn (via mesure de ^{218}Po), de ^{212}Pb et ^{212}Bi.
b. Cette étude rapporte également des valeurs d'activité pour les radio-isotopes suivants :^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi et ^{212}Pb.
c. Il s'agit d'une compilation de données de radioactivité des panaches volcaniques mais le nombre d'échantillons et les conditions de prélèvement ne sont pas connus.
d. Seules les valeurs des déséquilibres ^{210}Po/^{210}Pb et ^{210}Bi/^{210}Pb sont retranscrites dans le texte, avec une incertitude associée.
e. Seules les valeurs des déséquilibres ^{210}Po/^{210}Pb et ^{210}Bi/^{210}Pb sont retranscrites dans le texte, sans information quant à l'incertitude associée.
f. Une originalité de cette étude est de contenir plusieurs échantillons prélevés par avion.
g. L'étude contient également des mesures conjointes de SO_2.
h. L'étude ne fournit que des valeurs moyennes et écart-types du déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb sur des périodes de 1 à 3 mois.
i. L'étude contient également des mesures conjointes de SO_2.
j. L'étude contient également des mesures conjointes de SO_2.
k. L'étude contient également des mesures conjointes de SO_2, HCl, HF et d'éléments trace.
l. L'étude contient également des mesures conjointes de SO_2, HCl, HF et d'éléments trace.

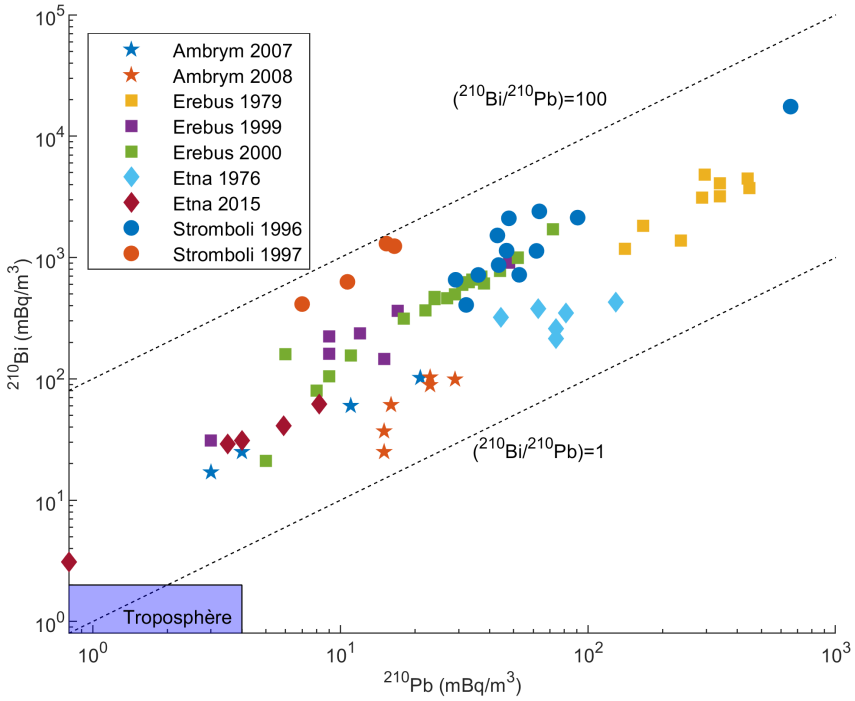
2.2.2.1 Enrichissements en ^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po dans les panaches

La figure 2.3 représente les activités volumiques de ^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po mesurées dans les panaches de différents volcans depuis les années 1970. Les activités de ^{210}Bi et ^{210}Po sont représentées en fonction des activités de ^{210}Pb. Lorsque les échantillons ont été collectés à plusieurs reprises, au cours de périodes distinctes (à l'occasion de différentes missions), un code couleur permet de distinguer ces périodes (pour ne pas encombrer la figure, le nombre de périodes distinctes par volcan est limité à deux et le cas échéant, les deux périodes ayant le plus grand nombre d'échantillons sont figurées). Tout d'abord, il convient de remarquer que les activités volumiques dans les panaches sont largement supérieures aux activités atmosphériques (également représentées dans la figure 2.3), ce qui caractérise un enrichissement très net en radioactivité des panaches de gaz volcanique. Par conséquent, les activités volumiques dans le panache peuvent être considérées comme étant d'origine intégralement volcanique et ne sont pas corrigées des activités atmosphériques. Il faut cependant garder à l'esprit que cette simplification peut éventuellement atteindre ses limites dans le cas du ^{210}Pb puisque les plus faibles activités volumiques que nous avons recensées sont voisines des valeurs maximales parfois relevées dans l'atmosphère. Dans le cas du ^{210}Bi et a fortiori du ^{210}Po, cette simplification est au contraire très robuste étant donné l'écart d'activité d'au moins un ordre de grandeur dans l'immense majorité des échantillons pour ^{210}Bi, et l'écart d'activité de trois ordres de grandeur pour ^{210}Po. De plus, il est intéressant de noter que les activités volumiques des trois radio-isotopes occupent trois ordres de grandeur, de $1\,\mathrm{mBq\,m^{-3}}$ à $1\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ pour ^{210}Pb, de $10\,\mathrm{mBq\,m^{-3}}$ à $10\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ pour ^{210}Bi et de $0.1\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ à $100\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ pour ^{210}Po. Sur un même volcan et au cours d'une même campagne de prélèvement, les activités volumiques dans le panache peuvent aussi varier de plusieurs ordres de grandeur. Une telle variabilité traduit l'effet majeur de la dilution atmosphérique en fonction du lieu de prélèvement et des conditions aérologiques. Par conséquent, ces valeurs d'activités ne sont que de peu d'utilité du point de vue géochimique et ne renseignent pas sur les activités du gaz magmatique pur (non dilué).

2.2.2.2 Droites de mélange et déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb dans les panaches

Si les activités volumiques mesurées dans les panaches sont au premier ordre déterminées par la dilution atmosphérique, et sont donc très éloignées de la concentration magmatique (avant dilution dans l'air), il est toutefois possible de déterminer les déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb du gaz magmatique pur à partir de mesures dans les panaches. Cette possibilité repose sur la mise en évidence de droites de mélange au sein de la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po. De telles droites de mélange ont été rapportées pour la première fois par Gauthier *et al.* (2000a) à Stromboli (figure 2.4). Comme on peut le constater sur la figure 2.4 (et de façon tendancielle sur la figure 2.3), les ensembles de points obtenus en traçant les activités volumiques de ^{210}Bi et ^{210}Po en fonction de ^{210}Pb décrivent des tendances linéaires passant par zéro. Ces tendances s'interprètent comme des droites de mélange à deux pôles entre un pôle atmosphérique de composition pratiquement nulle et un pôle volcanique enrichi en radioactivité. La position de ce pôle ne peut bien sûr pas être définie sans connaître précisément le coefficient de dilution du panache, mais en réalité cela importe peu. En effet, puisque le pôle de mélange atmosphérique a une composition nulle, les déséquilibres radioactifs caractérisant le pôle de mélange volcanique peuvent être déterminés en calculant la pente de la régression linéaire. Ainsi, les valeurs obtenues sont représentatives du gaz volcanique pur (pôle de mélange volcanique) et sont indépendantes de la dilution atmosphérique.

(a)



(b)

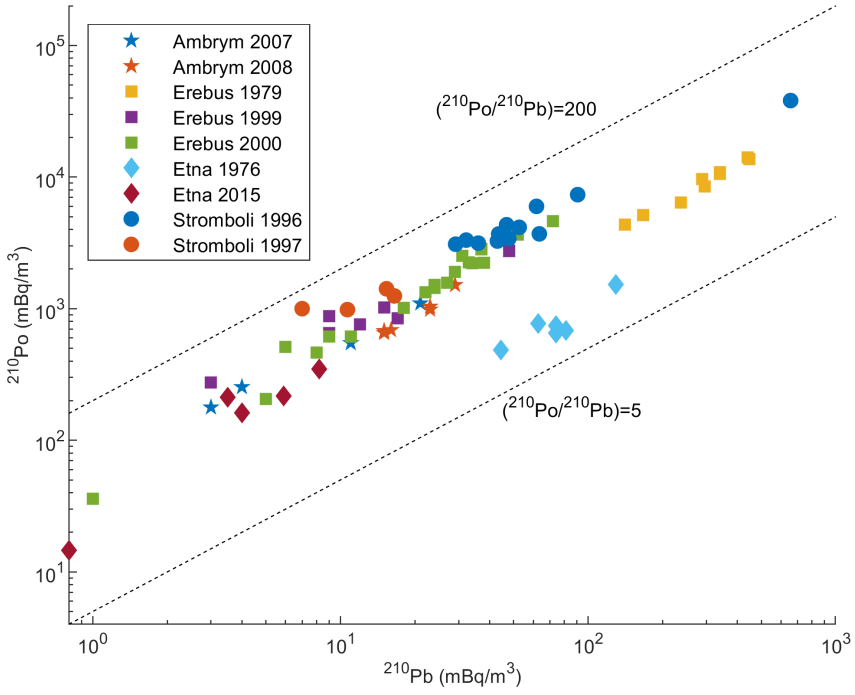


Figure 2.3 – Compilation des mesures d'activité volumique des descendants de vie longue de ^{222}Rn dans les panaches de gaz volcaniques de différents volcans. (a) Activités volumiques de ^{210}Bi en fonction de ^{210}Pb. La plage de valeurs correspondant aux activités troposphériques est indiquée en bleu (d'après les valeurs données par l'UNSCEAR, e.g. UNSCEAR 2010) (b) Activités volumiques de ^{210}Po en fonction de ^{210}Pb. La plage de valeurs troposhériques n'est pas indiquée afin de ne pas écraser la figure. En effet les valeurs atmosphériques de ^{210}Po sont de l'ordre de 10^{-2} mBq m^{-3} (voir par exemple Daish *et al.* 2005).

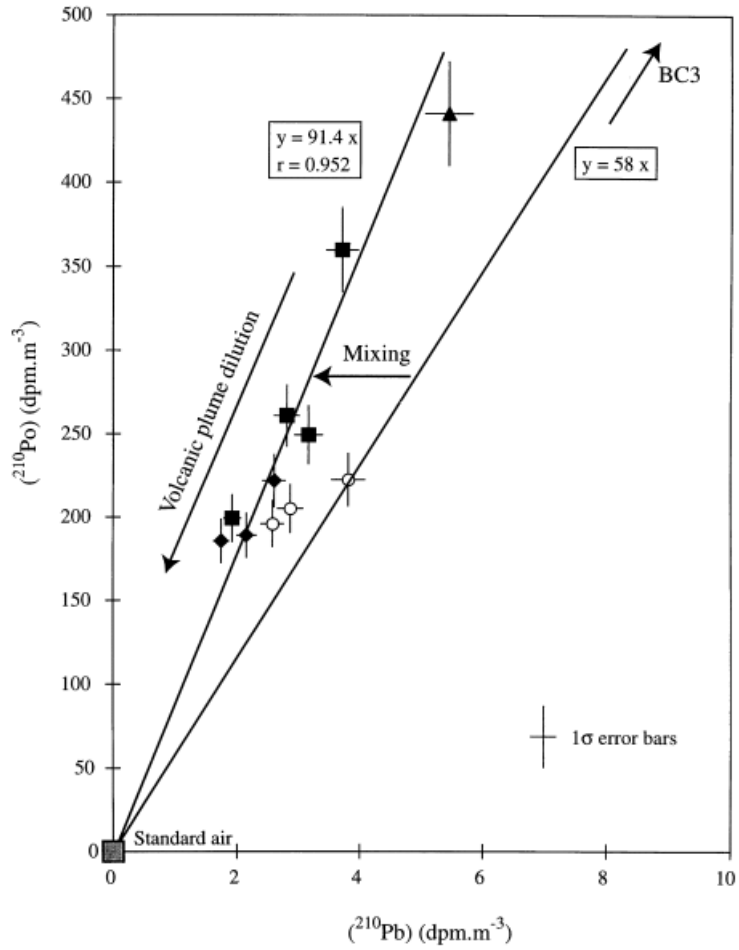


FIGURE 2.4 – Activités de ^{210}Po et ^{210}Pb mesurées à Stromboli et rapportées par Gauthier *et al.* (2000a). La figure a été extraite de l'article en question. BC3 désigne un échantillon hors de la gamme représentée.

La mise en évidence de telles droites de mélange est riche d'enseignements. D'une part, cela démontre que la radioactivité du panache a une composition unique. Il ne s'agit donc pas d'un mélange à plusieurs sources, ce qui permet donc d'exclure la contribution potentielle de fumerolles externes qui présenteraient une signature très différente du gaz magmatique. Il est toutefois possible d'imaginer une contamination du gaz magmatique par des gaz fumerolliens en amont de l'injection et de la dilution dans l'atmosphère, ce qui aurait pour conséquence de modifier la position du pôle de mélange volcanique sans affecter la tendance linéaire. Cependant, une telle contamination apparait comme fort improbable à la lumière des travaux rapportés par Lambert, G. (1983). En effet, les déséquilibres radioactifs ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb mesurés dans les fumerolles sont généralement différents des déséquilibres mesurés dans les panaches. Par conséquent, on peut en conclure que le pôle de mélange enrichi est donc un pôle de composition magmatique. Si une contribution des fumerolles existe, celle-ci est soit négligeable soit de signature identique. De plus, l'approche fondée sur l'étude des droites de mélange permet de révéler une

différence de signature dans le cas où plusieurs évents sont présents. C'est le cas par exemple à Stromboli (voir figure 2.4) où une bouche dégazante semble associée à un pôle de composition légèrement différent des autres.

Comme on peut le voir sur les figures 2.3a et b, les déséquilibres varient entre 1 et 100 pour ^{210}Bi/^{210}Pb et entre 5 et 200 pour ^{210}Po/^{210}Pb. En comparaison, ces déséquilibres sont presque toujours inférieurs à l'unité dans l'atmosphère (0.5 pour ^{210}Bi/^{210}Pb et 0.1 pour ^{210}Po/^{210}Pb, voir par exemple Poet *et al.* 1972; Daish *et al.* 2005; Terray *et al.* 2020c). La figure 2.5 présente l'intégralité des valeurs de déséquilibres radioactifs ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb recensées dans notre compilation (échantillon par échantillon). Comme on peut le voir, l'Etna occupe une place à part en concentrant la grande majorité des mesures recensées dans la compilation. Les échantillons de l'Etna présentent des déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb caractérisés tous deux par un mode statistique similaire à une valeur de 20-30. De façon contrastée, le déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb apparait systématiquement plus élevé que le déséquilibre ^{210}Bi/^{210}Pb pour les autres volcans étudiés. Les déséquilibres ^{210}Po/^{210}Pb définissent un mode à 60-70, alors que les déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb semblent répartis de façon plus uniforme dans la gamme 1-40.

Mis à part cette possible différence de signature entre l'Etna et les autres volcans étudiés, les déséquilibres radioactifs dans les gaz ne permettent pas de séparer les volcans en fonction de leur situation géodynamique ou de leur source magmatique profonde. Au contraire, les valeurs de déséquilibres sont communes à ces différents types de contexte, ce qui illustre bien le fait que les déséquilibres radioactifs ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po ne peuvent pas être utilisés comme des traceurs de source. En revanche, ils s'avèrent être utiles comme traceurs de processus, comme nous le décrivons dans la sous-section suivante (2.2.3). Enfin, la gamme de variation des déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb apparaissant dans la figure 2.5 est très large (deux ordres de grandeur), ce qui augure de la résolution des méthodes géochimiques de traçage s'appuyant sur la radioactivité des panaches.

2.2.3 Du déséquilibre radioactif au réservoir magmatique

Dès les premiers travaux dans les années 1970 (Lambert *et al.* 1976; Polian & Lambert 1979), il est acquis que les descendants de vie longue du radon mesurés dans les panaches ne peuvent provenir entièrement de la désintégration de ^{222}Rn dans le gaz magmatique. Cela apparait en effet irréaliste compte tenu des demi-vies de ^{210}Pb et ^{210}Po et de l'observation de déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb [b]. Il est plus probable que les descendants de vie longue soient directement émis par le magma lors du dégazage. Dans ce cadre, l'observation de déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb largement supérieurs à 1 traduit au premier ordre une volatilité beaucoup plus importante pour Bi et Po que pour Pb, dans la mesure où l'on peut supposer que les descendants du radon étaient initialement à l'équilibre radioactifs dans le magma. Ceci étant, les demi-vies de ^{210}Bi et ^{210}Po sont comparables aux échelles de temps des processus volcaniques superficiels et les déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb sont donc susceptibles d'évoluer à partir de leur valeur initiale dictée par la volatilité respective des éléments chimiques. Moins de dix ans après les travaux de Lambert *et al.* (1976), apparait donc l'idée d'utiliser

b. Dans l'atmosphère, où la source principale de ^{210}Pb et ^{210}Bi est la décroissance de ^{222}Rn, le déséquilibre ^{210}Bi/^{210}Pb est généralement inférieur à 1 (Poet *et al.* 1972). Cette rupture d'équilibre s'explique notamment par le fait que le temps de résidence des aérosols dans l'atmosphère est du même ordre de grandeur que la demi-vie de ^{210}Bi (quelques jours), en conséquence de quoi la perte d'activité liée au dépôt des aérosols n'est pas négligeable devant la production par décroissance de ^{210}Pb.

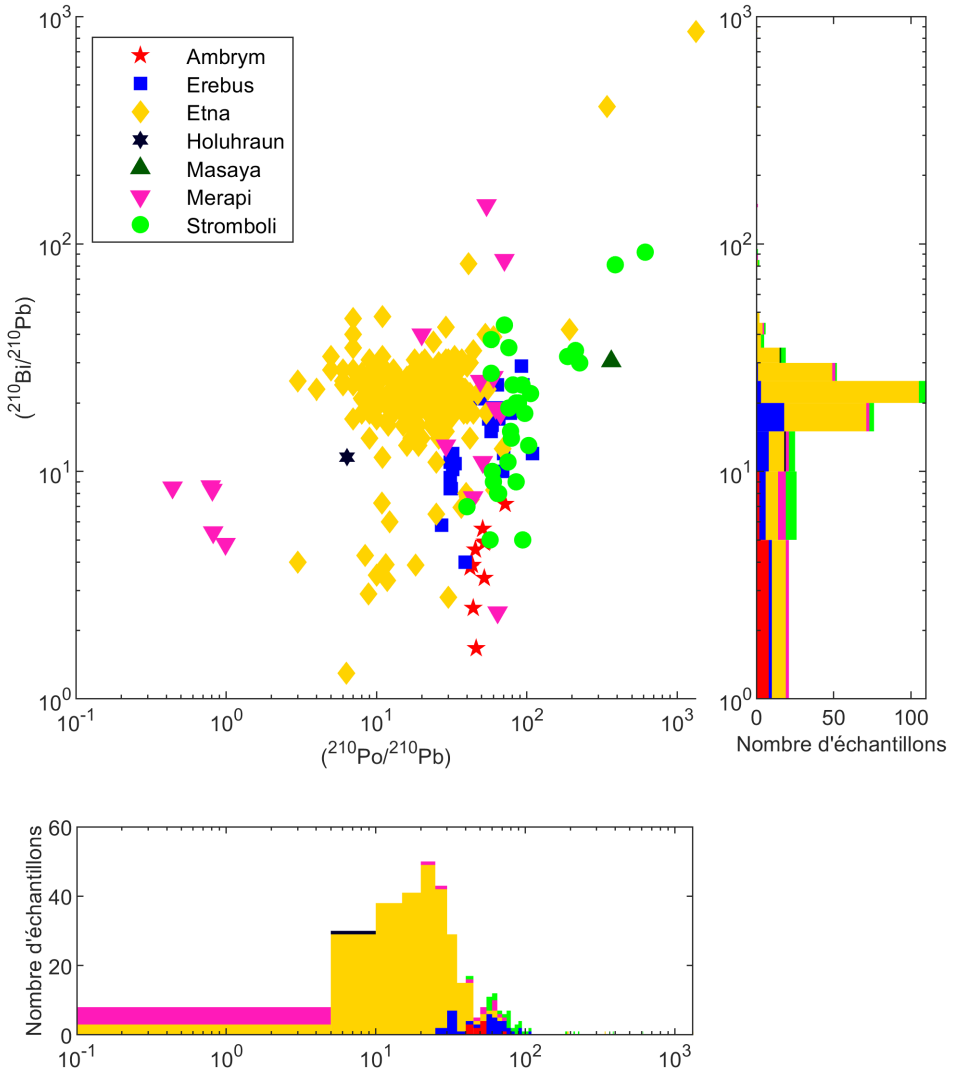


Figure 2.5 – Compilation de l'intégralité des valeurs de déséquilibres radioactifs $^{210}Bi/^{210}Pb$ et $^{210}Po/^{210}Pb$ dans les panaches volcaniques (voir table 2.1).

la radioactivité du panache afin de contraindre les mécanismes de dégazage. En effet, à condition de pouvoir relier théoriquement les déséquilibres radioactifs au processus de dégazage, les déséquilibres radioactifs $^{210}Bi/^{210}Pb$ et $^{210}Po/^{210}Pb$ promettent de pouvoir déterminer des paramètres dynamiques du dégazage magmatique.

2.2.3.1 Le modèle de Lambert *et al.* (1985)

Le premier modèle explicatif des déséquilibres radioactifs mesurés dans les panaches de gaz magmatiques a été proposé par Lambert *et al.* (1985). Dans ce modèle, le réservoir où se produit le dégazage

est supposé représenter une petite portion de l'ensemble du système magmatique où coexistent du magma juvénile riche en espèces volatiles et du magma ayant déjà perdu la majeure partie de ses éléments volatils. Les auteurs supposent l'existence d'un mécanisme de convection permettant d'assurer la réalimentation du réservoir de dégazage en magma juvénile à partir du système magmatique. Cette réalimentation est supposée se produire de façon instantanée, ce qui, on va le voir, constitue la principale limitation de ce modèle. Ainsi, lorsque le magma juvénile pénètre dans le réservoir de dégazage, il se mélange avec le magma déjà présent et les éléments volatils sont libérés immédiatement et constituent le gaz magmatique. L'activité de chaque radio-isotope dans le gaz magmatique est déterminée à partir de l'activité du magma contenu dans le réservoir de dégazage entier et d'un coefficient d'émanation ϵ_X désignant la fraction d'un élément X volatilisée :

$$(X)_g = \epsilon_X (X)_m \tag{2.1}$$

où $(X)_g$ et $(X)_m$ désignent respectivement les activités de l'isotope X dans le gaz et dans le magma du réservoir de dégazage. Dans le cas de ^{210}Pb et ^{210}Bi, les auteurs du modèle considèrent que la présence de magma déjà dégazé dans le réservoir n'influe pas sur l'activité susceptible d'être dégazée. En effet, ^{210}Pb est très peu volatil comme l'indiquent les valeurs du rapport ^{210}Pb/^{226}Ra très proches de l'équilibre radioactif mesurées dans les laves, ce qui suggère que l'activité du magma dégazé est très comparable à celle du magma non dégazé. Pour ce qui est de ^{210}Bi, les auteurs considèrent que sa faible demi-vie (5 jours) garantit sa régénération dans le magma dégazé par décroissance de ^{210}Pb, et donc que l'activité du magma dégazé est aussi similaire à celle du magma juvénile. En adoptant ces deux hypothèses simplificatrices, les activités de ^{210}Pb et ^{210}Bi dans le gaz magmatiques s'écrivent donc :

$$(X)_g = \epsilon_X (X)_0 \tag{2.2}$$

où $(X)_0$ désigne l'activité du magma juvénile pour lequel l'équilibre radioactif est supposé prévaloir, c'est-à-dire :

$$(^{226}\text{Ra})_0 = (^{222}\text{Rn})_0 = (^{210}\text{Pb})_0 = (^{210}\text{Bi})_0 = (^{210}\text{Po})_0 \tag{2.3}$$

Dans le cas de ^{210}Po, sa demi-vie plus importante ne permet plus aux auteurs de supposer sa régénération dans le réservoir de dégazage. Afin de tenir compte du fait que le ^{210}Po contenu dans le magma du réservoir de dégazage ne saurait être à l'équilibre radioactif avec le reste de la chaine, un facteur correctif σ est introduit :

$$\sigma = \frac{(^{210}\text{Po})_m}{(^{210}\text{Po})_0} \tag{2.4}$$

de telle sorte que :

$$(^{210}\text{Po})_g = \sigma \epsilon_{\text{Po}} (^{210}\text{Po})_0 \tag{2.5}$$

Enfin, le modèle considère que le transit des gaz au sein du réservoir de dégazage avant d'atteindre la surface n'est pas instantané et que l'activité de chaque radio-isotope évolue au cours de ce transit selon la loi de décroissance radioactive en chaine. Le modèle considère une décroissance en chaine à trois membres (^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po) et néglige le rôle du ^{222}Rn. En effet, d'après l'équation 2.2, le rapport d'activité ^{222}Rn/^{210}Pb initial du gaz magmatique vaut $\epsilon_{\text{Rn}}/\epsilon_{\text{Pb}}$, ce qui a posteriori est une valeur proche de 100 ($\epsilon_{\text{Rn}} = 1$ et $\epsilon_{\text{Pb}} = 0.015$, voir la sous-section 2.2.4). Cette valeur apparait insuffisante pour que

la décroissance de ^{222}Rn influe sur l'activité de ^{210}Pb dans le gaz (la désintégration d'un Becquerel de ^{222}Rn donnant naissance à une activité de 4.7×10^{-4} Bq de ^{210}Pb, la désintégration de tous les atomes de ^{222}Rn contenus initialement dans le gaz magmatique n'augmenterait l'activité de ^{210}Pb que de 5 %). En appliquant la loi de décroissance en chaine, et en procédant à quelques simplifications une expression des déséquilibres radioactifs ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb dans le gaz magmatique émis en surface est donnée :

$$\left(\frac{^{210}\text{Bi}}{^{210}\text{Po}}\right)_g^{\theta} = 1 + \left(\frac{\epsilon_{\text{Bi}}}{\epsilon_{\text{Pb}}} - 1\right) e^{-\lambda_{\text{Bi}}\theta} \tag{2.6}$$

$$\left(\frac{^{210}\text{Po}}{^{210}\text{Pb}}\right)_g^{\theta} = \frac{\sigma\epsilon_{\text{Po}}}{\epsilon_{\text{Pb}}} + \frac{\lambda_{\text{Po}}\epsilon_{\text{Bi}}}{\lambda_{\text{Bi}}\epsilon_{\text{Pb}}} - \frac{\lambda_{\text{Po}}}{\lambda_{\text{Bi}}}\left(\frac{\epsilon_{\text{Bi}}}{\epsilon_{\text{Pb}}} - 1\right) e^{-\lambda_{\text{Bi}}\theta} \tag{2.7}$$

où θ désigne le temps écoulé entre la formation du gaz et son émission en surface, que nous nommons temps de transfert [c]. La résolution de l'équation 2.6 permet de déterminer le temps de transfert θ, puis la résolution de l'équation 2.7 permet de déterminer le facteur correctif σ. Le facteur σ peut ensuite être traduit en un temps τ qui correspond au temps nécessaire pour régénérer dans le magma l'activité de ^{210}Po par décroissance de ^{210}Pb. Ce temps τ (tel que déterminé par Lambert *et al.* 1985) constitue la première élaboration théorique du concept de temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage. Ce temps sera défini de façon plus rigoureuse quinze ans plus tard par Gauthier *et al.* (2000a) (voir ci-dessous). Dans le cadre de ce premier modèle, on a simplement la relation :

$$\sigma = 1 - e^{-\lambda_{\text{Po}}\tau} \tag{2.8}$$

Dans le cadre théorique de Lambert *et al.* (1985), le temps τ constitue une estimation maximale du temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage puisqu'une partie du ^{210}Po dégazé est fournie par un magma juvénile n'ayant pas encore perdu ses éléments volatils. Cette fraction de magma profond ou juvénile (μ) s'exprime simplement en fonction de σ [d] et la fraction d'activité de ^{210}Po regagnée par désintégration de ^{210}Pb pendant le temps de transfert θ :

$$\mu = \sigma - (1 - e^{-\lambda_{\text{Po}}\theta}) \tag{2.9}$$

Lorsque le temps de transfert θ est négligeable devant la demi-vie de ^{210}Po (138 jours), on obtient la relation :

$$\mu \approx \sigma \tag{2.10}$$

Ainsi, le modèle de Lambert *et al.* (1985) permet de déterminer le temps de transfert de la phase gazeuse du magma jusqu'à la surface ainsi que la proportion de magma juvénile participant au dégazage (par opposition au dégazage résiduel d'un corps magmatique déjà largement appauvri en éléments volatils). La relation entre ces deux paramètres et les déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb est présentée dans la figure 2.6. De par sa construction mathématique, ce modèle permet d'expliquer des déséquilibres radioactifs dans les gaz magmatiques inférieurs ou égaux aux rapports des coefficients d'émanation (voir figure 2.6). Ce modèle a initialement été appliqué à plusieurs échantillons de l'Etna, collectés au niveau

c. Dans certains travaux, ce temps est aussi appelé temps de résidence du gaz dans le réservoir de dégazage. Ces deux appellations sont équivalentes et désignent le temps de séjour typique d'une unité virtuelle de gaz dans le système magmatique.

d. σ représente le déséquilibre entre l'activité de ^{210}Po dans le magma en cours de dégazage et l'activité d'équilibre de la chaine de décroissance, qui est pratiquement égale à celle de ^{210}Pb.

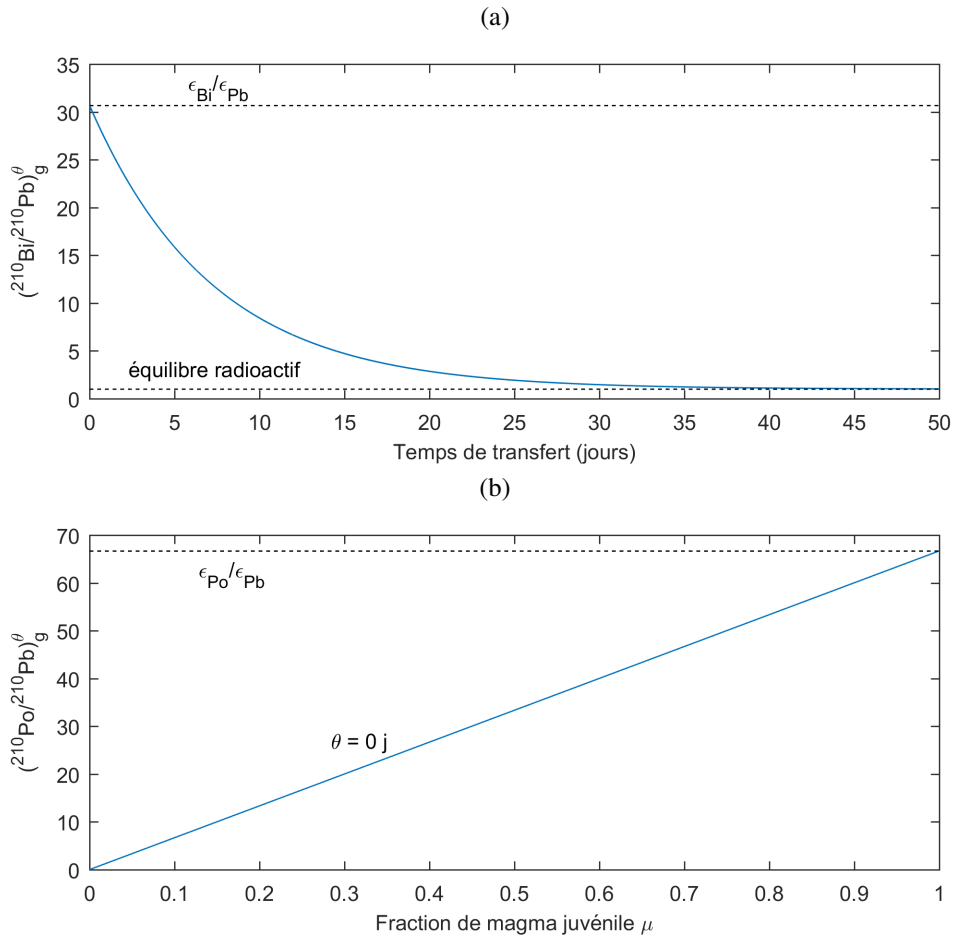


Figure 2.6 – Déséquilibres radioactifs ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb du gaz magmatique selon le modèle de Lambert *et al.* (1985). Le déséquilibre ^{210}Bi/^{210}Pb varie entre le rapport des coefficients d'émanation du bismuth et du plomb et l'équilibre radioactif. Le déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb augmente avec la proportion de magma juvénile (riche en ^{210}Po) de façon linéaire au premier ordre. Les courbes ont été tracées pour les valeurs rapportées par Lambert *et al.* (1985) (ϵ_{Pb} = 0.015, ϵ_{Bi} = 0.46 et ϵ_{Po} = 1). Le déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb tel que modélisé par Lambert *et al.* (1985) varie peu avec le temps de transfert, par conséquent une seule courbe a été tracée pour θ = 0.

des cratères sommitaux entre 1976 et 1984 dans des conditions d'activité volcanique importante caractérisées par la survenue régulière d'éruptions. Les valeurs du temps de dégazage obtenues varient entre 1 et 17 jours, une majorité d'entre elles étant inférieures à 10 jours. Les temps τ varient de façon importante entre 11 et 182 jours, et les fractions de magma profond dans le réservoir de dégazage s'étalent entre quelques % et presque 60 %. De façon intéressante, les auteurs distinguent une tendance d'évolution de la fraction de magma profond avec la nature de l'activité volcanique. En effet, les éruptions courtes caractérisées par des volumes de magma faibles et potentiellement mis en place de façon superficielle sont associées à des fractions de magma juvénile faibles (inférieures à 10 %). À l'inverse, les éruptions de longue durée, probablement alimentées par un flux de magma soutenu et donc d'origine plus profonde, sont associées à des fractions de magma juvénile μ bien plus élevées (de l'ordre de 40 %). De façon

opposée, les temps de transfert sont plus élevés dans le cas des éruptions courtes (entre 10 et 15 jours) alors qu'ils sont nettement plus faibles dans le cas des éruptions soutenues (θ inférieur à 5 jours), ce qui pourrait s'interpréter comme la signature d'un dégazage plus lent (moins vigoureux) dans le cas des éruptions de faible intensité et durée. Ce constat est la première démonstration de la potentialité des déséquilibres ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po en termes de dissection de processus de dégazage. L'étude de Lambert *et al.* (1985) a donc ouvert la voie à l'application de la méthode des déséquilibres dans les gaz à d'autres volcans.

Enfin, l'étude de Lambert *et al.* (1985) a également fourni l'idée selon laquelle la radioactivité du gaz peut être mise à profit afin de déterminer le volume du magma en cours de dégazage. En comparant le flux de ^{210}Po émis par le volcan (mesuré grâce au flux de SO_2 et au rapport ^{210}Po/SO_2) au temps de transfert (vu comme un temps de résidence du gaz dans le magma), Lambert *et al.* (1985) déterminent un volume de magma de 0.13 km^3 (pour une densité de 2.5). Même si cette première estimation peut être critiquée dans la mesure où le temps de résidence du gaz dans le magma n'est pas nécessairement celui du magma lui-même dans le réservoir de dégazage, elle n'en demeure pas moins quantitativement comparable aux estimations qui ont été données plus tardivement à l'aide de modèles plus sophistiqués (Le Cloarec & Pennisi 2001; Terray *et al.* 2018).

2.2.3.2 Applications du modèle de Lambert *et al.* (1985) à l'Etna

Parmi les quelques études qui ont succédé directement à celle de Lambert *et al.* (1985), l'étude de Le Cloarec *et al.* (1988b) est particulièrement intéressante. Suite aux travaux publiés en 1985, l'équipe de Lambert met en place une expérience consistant à mesurer de façon quasi quotidienne les déséquilibres ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po sur l'Etna pendant cinq mois, et ce afin de mieux comprendre le lien entre la radioactivité du gaz et l'activité volcanique. Une partie des données rapportées par Le Cloarec *et al.* (1988b) ont été ré-analysées et sont reproduites dans la figure 2.7. Le trait marquant de ce jeu de données réside dans la variation significative des déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb dans le panache du cratère Sud-Est, de façon corrélée avec l'apparition d'une activité importante au cratère Nord-Est (augmentation du déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb et diminution du déséquilibre ^{210}Bi/^{210}Pb). Un tel comportement est également noté par les auteurs pour le cratère Voragine, mais pas pour le cratère Bocca Nuova. Cette observation suggère tout d'abord l'existence d'un système magmatique superficiel commun entre les cratères Nord-Est, Sud-Est et Voragine. Dans le cadre du modèle de Lambert *et al.* (1985), les variations de déséquilibres observées au cratère Sud-Est s'expliquent par l'augmentation de la proportion de magma profond dans le réservoir de dégazage (augmentation du déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb) et par l'augmentation du temps de transfert des gaz (diminution du déséquilibre ^{210}Bi/^{210}Pb au cours du mois d'août 1986). Du point de vue volcanologique, ces variations de la dynamique de dégazage peuvent être interprétées comme le résultat de la mise en place d'un magma juvénile sous le cratère Nord-Est qui aurait alimenté l'activité observée en août/septembre 1986, tout en contribuant à modifier la composition du gaz émis au niveau du cratère Sud-Est. L'augmentation du temps de transfert pourrait alors s'expliquer par un séjour du gaz plus important lié au transfert entre le cratère Nord-Est et le cratère Sud-Est. Le modèle de (Lambert *et al.* 1985) offre un donc un outil intéressant pour interpréter les variations de la radioactivité des gaz magmatiques en lien avec l'activité volcanique.

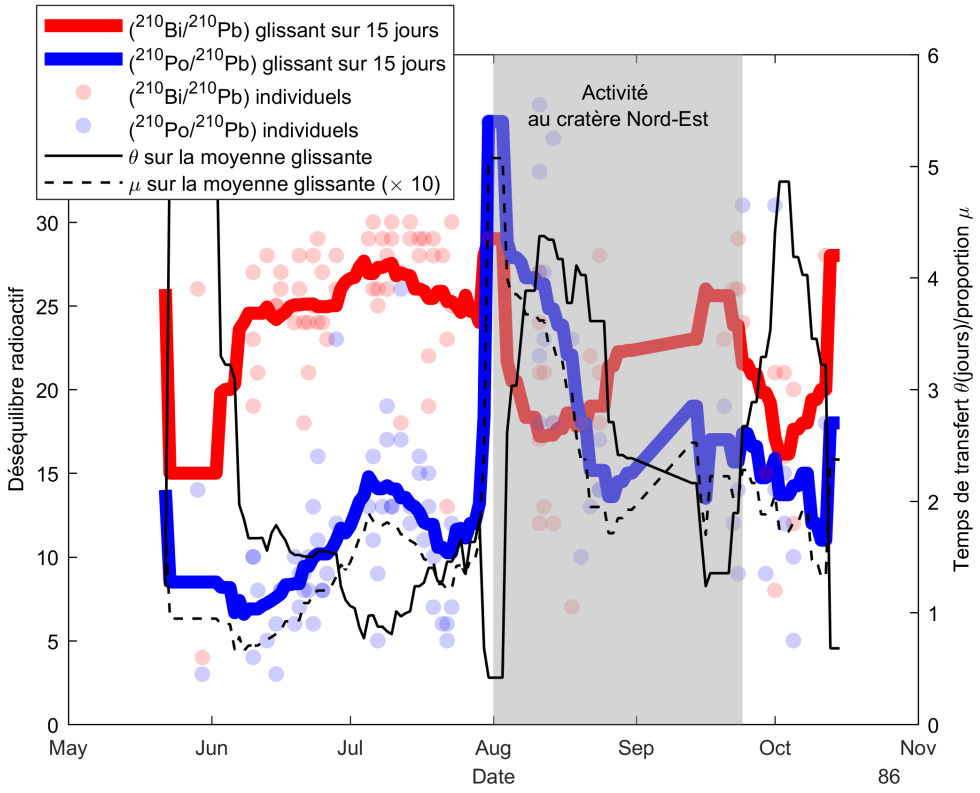


Figure 2.7 – Évolution des déséquilibres radioactifs mesurés en 1986 au cratère Sud-Est de l'Etna en lien avec l'activité volcanique (Le Cloarec *et al.* 1988b). Afin de mettre en lumière les variations à basse fréquence des déséquilibres rapportés par Le Cloarec *et al.* (1988b), nous avons calculé la moyenne glissante des déséquilibres sur une fenêtre glissante de 15 jours. À cause de l'irrégularité de la série temporelle, certains intervalles de temps sont caractérisés par un faible nombre de mesures, ce qui explique les variations brutes des moyennes glissantes notamment au début et à la fin de la série temporelle (ces variations ne sont pas significatives). Nous avons aussi représenté les paramètres du modèle de Lambert *et al.* (1985) (temps de transfert θ et proportion de magma profond dans le réservoir de dégazage μ). Les valeurs ont été calculées à partir des déséquilibres lissés (moyennes glissantes) grâce aux équations 2.6 et 2.7, et avec les valeurs de $\epsilon_{Pb} = 46\,\%$ et $\epsilon_{Bi} = 1.5\,\%$ (conformément aux valeurs préconisées par Lambert *et al.* 1985). La principale variation d'activité du volcan pendant la période analysée s'est déroulée au cratère Nord-Est avec l'apparition dès la fin du moins de juillet d'une activité strombolienne interne ayant culminée le 19 août, et complétée par la mise en place d'une coulée de débordement à partir du 13 septembre. L'activité cesse soudainement le 24 septembre, juste avant la survenue d'une explosion paroxysmale le 24 septembre.

2.2.3.3 Le modèle de Gauthier *et al.* (2000a)

Le modèle de Lambert *et al.* (1985) présente cependant quelques limites. Il ne permet pas, notamment, d'expliquer des valeurs élevées du déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb, comme celles mesurées par exemple à Stromboli par Gauthier *et al.* (2000a) (90, voir aussi figure 2.4). En effet, le rapport des coefficients d'émanation est inférieur au déséquilibre mesuré et le modèle de Lambert *et al.* (1985) ne peut expliquer un tel déséquilibre, sauf à considérer un coefficient d'émanation de ^{210}Pb réduit, ce qui ne constitue pas une approche satisfaisante. Pour pallier cette difficulté, Gauthier *et al.* (2000a) ont proposé un modèle permettant d'expliquer la genèse d'enrichissements en ^{210}Po dans les gaz. Ce modèle, contrairement au modèle précédant, exploite l'idée selon laquelle le ^{210}Po est en permanence régénéré dans la phase liquide du magma en cours de dégazage par désintégration de ^{210}Bi. Le modèle de Lambert *et al.* (1985) considère en effet que le polonium présent dans les gaz est intégralement issu du magma juvénile, la fraction dégazée étant pratiquement dépourvue de ^{210}Po. Cette considération provient d'un postulat implicite de la modélisation proposée, à savoir que l'exsolution des espèces volatiles du magma se produit instantanément suite à une recharge de magma juvénile.

A contrario, le modèle imaginé par Gauthier *et al.* (2000a), inspiré du modèle de chambre proposé par Pyle (1992), introduit la notion de temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage. Dans ce modèle, le réservoir de dégazage est constitué d'une phase liquide et d'une phase gazeuse, représentant une masse totale M. Le réservoir de dégazage est en permanence alimenté par du magma juvénile (non dégazé) et vidangé par la perte d'une partie de la phase gazeuse (par émission de gaz) et d'une partie de la phase liquide (par éruption ou recyclage en profondeur). Le réservoir étant supposé de masse constante, le flux de magma juvénile (ϕ_0) est exactement compensé par les flux sortants de gaz (ϕ_G) et laves (ϕ_L), ce qui permet de définir le temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage :

$$\tau = \frac{M}{\phi_0} \tag{2.11}$$

Ce temps de résidence est un paramètre important qui représente le temps nécessaire au renouvellement complet du réservoir. Puisque la masse du réservoir est supposée constante, le temps de résidence correspond également au temps moyen pendant lequel une particule de magma séjourne dans le réservoir. Ceci étant, une particule de magma peut très bien séjourner dans le réservoir plus ou moins longtemps que le temps de résidence, c'est pourquoi il s'agit avant tout d'une grandeur statistique.

Dans la phase liquide du magma, chaque radionucléide I_k compte plusieurs termes sources et termes puits :

- terme source lié à la décroissance du précurseur dans la chaine de désintégration ($\lambda_k(\mathrm{I}_{k-1})_L$)
- terme puits lié à sa propre décroissance ($\lambda_k(\mathrm{I}_k)_L$)
- terme source lié à l'apport de magma juvénile non dégazé ($\frac{\phi_0}{M}(\mathrm{I}_k)_0$)
- terme puits lié au flux sortant de liquide ($\frac{\phi_L}{M}(\mathrm{I}_k)_L$)
- terme puits lié au flux passant dans la phase gazeuse ($\frac{\phi_G}{M}(\mathrm{I}_k)_G$)

où $(\mathrm{I}_k)_{G,L,0}$ correspond à l'activité de I_k dans la phase gazeuse (indice G), liquide (indice L) ou dans le magma juvénile (indice 0), par unité de masse de magma dans le réservoir. En d'autres termes, $(\mathrm{I}_k)_{G,L}$

désigne l'activité de I_k produite par le dégazage d'une unité de masse de magma. α désigne la fraction massique de volatils dans le magma juvénile, de telle sorte qu'on a :

$$\phi_G = \alpha\phi_0 \tag{2.12}$$

$$\phi_L = (1-\alpha)\phi_0 \tag{2.13}$$

Ainsi, l'équation d'évolution de la concentration de I_k dans la phase liquide du magma s'écrit donc :

$$\frac{\partial (I_k)_L}{\partial t} = \lambda_k (I_{k-1})_L - \lambda_k (I_k)_L + \frac{\phi_0}{M}(I_k)_0 - (1-\alpha)\frac{\phi_0}{M}(I_k)_L - \alpha\frac{\phi_0}{M}(I_k)_G \tag{2.14}$$

En supposant que le réservoir est à l'équilibre stationnaire en ce qui concerne les radionucléides, on peut donc obtenir une expression de $(I_k)_G$:

$$(I_k)_G = \frac{\lambda_k (I_{k-1})_L + \frac{(I_k)_0}{\tau}}{\frac{\lambda_k}{D_k} + \left(\alpha + \frac{1-\alpha}{D_k}\right)\frac{1}{\tau}} \tag{2.15}$$

où D_k est le coefficient de partage liquide-gaz de l'isotope I_k considéré. En appliquant l'équation 2.15 à ^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po, il est donc possible d'obtenir les activités de chaque isotope dans la phase gazeuse et donc d'en déduire les déséquilibres radioactifs. Cependant, dans le cas où $(I_k) = {}^{210}$Pb, l'expression de l'équation 2.15 nécessite d'expliciter le terme $(I_{k-1})_L$, c'est-à-dire $(^{222}\text{Rn})_L$ (en considérant que les descendants du radon de vie courte de ^{222}Rn sont à l'équilibre avec ce dernier). Gauthier & Condomines (1999) ont proposé une paramétrisation permettant d'exprimer $(^{222}\text{Rn})_L$ en fonction de la fraction f de radon dégazé :

$$(^{222}\text{Rn})_L = (1-f)(^{226}\text{Ra})_L \tag{2.16}$$

Le paramètre f vaut 1 lorsque le radon est entièrement dégazé et 0 lorsqu'il demeure intégralement dans la phase liquide (ce paramètre n'est autre que le coefficient d'émanation de Rn tel que défini par Lambert *et al.* 1985). Puisque ^{226}Ra demeure intégralement dans la phase liquide du magma, on obtient alors une expression de $(^{222}\text{Rn})_L$ en fonction de $(^{226}\text{Ra})_0$:

$$(^{222}\text{Rn})_L = (1-f)\frac{(^{226}\text{Ra})_0}{1-\alpha} \tag{2.17}$$

Il est alors possible d'exprimer $(^{210}\text{Pb})_G$ en fonction de $(^{226}\text{Ra})_0$ et des paramètres du modèle (τ, α et D_{Pb}) :

$$(^{210}\text{Pb})_G = \frac{\lambda_{\text{Pb}}(1-f)\frac{(^{226}\text{Ra})_0}{1-\alpha} + \frac{(^{226}\text{Ra})_0}{\tau}}{\frac{\lambda_{\text{Pb}}}{D_{\text{Pb}}} + \left(\alpha + \frac{1-\alpha}{D_{\text{Pb}}}\right)\frac{1}{\tau}} \tag{2.18}$$

De la même façon, on obtient une expression pour ^{210}Bi :

$$(^{210}\text{Bi})_G = \frac{\lambda_{\text{Bi}}(^{210}\text{Pb})_L + \frac{(^{226}\text{Ra})_0}{\tau}}{\frac{\lambda_{\text{Bi}}}{D_{\text{Bi}}} + \left(\alpha + \frac{1-\alpha}{D_{\text{Bi}}}\right)\frac{1}{\tau}} \tag{2.19}$$

Enfin, en utilisant la relation :

$$(^{210}\text{Pb})_L = \frac{(^{210}\text{Pb})_G}{D_{\text{Pb}}} \tag{2.20}$$

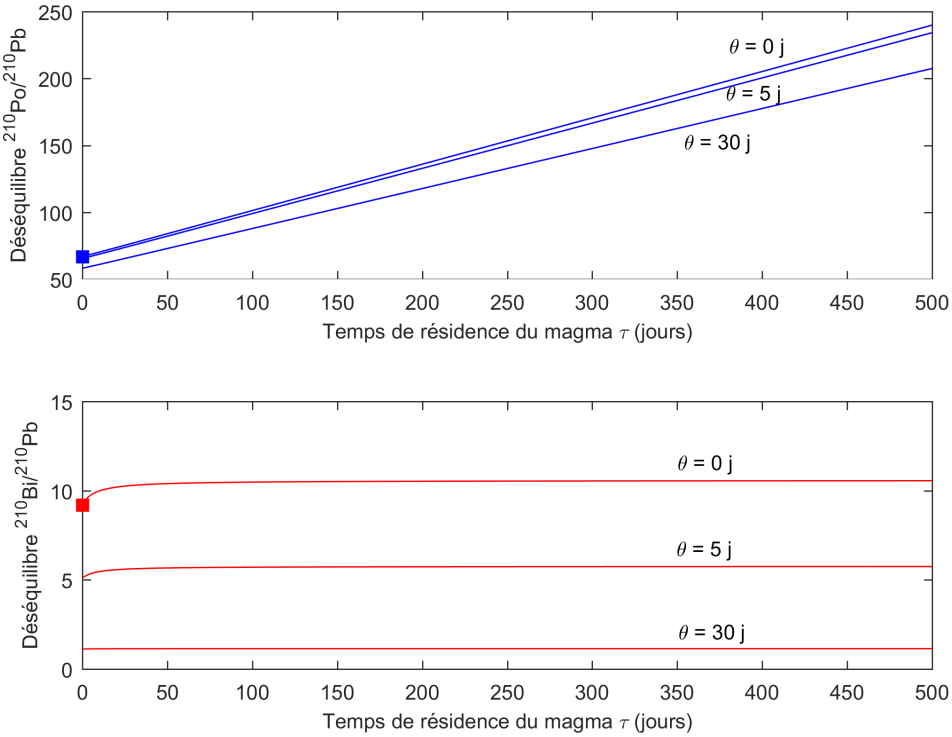


Figure 2.8 – Déséquilibres radioactifs ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb tels que prédits par le modèle de Gauthier *et al.* (2000a) en fonction des deux principaux paramètres dynamiques du modèle (temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage τ et temps de transfert θ). Le contenu en volatils du magma est fixé à la valeur de $\alpha = 3$ %, les coefficients de partage de Pb et Bi sont fixés à $D_{\mathrm{Pb}} = 0.49$ (équivalent à $\epsilon_{\mathrm{Pb}} = 1.5$ %), à $D_{\mathrm{Bi}} = 5.18$ (équivalent à $\epsilon_{\mathrm{Bi}} = 13.8$ %) et à $D_{\mathrm{Po}} = \infty$ (équivalent à $\epsilon_{\mathrm{Po}} = 100$ %), conformément aux valeurs retenues par Gauthier *et al.* (2000a) dans le cas de Stromboli. Les carrés bleus et rouges représentent les valeurs prédites pour les mêmes volatilités par le modèle de Lambert *et al.* (1985).

que l'on substitue dans l'équation 2.19, on obtient une formulation du déséquilibre ^{210}Bi/^{210}Pb :

$$\left(\frac{^{210}\mathrm{Bi}}{^{210}\mathrm{Pb}}\right)_G = \left(\frac{\lambda_{\mathrm{Bi}}}{D_{\mathrm{Pb}}} + \frac{1}{\tau}\frac{\frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}}{D_{\mathrm{Pb}}} + \left(\alpha + \frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{Pb}}}\right)\frac{1}{\tau}}{\lambda_{\mathrm{Pb}}\frac{1-f}{1-\alpha} + \frac{1}{\tau}}\right) \times \left(\frac{\lambda_{\mathrm{Bi}}}{D_{\mathrm{Bi}}} + \left(\alpha + \frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{Bi}}}\right)\frac{1}{\tau}\right)^{-1} \tag{2.21}$$

indépendante de l'activité du magma non dégazé. De la même façon, il est possible d'obtenir une expression du déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb dans la phase gazeuse.

Afin de prendre en compte le temps de transfert θ, les activités données ci-dessus doivent être modifiées en prenant en compte la décroissance de la chaine ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po pendant un temps θ. Dans leur modèle, Gauthier *et al.* (2000a) considèrent que ^{210}Pb ne peut être régénéré dans la phase gazeuse au cours du temps de transfert. La figure 2.8 représente les déséquilibres radioactifs dans la phase gazeuse en fonction des deux principaux paramètres dynamiques τ et θ. Contrairement au modèle de Lambert *et al.* (1985), ce nouveau modèle permet d'expliquer des déséquilibres ^{210}Po/^{210}Pb largement

supérieurs au rapport des coefficients d'émanation. Plus le temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage augmente, plus le déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb est important, ce qui traduit la régénération de ^{210}Po dans le réservoir par décroissance de ^{210}Bi. En comparaison, le déséquilibre ^{210}Bi/^{210}Pb varie de façon beaucoup plus subtile, ce qui résulte à la fois de plus faible volatilité de Bi (comparé à Po) et de la demi-vie plus courte de ^{210}Bi (comparé à ^{210}Po). Lorsqu'on considère un temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage nul ($\tau = 0$), les prédictions du modèle de Gauthier *et al.* (2000a) reproduisent celles du modèle de Lambert *et al.* (1985) dans le cas où la fraction de magma juvénile dans le réservoir (μ) est égale à 100 %. Par conséquent, le modèle de Lambert *et al.* (1985) est donc un cas particulier du nouveau modèle, plus général. En ce qui concerne l'effet du temps de transfert, celui-ci n'est pas fondamentalement changé d'un modèle à l'autre. L'augmentation du temps de transfert entraine simplement la décroissance des deux déséquilibres et celle-ci est évidemment beaucoup plus rapide dans le cas du déséquilibre ^{210}Bi/^{210}Pb que dans le cas du déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb, ce qui s'explique simplement par la demi-vie beaucoup plus courte de ^{210}Bi (comparé à ^{210}Po). Ainsi, même si les deux déséquilibres sont fonctions des deux paramètres dynamiques du modèle, le déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb est principalement sensible au temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage alors que le déséquilibre ^{210}Bi/^{210}Pb est contrôlé au premier ordre par le temps de transfert des gaz.

La figure 2.8 illustre bien la plus-value de ce nouveau modèle dans le cas d'un volcan comme Stromboli où le déséquilibre radioactif ^{210}Po/^{210}Pb est trop élevé pour être expliqué par le modèle de Lambert *et al.* (1985) et ce même pour $\mu = 1$ (Gauthier *et al.* 2000a). En effet, il permet d'expliquer des valeurs du déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb jusqu'à environ 5 fois plus élevées que ne le permettait le premier modèle (pour un temps de résidence inférieur à 500 jours). À Stromboli, l'application de ce modèle permet d'estimer des temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage entre 20 et 200 jours, et des temps de transfert des gaz de l'ordre de quelques heures (Gauthier *et al.* 2000a). De façon particulièrement intéressante, la variabilité des déséquilibres mesurés sur ce volcan au cours du temps apparait comme principalement contrôlée par les fluctuations du temps de résidence, le temps de transfert demeurant très court et jouant un rôle mineur. Ce constat suggère que du point de vue de la dynamique des gaz, Stromboli présente un fonctionnement très similaire à celui des lacs de laves. De plus, Gauthier *et al.* (2000a) ont observé que les périodes d'activité éruptive soutenue sont associées aux plus faibles valeurs du temps de résidence (20 j) alors que les périodes de repos sont caractérisées par des temps de résidence plus importants (200 j).

En conclusion, le modèle de Gauthier *et al.* (2000a) a permis d'explorer de nouveaux champs d'étude, associés aux fortes valeurs de déséquilibres et à des dynamiques magmatiques rapides, ce que ne pouvait pas faire le modèle de (Lambert *et al.* 1985). Dans le même temps, ce modèle ne permet plus d'expliquer les faibles valeurs du déséquilibre ^{210}Po/^{210}Pb qui sont mesurées à l'Etna, ce qui nous a conduit à l'élaboration d'un nouveau modèle, présenté dans la section 2.3.

2.2.4 Volatilité des éléments Pb, Bi et Po lors du dégazage magmatique

Les volatilités respectives des éléments Pb, Bi et Po sont des ingrédients fondamentaux des modèles de dégazage proposés pour expliquer les déséquilibres radioactifs mesurés dans les panaches. À ce titre, une attention particulière a été portée sur leur détermination depuis les années 1980.

2.2.4.1 Concept de coefficient d'émanation et première détermination

La notion de coefficient d'émanation est introduite dans le cadre du modèle de Lambert *et al.* (1985) afin de pouvoir relier la composition de la phase gazeuse à la composition du magma juvénile (non dégazé). Elle désigne en fait la fraction d'un élément qui est cédée par une unité de magma à la phase gazeuse lors du dégazage. De façon simultanée, cette grandeur est aussi introduite sous l'acronyme de DEF (degassing efficiency factor) par Gill *et al.* (1985) qui en donnent la définition suivante :

$$\epsilon = \text{DEF} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \tag{2.22}$$

où C_i désigne la concentration d'un élément avant le dégazage et C_f la concentration à l'issue du dégazage.

Le coefficient d'émanation peut être déterminé selon différentes approches. Une approche directe passant par la détermination de C_i et C_f n'est pas envisageable du fait de l'impossibilité d'accéder à un échantillon de magma non dégazé. Cependant, dans le cas particulier des descendants du radon, la concentration C_f peut être estimée grâce à l'activité de ^{226}Ra dans les laves émises. En effet, l'absence systématique de ^{226}Ra dans les échantillons de gaz démontre que sa volatilité est négligeable (Lambert *et al.* 1985), c'est-à-dire $C_i = C_f$. Par conséquent, en supposant que le radon et ses descendants sont à l'équilibre radioactif avec ^{226}Ra avant le démarrage du processus de dégazage, ce qui est réaliste compte tenu des demi-vies, il est possible d'estimer C_i pour tous les descendants de ^{226}Ra. Cette méthode a été employée par Gill *et al.* (1985) afin d'estimer le coefficient d'émanation de ^{222}Rn et ^{210}Po. Les estimations obtenues sont compatibles avec un coefficient d'émanation de 100 % dans le cas des basaltes, ce qui se traduit simplement par l'absence de ^{210}Po ou de ^{222}Rn dans la lave au moment de son éruption.

Le principal défaut conceptuel associé à cette approche réside dans l'approximation que les laves émises sont chimiquement représentatives du magma à l'issue du dégazage. Dans le cas de radionucléides de demi-vie courte comme ^{210}Bi (5 jours), l'activité du magma peut recroitre à l'issue du dégazage s'il n'est pas émis immédiatement. Cependant, dans le cas de ^{222}Rn et de ^{210}Po, l'absence d'activité dans les laves au moment de leur éruption, permet de rejeter un tel scénario de recroissance.

Pour ce qui est de ^{210}Pb, la principale difficulté à appliquer cette approche réside dans le fait qu'un déséquilibre ^{226}Ra-^{210}Pb peut aussi être engendré par l'extraction continuelle du ^{222}Rn du magma sur des durées longues (plusieurs années voire dizaines d'années), ce qui entraine la rupture de l'équilibre entre ^{226}Ra et ^{210}Pb (Gauthier & Condomines 1999). Par conséquent, le déséquilibre ^{226}Ra-^{210}Pb mesuré dans les laves n'est représentatif de la volatilité de ^{210}Pb qu'à la condition que le processus de dégazage de ^{222}Rn soit rapide (moins de quelques années avant l'éruption). En faisant cette hypothèse de travail dans le cas de l'Etna, le déséquilibre ^{226}Ra-^{210}Pb (généralement mesuré dans une gamme de valeur de 0.95-1 , selon Condomines *et al.* 1995), permet d'obtenir une valeur du coefficient d'émanation de ^{210}Pb dans la gamme 0-5 %. Il faut alors considérer que cette estimation est une estimation maximale dans la mesure où le déséquilibre observé pourrait partiellement être engendré par la rupture de l'équilibre suite à l'extraction de ^{222}Rn sur une durée de plusieurs années.

Une seconde approche a été proposée par Lambert *et al.* (1985) en se fondant sur les déséquilibres radioactifs ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po mesurés dans le panache de gaz de l'Etna. Conformément au modèle proposé, les auteurs considèrent que l'échantillon de leur jeu de données présentant le déséquilibre

^{210}Po/^{210}Pb le plus élevé (^{210}Po/^{210}Pb = 69) correspond à une situation du volcan où la fraction de magma juvénile μ dans le réservoir est maximale. Ils font alors l'hypothèse heuristique que, dans cette situation, $\mu = 1$. Par conséquent, le paramètre σ est éliminé de l'équation 2.7 et il est possible d'utiliser cette équation pour en déduire un autre paramètre indéterminé du modèle. Cependant, les paramètres indéterminés sont au nombre de deux (ϵ_{Pb} et ϵ_{Bi}) et il convient donc d'invoquer une seconde relation entre ces deux paramètres afin de pouvoir les déterminer. Pour ce faire, les auteurs utilisent habilement la définition du coefficient d'émanation en normalisant un élément par rapport à l'autre :

$$\frac{(\mathrm{Bi/Pb})_g}{(\mathrm{Bi/Pb})_l} = \frac{\epsilon_{Bi}}{1-\epsilon_{Bi}} \frac{1-\epsilon_{Pb}}{\epsilon_{Pb}} \tag{2.23}$$

avec (Bi) et (Pb) les concentrations de Bi et Pb dans les laves (indice l) et les gaz (indice g). Le rapport mesuré par les auteurs est de 57. En utilisant les équations 2.23 et 2.7 (avec $\sigma = 1$), les auteurs obtiennent des valeurs de $\epsilon_{Pb} = 0.015$ et $\epsilon_{Bi} = 0.46$. La valeur faible du coefficient d'émanation obtenue pour ^{210}Pb par Lambert *et al.* (1985) est compatible avec la gamme des valeurs déterminées à partir des déséquilibres ^{226}Ra-^{210}Pb dans les laves et se situe plutôt dans l'intervalle bas de cette gamme, ce qui est cohérent avec le fait que l'estimation établie sur le déséquilibre dans les laves est une estimation maximale. Cependant, le défaut principal de la méthode de Lambert *et al.* (1985) est de dépendre fortement du modèle utilisé et de ses hypothèses sous-jacentes.

En appliquant l'équation 2.23 à d'autres éléments que Bi, il est aussi possible de déterminer le coefficient d'émanation de n'importe quel élément trace connaissant le coefficient d'émanation de Pb (Pennisi *et al.* 1988; Gauthier & Le Cloarec 1998). Toujours dans le cas de l'Etna, cette approche permet d'obtenir des valeurs de ϵ_{Bi} de 20 % (Pennisi *et al.* 1988) et de 8 % (Gauthier & Le Cloarec 1998). Ces estimations sont assez éloignées de la valeur déterminée par Lambert *et al.* (1985) (46 %), ce qui suggère qu'une importante variabilité des coefficients d'émanation pourrait exister.

2.2.4.2 Coefficients de partage liquide-gaz

Une façon alternative très courante de présenter la volatilité des éléments dans le cadre du dégazage magmatique consiste à utiliser la notion de coefficient de partage liquide-gaz. Hérité de la thermodynamique des processus à l'équilibre, le coefficient de partage liquide-gaz est défini comme le rapport de concentration d'un élement entre les phases liquides (silicatées) et gazeuses du magma une fois que ces concentrations sont stables [e]. L'utilisation des coefficients de partage pour l'étude des déséquilibres radioactifs dans les gaz a été proposée initialement par Gauthier *et al.* (2000a) pour les besoins du modèle théorique développé par ces auteurs :

$$D_X = \frac{[X]_G}{[X]_L} \tag{2.24}$$

où $[X]_G$ et $[X]_L$ désignent les concentrations de X dans la phase gazeuse et dans la phase liquide respectivement. Ceci étant, la détermination d'un coefficient de partage liquide-gaz sur un système naturel est extrêmement délicate du fait de la difficulté de connaitre la composition de la phase gazeuse avant son entrée et sa dilution dans l'atmosphère. De ce fait, il est plus commode de déduire les valeurs de coefficients de partage liquide-gaz à partir des coefficients d'émanation. Les deux grandeurs sont en

e. Des flux de matière entre les deux phases perdurent mais se compensent.

effet équivalentes et la relation de correspondance entre les deux s'obtient en considérant simplement la conservation de la masse lors du dégazage :

$$D_X = \frac{(1-\alpha)\epsilon_X}{\alpha(1-\epsilon_X)} \tag{2.25}$$

où α désigne la fraction massique d'espèces volatiles dans le magma.

Il est cependant possible d'estimer les coefficients de partage liquide-gaz sur des systèmes naturels indépendamment des coefficients d'émanation. Pour cela, la concentration de l'élément étudié doit être connue dans la phase liquide et dans la phase gazeuse. Si la détermination de la concentration résiduelle dans les laves peut être considérée comme une approximation acceptable de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre, la détermination de la concentration dans la phase gazeuse (non diluée) s'avère beaucoup plus difficile à cause de la difficulté d'échantillonnage. De rares études sont cependant parvenues à estimer de façon directe les concentrations en éléments trace dans la phase gazeuse non diluée en prélevant les gaz à proximité d'évents effusifs (Taran *et al.* 1995; Zelenski *et al.* 2014, 2013). Lorsque seuls des échantillons de panache sont disponibles, une méthode alternative consiste à quantifier la dilution atmosphérique à l'aide de la mesure des espèces majeures du gaz magmatique (Mather 2015; Gauthier *et al.* 2016; Terray, Luca 2017). L'idée est alors de calculer une concentration ramenée au gaz magmatique pur grâce à la mesure d'une espèce différente dont la concentration dans le gaz magmatique est connue, par exemple SO_2 :

$$[X]_g = [SO_2]_g \left(\frac{[X]}{[SO_2]}\right)_{dil} \tag{2.26}$$

où l'indice *dil* désigne les concentrations dans le gaz dilué (panache), corrigées du bruit de fond atmosphérique. Afin de déterminer $[SO_2]_g$, il est possible d'utiliser les concentrations de toutes les espèces majeures dans un panache (Mather 2015; Gauthier *et al.* 2016) ou bien les teneurs des principales espèces volatiles dans les inclusions vitreuses (Terray, Luca 2017). Une compilation des différentes valeurs de volatilité de Pb, Bi et Po (coefficients de partage et coefficients d'émanation) obtenues par différentes approches dans le cas de l'Etna est donnée dans la table 2.3 [f].

2.3 A New Model to Infer Magma Dynamics from Radioactive Disequilibria in Volcanic Plumes

Dans cette section nous reproduisons le texte d'un article publié dans le journal *Geosciences* en 2018 (Terray *et al.* 2018) [g]. Cet article présente de nouvelles mesures du déséquilibre ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po dans le panache de l'Etna. Les déséquilibres obtenus ne peuvent s'expliquer à l'aide des modèles de Lambert *et al.* (1985) et Gauthier *et al.* (2000a), c'est pourquoi un nouveau modèle de dégazage est introduit. Ce modèle prend en compte le dégazage de ^{222}Rn et la possibilité de générer un enrichissement de ^{210}Pb dans la phase gazeuse par décroissance de ^{222}Rn. Nous introduisons également une approche statistique permettant de déterminer les paramètres dynamiques du dégazage (temps de transfert θ et temps de

f. Cette table s'insère dans l'article que nous reproduisons en section 2.3 et se trouve à la page 65.

g. Les numéros des figures, tables et équations de cet article ont été modifiées afin de pouvoir référencer ces éléments dans le manuscrit.

résidence du magma dans le réservoir de dégazage τ) en prenant en compte toutes les incertitudes sur les paramètres du modèle de dégazage, dont la plupart sont relativement peu contraints. Cette approche permet de déterminer une enveloppe de valeur probable pour les paramètres dynamiques.

2.3.1 Introduction

Many active basaltic open-conduit volcanoes emit a persistent gas plume, even during quiescence stages without eruptive activity at the surface. This behaviour provides evidence for ongoing magma degassing beneath volcanic centers. Degassing budgets at such active volcanoes may be inferred from both long time-series of SO_2 flux measurements (Caltabiano *et al.* 2004) and analysis of the sulfur content preserved in melt inclusions (Wallace 2005). At subduction-zone-related volcanoes, the amount of degassing magma usually exceeds by one or several orders of magnitude the volume of lava actually erupting during the same period (Shinohara 2008), which is notably the case of Mount Etna (Allard 1997). Moreover, the budget of magma entering the Mount Etna plumbing system, inferred from gravity changes and deformation data, matches the volume of degassing magma and exceeds by far the erupted lava volume (Bonaccorso *et al.* 2011). It thus emphasizes the fact that degassing and actually erupted volumes of magma can be significantly unbalanced, a feature that is not observed at non-subduction-related volcanoes (Sharma *et al.* 2004; Shinohara 2008). This feature also appears to depend on the eruptive style over a given temporal window (Steffke *et al.* 2011). At a volcano like Mount Etna (subduction-zone-related stratovolcano fed with volatile-rich-alkali basalts, e.g., (Schiano *et al.* 2001)), it could be explained by a dynamic regime of magma redistribution beneath the volcano during which degassed magma is continuously removed by convection from the degassing reservoir and replaced by fresh undegassed magma (Kazahaya *et al.* 2002; Stevenson & Blake 1998; Beckett *et al.* 2014).

This observation raises questions about the geometry and dynamic properties of degassing magma reservoirs, which remains poorly known and might have a strong control on eruptive activity (Ferlito *et al.* 2014; Moretti *et al.* 2017). For instance, high gas fluxes could be explained by the degassing of either large volumes of deep stagnant magma (>1 km^3) stored at a few kilometres depth) or else small batches (10×10^5-10×10^6 m^3) of quickly overturned magma brought at shallow levels (hundreds of meter). It is thus of primary importance to set constraints on the characteristic timescales of both magma degassing and gas phase transfer from the degassing reservoir to the surface active craters.

The study of radioactive disequilibria in volcanic gases has proved relevant in constraining magmatic degassing dynamics (Lambert *et al.* 1985; Gauthier *et al.* 2000a). This method focuses on the three last radionuclides of the ^{238}U decay chain : ^{210}Pb, ^{210}Bi and ^{210}Po (see Figure 1.5). Because they all have short half-lives (22 years, 5 days and 138 days, respectively), these isotopes are suitable to study recent fractionations (younger than two years based on ^{210}Po half-life, the longest-lived ^{210}Pb decay product) associated with pre-eruptive and syn-eruptive magmatic processes. Furthermore, lead, bismuth and polonium are strongly fractionated upon degassing (polonium being more volatile than bismuth, which is in turn more volatile than lead), which gives birth to large radioactive disequilibria between ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po in the gas phase (Lambert *et al.* 1976, 1985; Pennisi *et al.* 1988). These properties have enabled radioactive disequilibrium measurements in volcanic plumes to be linked to degassing activity through the use of two models. Lambert *et al.* (1985) first developed a static degassing model

for which radionuclide exsolution takes place in a degassing cell containing a proportion μ of deep undegassed magma in radioactive equilibrium. They also considered the transfer time of radionuclides between the time of exsolution from the magma and the time of emission at the surface, as ^{210}Bi (five days half-life) is short-lived enough to significantly decay during gas transfer towards the surface. This approach has been extensively used to characterise gaseous emissions at Mount Etna (Lambert *et al.* 1985; Le Cloarec *et al.* 1988b; Le Cloarec & Pennisi 2001). More recently, Gauthier *et al.* (2000a) proposed a dynamic degassing model for which radioactive disequilibria in the gas phase also depend on the magma residence time in the degassing reservoir because of continuous regeneration of highly volatile ^{210}Po by decay of its less volatile parent (^{210}Bi) within the reservoir. This latter model has been successfully applied to persistently degassing, open-conduit, basaltic volcanoes like Stromboli (Gauthier *et al.* 2000a) or Ambrym (Allard *et al.* 2016). At these two volcanoes, both the magma residence time in the degassing reservoir and the transfer time of the gas phase towards the surface were estimated and were shown to vary according to eruptive activity.

Almost two decades after the last radioactivity survey in Mount Etna gaseous emissions (Le Cloarec & Pennisi 2001), we went back to Mount Etna in 2015 in order to investigate radioactive disequilibria in the plume. The new measurements presented in this paper have benefited from recent methodological and analytical improvements (Gauthier *et al.* 2016), and they are in fair agreement with previously published data (Le Cloarec & Pennisi 2001, and references therein). Based on the concept of the previous dynamic degassing model (Gauthier *et al.* 2000a), a new theoretical framework for the degassing of radionuclides is presented here. We show that the very short-lived radon isotope ^{222}Rn can be significantly enriched in the gas phase when magma residence time in the degassing reservoir increases. Although it has been neglected so far, mostly because of its short half-life of 3.8 days, we show that ^{222}Rn plays a major role in controlling the magnitude of ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po disequilibria by producing, through its radioactive decay, a new generation of ^{210}Pb atoms within gas bubbles. By using a dataset of previously published values describing both trace element volatilities and volatile content in magmas from Etna, we present a Monte Carlo-like simulation that explains radioactive disequilibria measured in 2015 in Mount Etna gases well. Implications for the retrieval of quantitative information on degassing dynamics from radioactive disequilibria in a volcanic plume are presented at the end of the paper.

2.3.2 Short-Lived Radioactivity Measurements in Mount Etna Plume

2.3.2.1 Field Description and Sampling Techniques

Mount Etna, one of the most active volcanoes worldwide, is an easily accessible volcano with a persistent degassing activity, making it a strong gas emitter. It has been the focus of many studies aiming at surveying short-lived disequilibria in volcanic gases (Lambert *et al.* 1976; Le Cloarec *et al.* 1984; Lambert *et al.* 1985; Le Cloarec *et al.* 1988b,a; Le Cloarec & Pennisi 2001). During these two decades of regular survey at the end of the 20th century, the Mount Etna summit area was quite different than it is today. At that time, the volcano had only four summit craters (northeast Crater (NEC), Voragine (VOR), Bocca Nuova (BN) and the late-born southeast Crater (SEC) ; Figure 2.9). Since 2001, Mount Etna has erupted frequently, almost on a yearly basis, producing large lava flows and powerful paroxysmal events associated with lava fountaining episodes that significantly remodeled the summit area and ultimately

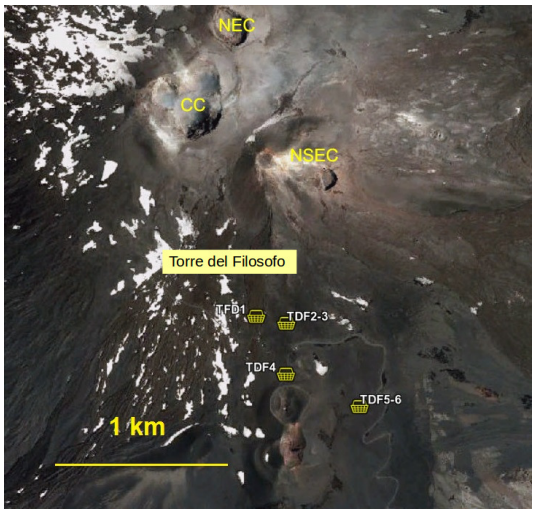


FIGURE 2.9 – Map of Mount Etna summital zone in 2012 (aerial photography from Italian Geoportal). CC stands for Central Craters (Voragine and Bocca Nuova), NEC for northeast Crater and NSEC for new southeast Crater. Sampling sites (TDF1, TDF2-3, TDF4 and TDF5-6, where TDF stands for Torre del Filosofo) are pointed on the map.

gave birth to the New South-East Crater (NSEC, see Figure 2.9) (Behncke *et al.* 2014). In May 2015, we carried out a new survey of ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po radioactive disequilibria in the volcanic plume. The field campaign took place during a brief, 5-day-long eruption at NSEC. After several days of tremor increase, eruptive activity started at NSEC on 12 May 2015 with loud explosions producing reddish to dark grey ash-rich plumes, followed by sustained strombolian activity at NSEC summit while a fissure opened on the eastern flank of the cone, emitting a lava flow that travelled towards and inside Valle del Bove. On 15 May, the intensity of the eruption gradually decreased until it reached an end on 16 May. The eruptive activity at NSEC during this short eruptive episode was too intense to grant safe access to the summit. We collected the diluted plume of Mount Etna downwind of the crater on the southern slope of the volcano, at remote sites near Torre del Filosofo (Figure 2.9). Samples collected at these locations were mostly from the main ash-rich gas plume emitted by the NSEC summit, although a minor contribution of the small gas plume released from the eruptive fissure cannot be ruled out. The three investigated radionuclides are engaged in chemical compounds (mostly halides and sulfates) that are gaseous at magma temperature but are quenched into solid particles once in the cold atmosphere. They are consequently born in the aerosol fraction of the gas plume and can be easily sampled by filtration of the diluted plume through a membrane. For this study, we used high flowrate pumps (110 L/min) fed by a 12V-35Ah battery and connected to a home-designed polyvinyl chloride (PVC) filter-holder (exposition diameter of 50 mm) containing a single cellulose acetate filter (Poelmann–Schneider blue type, 0.2 µm mean porosity). Sampling times ranged between 15 min and 1 h (corresponding to a volume of filtrated air in the range 1.7-6.6 m^3, Table 2.2) to ensure that enough diluted plume passed through the filters so that radionuclide activities on filter samples can be analysed.

Table 2.2 – ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po radioactivity in Mount Etna plume. Sample names correspond to sampling sites as described in Figure 2.9. Activities are reported in mBq m^{-3} with 1-σ uncertainties. "bdl" stands for below detection limit. Sampling starting time is expressed in local time.

Sample	Date and time	Volume (m^3)	^{210}Pb	^{210}Bi	^{210}Po
Atmospheric blank	11/05/2015 12 :00	3.9	bdl	bdl	bdl
TDF1	12/05/2015 12 :07	3.9	bdl	bdl	bdl
TDF2	13/05/2015 11 :04	6.6	0.8 ± 0.2	3.1 ± 1	14.6 ± 0.7
TDF3	13/05/2015 12 :15	6.6	bdl	bdl	bdl
TDF4	14/05/2015 10 :51	1.7	3.5 ± 1.0	29 ± 5	212 ± 3
TDF5A	14/05/2015 11 :38	3.9	4.0 ± 0.4	31 ± 3	162 ± 2
TDF5B	14/05/2015 11 :38	3.0	8.2 ± 0.4	62 ± 2	349± 2
TDF6	14/05/2015 12 :31	6.6	5.9 ± 0.2	41 ± 2	217 ± 1

2.3.2.2 Analytical Techniques

Because ^{210}Bi (5.01 days half-life) thoroughly decays away in about one month, filter samples were taken back to Laboratoire Magmas et Volcans in Clermont-Ferrand within a few days after collection. Untreated filters were analysed with a low-background noise alpha-beta counting unit (IN20 Canberra) following the procedure described in Gauthier *et al.* (2016). Repeated measurements were carried on over a month after collection in the field, each analytical cycle lasting 48 h (one cycle comprises eight 6-hour-long counting blocks that are ultimately averaged, the mean activity being considered as the "instantaneous" activity at the time t_i + 24 h, where t_i is the starting date and time of a given cycle). Both alpha and beta activities were simultaneously determined on filter samples. Alpha counts provide a direct measure of ^{210}Po activity while beta counts correspond to the detection of ^{210}Bi beta decay particles. Beta emissions of ^{210}Pb cannot be directly measured because of their energies that are too low, so that ^{210}Pb is measured via ^{210}Bi one month after sampling when both isotopes have reached radioactive equilibrium (Gauthier *et al.* 2016). Radionuclide activities on filter samples were determined by subtracting the detector background (electronic noise and some unblocked cosmic rays) and by taking into account the detector efficiency and an attenuation factor for alpha particles (Geryes & Monsanglant-Louvet 2011). Initial activities at the time of sampling were then retrieved by fitting radioactive decay trend during the one-month period of analysis by using classical radioactivity laws.

2.3.2.3 Analytical Results

Analytical results are reported in Table 2.2 along with 1-σ uncertainties based on the counting statistics. Uncertainties deriving from the variability of the volume of sampled plume are not propagated since they are quite difficult to estimate while working in the field. However, the three radionuclides are sampled and measured on the same filter and, hence, this uncertainty does not impact radionuclide ratios (i.e., radioactive disequilibria). In addition to volcanic aerosol samples, a sample of the atmospheric background at Mount Etna was collected in clear sky conditions, outside of the plume influence, close to the Sapienza touristic area. As expected, activities in the atmospheric background are below the detection limit for the three radionuclides. Considering the volume of atmosphere sampled for the blank, and the minimum detectable activity (depending on the duration of a counting cycle and on the instrument

background noise) in both alpha and beta modes with the IN20 counter, both ^{210}Pb and ^{210}Bi detection limit can be quantified at 0.8 mBq m^{-3} and that of ^{210}Po at 0.3 mBq m^{-3}. Although activities are below detection limits for samples TDF1 and TDF3, and similar to the bêta detection limit for sample TDF2, all other samples appear significantly enriched in ^{210}Pb, ^{210}Bi and ^{210}Po compared to the atmospheric blank. As previously shown (Le Cloarec & Pennisi 2001, and references therein), this suggests that the plume of Mount Etna is considerably enriched in radionuclides over a standard atmosphere and that high-quality samples can be obtained at safe distances from the summit area. Figure 2.10 shows ^{210}Bi (Figure 2.10a) and ^{210}Po (Figure 2.10b) activities plotted against ^{210}Pb activities for all aerosol samples. Activities follow linear trends passing through the origin, which are interpreted as dilution trends of the volcanic gas (considerably enriched in ^{210}Pb, ^{210}Bi and ^{210}Po) into the atmosphere for which radionuclide activities are negligible. The two linear correlations in Figure 2.10 are well defined (R^2 = 0.99 for ^{210}Bi vs. ^{210}Pb; R^2 = 0.91 for ^{210}Po vs. ^{210}Pb), which suggests that the dilution of volcanic gases in the atmosphere does not significantly affect their pristine isotopic signature within at least 1.5 km distance from the summit area. Furthermore, it was reported that radioactive disequilibria in gases released at summit craters significantly differ from those in gas emanations from eruptive vents along eruptive fissures (Le Cloarec & Pennisi 2001). Therefore, the well-defined linear correlations observed in Figure 2.10 suggest that the contribution of gases released at the eruptive fissure to the main plume is negligible or alternatively steady through time, which would be highly fortuitous. Samples collected in the diluted plume are thus taken to be representative of the chemistry of volcanic gases at the source. Radioactive disequilibria in the volcanic plume of the NSEC are retrieved by linear regression of the whole dataset at (^{210}Bi/^{210}Pb) = 7.5 ± 0.4 and (^{210}Po/^{210}Pb) = 42 ± 6. These values are in fair agreement with those previously reported for Mount Etna's summit craters, in the range 10–30 for (^{210}Bi/^{210}Pb) and between 20 and up to 90 for (^{210}Po/^{210}Pb) (Le Cloarec & Pennisi 2001, and references therein).

2.3.3 Modelling of Radionuclide Degassing and ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po Radioactive Disequilibria in Volcanic Plumes

Lambert *et al.* (1985) and then Gauthier *et al.* (2000a) linked ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po radioactive disequilibria in volcanic gases to degassing processes. Although radioactive disequilibria in volcanic gases from Mount Etna have been successfully explained by the model of Lambert *et al.* (1985), Gauthier *et al.* (2000a) showed that Lambert's model can be used only if the magmatic vapour is released from a rapidly overturned batch of deep magma in radioactive equilibrium prior to degassing. This is due to the fact that the model proposed by Lambert *et al.* (1985) neglects, in the degassing magma, the radioactive ingrowth of ^{210}Bi and ^{210}Po (both moderately to highly volatile at magma temperature) from their parent ^{210}Pb, which is weakly volatile and mostly remains in the melt. If the magma residence time in the degassing reservoir is long enough for ^{210}Pb to decay, then both ^{210}Bi and ^{210}Po atoms are regenerated in the melt. The longer is the residence time, the more efficient is the regeneration. Because ^{210}Pb decay products have greater affinity for the gas phase than for the melt, they preferentially partition into the vapour phase according to their own volatility. When the magma residence time in the degassing reservoir increases, magmatic gases consequently become more and more enriched in the most volatile ^{210}Po and, to a lesser extent, in the moderately volatile ^{210}Bi over ^{210}Pb (Gauthier *et al.* 2000a). By

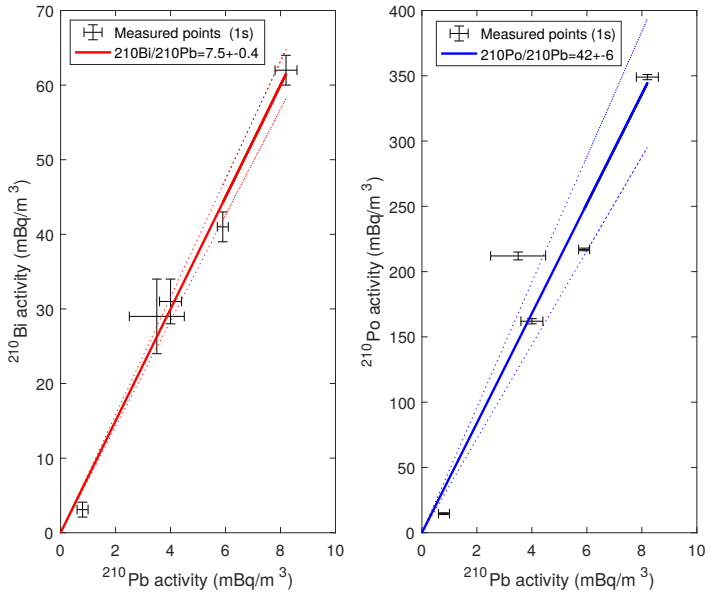


Figure 2.10 – Volumic activities in the plume. Bars represent one sigma errors and are derived from the uncertainty of radioactivity analysis. Full lines represent the linear regression between the points and the origin, and dotted lines represent two sigma standard error on the slope of the regression trend.

neglecting radioactive ingrowth within the degassing magma, Lambert *et al.* (1985) considered that the ratio of two radionuclides in the magmatic vapour at the time of exsolution could reach a maximum value equal to the ratio of their emanation coefficients ϵ, the widely used parameter describing trace element volatility (Lambert *et al.* 1985; Mather 2015). Gauthier *et al.* (2000a) showed that the ϵ ratio of two radionuclides corresponds instead to the minimum value for activity ratios in the magmatic vapour at the time of volatile exsolution. This minimum value is reached when magma residence time is negligible compared to ^{210}Po half-life i.e., less than about 10 days. For increasing values of the magma residence time, activity ratios in the gas phase increase up to a theoretical value, which is defined by the ratio of the liquid–gas partition coefficients D for the considered radionuclides (Gauthier *et al.* 2000a).

There is a broad agreement that the emanation coefficient of ^{210}Po for basaltic systems (including Mount Etna) is close to 100%, suggesting that most of polonium atoms are transferred to the magmatic vapour upon degassing (Le Cloarec *et al.* 1984; Gill *et al.* 1985; Reagan *et al.* 2005; Sigmarsson *et al.* 2015; Girard *et al.* 2017). The emanation coefficient of lead in basaltic systems appears to be higher in calk-alkaline systems than in other geodynamical settings (Gauthier *et al.* 2016). At Mount Etna, like at other arc-related basaltic volcanoes, it has a value of approximately 1.0 ± 0.5% (Lambert *et al.* 1985; Pennisi *et al.* 1988; Gauthier & Le Cloarec 1998; Aiuppa *et al.* 2003). Therefore, the minimum value for (^{210}Po/^{210}Pb) activity ratios in Mount Etna gases should be around 100, which has never been measured, excepted at the beginning of the 1992 eruption (Le Cloarec & Pennisi 2001). In particular, the ratio of 42 ± 6 we find in the May 2015 plume is far below this minimum theoretical value and cannot be explained by using the dynamic degassing model with realistic parameters for metal volatility (Gauthier

et al. 2000a). In order to reproduce our observations, the degassing model would indeed require either polonium emanation coefficients lower than 50%, which is in strong disagreement with analyses of freshly erupted lavas at Mount Etna (Le Cloarec *et al.* 1984), or else lead emanation coefficients up to 3% or even more, which has never been reported.

2.3.3.1 ^{222}Rn Enrichments in Volcanic Gases : Towards a New Degassing Model for Short-Lived Radionuclides

Recent studies have suggested that magmas having accumulated a ^{222}Rn-rich gas phase may present significant ^{210}Pb excesses over ^{226}Ra (Kayzar *et al.* 2009; Condomines *et al.* 2010; Berlo & Turner 2010; Sigmarsson *et al.* 2015; Reagan *et al.* 2017). Volcanic gases are also characterised, in some cases, by ^{210}Pb/Pb ratios significantly higher than those measured in lavas (Le Cloarec *et al.* 1988a). Although the origin of these ^{210}Pb enrichments in volcanic gases has not been fully understood, we tentatively assume that ^{210}Pb excesses could result from radioactive decay of ^{222}Rn atoms in the gas phase.

It is worth noting that, in the previously published degassing models (Lambert *et al.* 1985; Gauthier *et al.* 2000a), the radioactive decay of ^{222}Rn was not taken into account. We present therefore a new degassing model that accounts for it. The conceptual framework of this new model matches that of Gauthier *et al.* (2000a). Accordingly, we consider that volatile exsolution takes place in an open degassing reservoir, which has reached a dynamical and chemical steady-state. Dynamical steady-state implies that the degassing reservoir has a constant mass M (or volume V) through time. It means that any input flux ϕ_0 of deep undegassed magma (in radioactive equilibrium for ^{222}Rn and its daughters) has to be balanced by a flux of gas ϕ_G and a flux of lava ϕ_L leaving the reservoir. Let α be the fraction of volatiles initially dissolved in the deep magma and ultimately released, the fluxes ϕ_G and ϕ_L can be written :

$$\begin{aligned} \phi_G &= \alpha\phi_0, \\ \phi_L &= (1-\alpha)\phi_0. \end{aligned} \tag{2.27}$$

In such a steady-state reservoir, the replenishment rate is given by ϕ_0/M. Its reciprocal, M/ϕ_0, defines the magma residence time τ in the degassing reservoir. In such reservoir, the number of atoms $N_{k,L}$ of each radioactive isotope I_k (either ^{222}Rn, ^{210}Pb, ^{210}Bi, ^{210}Po, k depending on the position along the decay chain) in the degassing magma varies according to :

$$\frac{\partial N_{k,L}}{\partial t} = \lambda_{k-1}N_{k-1,L} - \lambda_k N_{k,L} + \phi_0 C_{k,0} - \phi_L C_{k,L} - \phi_G C_{k,G}, \tag{2.28}$$

where C_k stands for the mass concentration of I_k either in the undegassed magma (index 0), the degassed lava (index L) or the gas phase (index G), and where λ_k stands for the radioactive decay constant of I_k. From left to right, the right terms of Equation (2.28) correspond to the production of I_k by I_{k-1} decay, the loss of I_k according to its own decay, the input of I_k from the undegassed magma entering the reservoir, the output of I_k by magma withdrawal and finally the output of I_k by degassing. This equation can be expressed in terms of activity per unit of mass by multiplying each member by λ_k/M :

$$\frac{\partial (I_k)_L}{\partial t} = \lambda_k (I_{k-1})_L - \lambda_k (I_k)_L + \frac{\phi_0}{M}(I_k)_0 - (1-\alpha)\frac{\phi_0}{M}(I_k)_L - \alpha\frac{\phi_0}{M}(I_k)_G, \tag{2.29}$$

where parentheses denote activity per unit of mass, and ϕ_L and ϕ_G have been replaced by their expression in Equation (2.27). With the assumption that the reservoir has also reached a chemical steady-state, which is justified for short-lived volatile isotopes (Gauthier *et al.* 2000a), Equation (2.28) is equal to 0. By introducing a liquid gas partitioning coefficient D_{I_k} such as :

$$D_{\mathrm{I}_k} = \frac{(\mathrm{I}_k)_G}{(\mathrm{I}_k)_L}, \tag{2.30}$$

the activity of any radionuclide I_k in the gas phase may be obtained from Equation (2.29) such as :

$$(\mathrm{I}_k)_G = \frac{\lambda_k (\mathrm{I}_{k-1})_L + \frac{(\mathrm{I}_k)_0}{\tau}}{\frac{\lambda_k}{D_{\mathrm{I}_k}} + (\alpha + \frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{I}_k}})\frac{1}{\tau}}, \tag{2.31}$$

Note that both liquid–gas partitioning coefficients D and emanation coefficients ϵ are linked through the following relationship (Gauthier *et al.* 2000a) :

$$\epsilon_{\mathrm{I}_k} = \left(1 + \frac{1-\alpha}{\alpha D_{\mathrm{I}_k}}\right)^{-1}, \tag{2.32}$$

2.3.3.2 Radioactive Disequilibria in Gases at the Time of Exsolution

2.3.3.2.1 Specific Case of ^{222}Rn Exsolution As shown by Equation (2.31), the activity of a radionuclide I_k in the gas phase depends on the activity of its precursor in the decay chain, which means that a precursor for ^{210}Pb has to be taken into account so as to compute all other activities. All four radionuclides between ^{222}Rn and ^{210}Pb (^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi and ^{214}Po) have half-lives of a few minutes at most (Figure 1.5), which appears very short compared to the expected residence time of the magma in the degassing reservoir. They can thus be neglected in the model and we consider here, mathematically speaking, that ^{210}Pb is directly regenerated by ^{222}Rn decay. In order to quantify ^{222}Rn degassing efficiency Gauthier & Condomines (1999) introduced a parameter f, ranging between 0 (no radon degassed) and 1 (total degassing of radon), and used this previous parameter to calculate ^{222}Rn activity in the degassing melt at steady-state :

$$(^{222}\mathrm{Rn})_L = (1-f)(^{226}\mathrm{Ra})_L, \tag{2.33}$$

with

$$(^{226}\mathrm{Ra})_L = \frac{(^{226}\mathrm{Ra})_0}{1-\alpha}, \tag{2.34}$$

since radium forms no volatile compounds in basaltic magmas (Lambert *et al.* 1985). Applying Equation (2.29) to the case of ^{222}Rn, replacing $(^{222}\mathrm{Rn})_L$ and $(^{226}\mathrm{Ra})_L$ by their expression in Equations (2.33) and (2.34), respectively, and ϕ_0/M by $1/\tau$, we obtain :

$$(^{222}\mathrm{Rn})_G = (^{226}\mathrm{Ra})_0 \frac{f}{\alpha}\left(1 + \frac{\tau\lambda_{\mathrm{Rn}}}{1-\alpha}\right), \tag{2.35}$$

Note that, in order to clarify notations, $\lambda_{^{222}\mathrm{Rn}}$ is written λ_{Rn}, and other radioactivity constants are noted similarly. This relation suggests that significant excesses of ^{222}Rn can be produced in the gas phase for long residence times. Providing that the escape time of gases is long enough (see Section 2.3.3.3), ^{222}Rn atoms could then decay and act as a significant additional source of ^{210}Pb in the gas phase.

2.3.3.2.2 ^{222}Rn-^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po Fractionation upon Exsolution

^{210}Pb, ^{210}Bi, ^{210}Po activities in the gas phase after exsolution can now be derived iteratively using Equation (2.31). Because short-lived ^{226}Ra daughters are thought to be in radioactive equilibrium in deep magmas prior to degassing (Gauthier & Condomines 1999), the application of Equation (2.31) to ^{210}Pb, taking into account the expression of $(^{222}\mathrm{Rn})_L$ given by Equations (2.33) and (2.34) leads to :

$$(^{210}\mathrm{Pb})_G = A_0 \frac{\lambda_{\mathrm{Pb}} \frac{1-f}{1-\alpha} + \frac{1}{\tau}}{\frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}}{D_{\mathrm{Pb}}} + (\alpha + \frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{Pb}}}) \frac{1}{\tau}}, \tag{2.36}$$

where A_0 refers to the equilibrium activity of all nuclides.

The application of Equation (2.31) to ^{210}Bi, replacing $(^{210}\mathrm{Pb})_L$ by $(^{210}\mathrm{Pb})_G/D_{\mathrm{Pb}}$ and using the expression of $(^{210}\mathrm{Pb})_G$ given in Equation (2.36), leads to an expression of $(^{210}\mathrm{Bi})_G$. This expression is then used to determine $(^{210}\mathrm{Po})_G$, still using Equation (2.31). The obtained expressions are reproduced in Appendix 2.3.6.1 and, like Equations (2.35) and (2.36), they have the following form :

$$A_0 \mathcal{F}(\tau, \alpha, D_{\mathrm{Pb}}, D_{\mathrm{Bi}}, D_{\mathrm{Po}}, f), \tag{2.37}$$

where $\mathcal{F}$ is a function of τ, α, f and $D_{\mathrm{Pb}}, D_{\mathrm{Bi}}$ and D_{Po}. Therefore, radioactive disequilibria $(^{222}\mathrm{Rn}/^{210}\mathrm{Pb})$, $(^{210}\mathrm{Bi}/^{210}\mathrm{Pb})$ and $(^{210}\mathrm{Po}/^{210}\mathrm{Pb})$ do not depend on the magma initial activity but only on these six parameters.

For instance, dividing Equation (2.35) by Equation (2.36), $(^{222}\mathrm{Rn}/^{210}\mathrm{Pb})_G$ may be expressed :

$$\left(\frac{^{222}\mathrm{Rn}}{^{210}\mathrm{Pb}}\right)_G = \frac{f}{\alpha}\left(1 + \frac{\tau\lambda_{\mathrm{Rn}}}{1-\alpha}\right)\left(\frac{\lambda_{\mathrm{Pb}} \frac{1-f}{1-\alpha} + \frac{1}{\tau}}{\frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}}{D_{\mathrm{Pb}}} + (\alpha + \frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{Pb}}}) \frac{1}{\tau}}\right)^{-1}, \tag{2.38}$$

$(^{210}\mathrm{Bi}/^{210}\mathrm{Pb})_G$ and $(^{210}\mathrm{Po}/^{210}\mathrm{Pb})_G$ are given by Equations (6) and (9) in Gauthier *et al.* (2000a).

2.3.3.3 Gas Phase Transfer towards the Surface : Radioactive Decay within Gas Bubbles

Activities of each radionuclide in the gas phase after a transfer time θ are noted $(\mathrm{I}_k)_G^\theta$. Assuming that the gas phase behaves as a closed system as far as radionuclides are concerned, the activities after a transfer time θ can be obtained by solving the following system of coupled equations :

$$\begin{cases} \partial(^{222}\mathrm{Rn})_G^\theta/\partial\theta &= -\lambda_{\mathrm{Rn}}(^{222}\mathrm{Rn})_G^\theta, \\ \partial(^{210}\mathrm{Pb})_G^\theta/\partial\theta &= \lambda_{\mathrm{Pb}}(^{222}\mathrm{Rn})_G^\theta - \lambda_{\mathrm{Pb}}(^{210}\mathrm{Pb})_G^\theta, \\ \partial(^{210}\mathrm{Bi})_G^\theta/\partial\theta &= \lambda_{\mathrm{Bi}}(^{210}\mathrm{Pb})_G^\theta - \lambda_{\mathrm{Bi}}(^{210}\mathrm{Bi})_G^\theta, \\ \partial(^{210}\mathrm{Po})_G^\theta/\partial\theta &= \lambda_{\mathrm{Po}}(^{210}\mathrm{Bi})_G^\theta - \lambda_{\mathrm{Po}}(^{210}\mathrm{Po})_G^\theta, \end{cases} \tag{2.39}$$

with initial conditions $(\mathrm{I}_k)_G^{\theta=0} = (\mathrm{I}_k)_G$, where $(\mathrm{I}_k)_G$ are the expressions established above.

This system has been solved by Bateman (1908) in its generalized formulation. The solution has also been formalized in an algebraic way (e.g., Moral & Pacheco 2003). This approach is more suitable for a

numerical implementation and is thus chosen :

$$\begin{pmatrix} (^{222}\mathrm{Rn})_G \\ (^{210}\mathrm{Pb})_G \\ (^{210}\mathrm{Bi})_G \\ (^{210}\mathrm{Po})_G \end{pmatrix}^{\theta} = \boldsymbol{M} \times \begin{pmatrix} e^{-\lambda_{\mathrm{Rn}}\theta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\lambda_{\mathrm{Pb}}\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\lambda_{\mathrm{Bi}}\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-\lambda_{\mathrm{Po}}\theta} \end{pmatrix} \times \boldsymbol{M}^{-1} \times \begin{pmatrix} (^{222}\mathrm{Rn})_G \\ (^{210}\mathrm{Pb})_G \\ (^{210}\mathrm{Bi})_G \\ (^{210}\mathrm{Po})_G \end{pmatrix}^{\theta=0} , \tag{2.40}$$

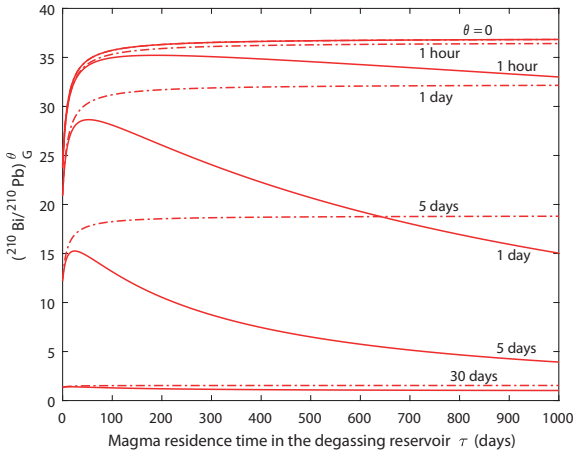
where $\boldsymbol{M}$ and $\boldsymbol{M}^{-1}$ are matrices for which coefficients are only a function of radioactive constants λ_k and are reproduced in Appendix 2.3.6.2 (Equations (2.43) and (2.44)). Because initial conditions have the form described by Equation (2.37), the solution described by Equation (2.40) also has the same form. Therefore, radioactive disequilibria in the gas phase after a given transfer time do not depend on the initial activity of I_k in the magma. Their expression are not reproduced here, but they can be explicited replacing $\boldsymbol{M}$, $\boldsymbol{M}^{-1}$,$(^{222}\mathrm{Rn})_G$, $(^{210}\mathrm{Pb})_G$, $(^{210}\mathrm{Bi})_G$ and $(^{210}\mathrm{Po})_G$ by their expressions provided before or in the appendix.

2.3.3.4 Results and Discussion

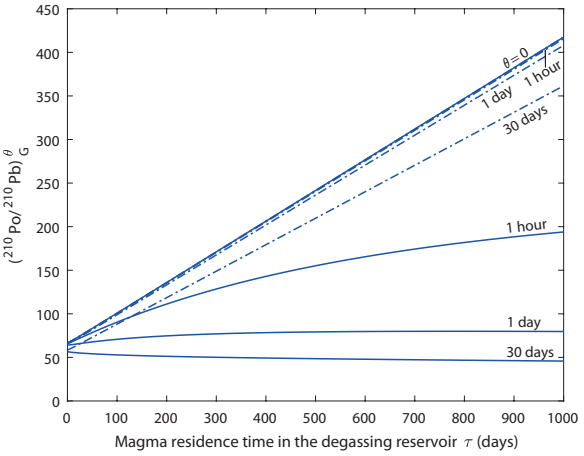
Radioactive disequilibria between ^{210}Pb, ^{210}Bi and ^{210}Po in the gas phase according to our model are presented in Figure 2.11. Values of α, f and volatility for Pb, Bi and Po (D or equivalently ϵ) are fixed using reasonable estimates from the literature (α = 5 wt.%, f = 1, ϵ_{Pb} = 1.5%, ϵ_{Bi} = 36%, ϵ_{Po} = 100%). The choice of these values, and their impact on the model predictions, are discussed later (see Section 2.3.4). Theoretical values of disequilibria are plotted against the residence time in the degassing reservoir for several values of the transfer time. These new results are systematically compared to radioactive disequilibria produced by the model of Gauthier *et al.* (2000a). Radioactive disequilibrium (^{222}Rn/^{210}Pb) in the gas phase (not shown in Figure 2.11) upon exsolution (θ = 0) dramatically increases with the residence time and can reach values as high as 1000 for residence times up to 100 days. Therefore, huge ^{222}Rn enrichments can be generated because of the difference of gas-melt partitioning coefficients between ^{222}Rn and its non-volatile precursor ^{226}Ra. This prediction confirms the potential for important ^{210}Pb ingrowth in the gas phase during its transfer.

Radioactive disequilibria (^{210}Bi/^{210}Pb) and (^{210}Po/^{210}Pb) (Figure 2.11) in the gas phase at the time of exsolution (θ = 0) are identical between the two models, which was expected since ^{222}Rn has no time to decay within gas bubbles. The observed trends have been explained by Gauthier *et al.* (2000a) : $(^{210}\mathrm{Po}/^{210}\mathrm{Pb})_G$ significantly increases with the residence time τ, as a result of ^{210}Po regeneration in the liquid phase of the degassing reservoir; $(^{210}\mathrm{Bi}/^{210}\mathrm{Pb})_G$ also increases with τ but at a slower rate. This is because the regeneration of ^{210}Bi by ^{210}Pb decay in the liquid phase is not as important, which is due to the smaller difference of volatility between Pb and Bi than between Pb and Po.

In contrast, when the escape time of gases is not negligible ($\theta > 0$), our model predicts significantly lower (by a factor 2 or more) values than those derived from Gauthier *et al.* (2000a). (^{210}Bi/^{210}Pb) activity ratio in the gas phase, as computed with the former model (Gauthier *et al.* 2000a, dashed lines in Figure 2.11a), decreases with increasing values of θ from 0 to 30 days owing to the short half-life of ^{210}Bi. In about one month (6 times ^{210}Bi half-life of 5.01 days), ^{210}Bi is back to equilibrium with its parent ^{210}Pb, leading to an activity ratio of 1. Our model suggests, however, that low values of $(^{210}\mathrm{Bi}/^{210}\mathrm{Pb})_G$ can be



(a)



(b)

FIGURE 2.11 – Radioactive disequilibria (**a**) (^{210}Bi/^{210}Pb) and (**b**) (^{210}Po/^{210}Pb) in the gas phase versus magma residence time in the degassing reservoir according to the new model (plain lines) and according the model of Gauthier *et al.* (2000a) (dashed lines). Curves for several values of transfer time θ (0, 1 h, 1, 5 and 30 days) are drawn. Fixed parameters of the model are α = 5wt.%, f = 1, ϵ_{Pb} = 1.5%, ϵ_{Bi} = 36% et ϵ_{Po} = 100%.

produced for gas transfer time θ as short as a few days (solid lines, Figure 2.11a). This feature is explained by both the radioactive decay of ^{210}Bi according to its own half-life and the radioactive decay of ^{222}Rn within gas bubbles, which produces new ^{210}Pb atoms. Accordingly, $(^{210}\text{Bi})^{\theta}_{G}$ decreases for increasing values of θ while $(^{210}\text{Pb})^{\theta}_{G}$ increases, leading to a faster decrease in the $(^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb})_{G}$ activity ratio. However, for longer transfer times (e.g., θ = 30 days), the two models produce again similar values close to the equilibrium ratio of 1, as expected since both ^{222}Rn and ^{210}Bi have similar half-lives (3.82 days and 5.01 days, respectively). In other words, the most important difference between the two models happens for magma residence times τ higher than a few hundred days (significant regeneration of ^{222}Rn from ^{226}Ra in the degassing melt and subsequent radon enrichments in the gas phase) and gas transfer times θ shorter than a few days (significant ^{222}Rn-driven production of novel atoms of ^{210}Pb within gas

bubbles with limited return of ^{210}Bi to radioactive equilibrium).

The same conclusion can be drawn regarding $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_G$ activity ratios (Figure 2.11b). The effect of ^{222}Rn decay is even more pronounced since the decrease in $(^{210}\text{Po})_G^{\theta}$ according to the half-life of ^{210}Po (138.4 days) is rather limited for short transfer times θ. The radioactive decay of ^{222}Rn thus strongly controls the magnitude of ^{210}Pb-^{210}Po radioactive disequilibria. For instance, for values of τ higher than 150 days, it can be seen that our degassing model produces $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_G$ activity ratios at θ = 1 h lower than those derived from Gauthier *et al.* (2000a) for θ = 30 days.

These results highlight the need for taking ^{222}Rn into account in dynamic degassing models. They also suggest that activity ratios in the gas phase as low as those measured in the plume of Mount Etna could be explained and modelled within this novel theoretical framework.

2.3.4 Model Application

It can be seen from Equations (2.37) and (2.40) that the model relies on two variables (i.e., the magma residence time τ and the gas transfer time θ) as well as on five parameters :

- the volatile weight fraction involved in the degassing process α,
- the fraction f of degassed radon (Gauthier & Condomines 1999),
- the emanation coefficients ϵ of lead, bismuth and polonium (ultimately converted to gas-melt partitioning coefficients using Equation (2.32)).

Provided that the five parameters α, f, ϵ_{Pb}, ϵ_{Bi}, and ϵ_{Po} can be estimated independently and the two $(^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb})_G$ and $(^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb})_G$ activity ratios in the gas phase can be measured precisely, both τ and θ values can then be accurately determined from the model. However, these conditions are not necessarily met due to large analytical uncertainties on activity ratios and a broad range of values for emanation coefficients. Therefore, the mathematical system appears underdetermined. To overcome this difficulty, we choose to use a range of likely values for the five input parameters and the two variables, based on previous results for Mount Etna and other basaltic systems. Then, we perform a Monte Carlo type simulation (see Section 2.3.4.2 for more details on the methodology) in order to determine which τ and θ values (or ranges of values) can explain activity ratios measured in the volcanic plume.

2.3.4.1 Estimation of Input Paramaters

2.3.4.1.1 Weight Fraction α The volatile weight fraction involved in the degassing process, α, controls the relative proportion of gas and liquid phases coexisting in the degassing reservoir. It is a key parameter because gaseous trace element compounds are too scarce to nucleate gas bubbles in the melt, and they need a major volatile species (e.g., H_2O) to be flushed out of the magma (Gauthier *et al.* 1999). The total volatile content of magmas is often estimated from volatile concentrations in melt inclusions trapped in crystals, assuming that these melt inclusions represent the deep undegassed magma. In magmatic systems, the main volatile species are, by decreasing order of importance, H_2O, CO_2, S-species (mostly SO_2 in basaltic systems), HCl and HF. Since these species have different solubilities in basalts, the depth-related pressure of inclusion entrapment has to be considered in order to derive a reliable total volatile content dissolved in the magma prior to degassing. At Mount Etna, olivine-hosted

melt inclusions have been studied for long by different authors e.g., (Métrich *et al.* 2004; Spilliaert *et al.* 2006). Their studies yield to close estimates of the volatile weight fraction α in the range 4–5 wt.%. Such high volatile content appears to be characteristic of alkali-rich basaltic magmas like those of Etna (Spilliaert *et al.* 2006). In other geodynamical settings and especially at non-arc-related volcanoes, the total amount of dissolved volatile usually is much lower (Wallace 2005). Nevertheless, it must be pointed out that the model still applies to these volcanoes, provided that α is carefully quantified.

2.3.4.1.2 Fraction of Degassed Radon f The fraction of radon released upon magma degassing, f, is a major parameter of our model since it directly controls the magnitude of ^{222}Rn enrichments in the gas phase and, subsequently, the radioactive ingrowth of ^{210}Pb within gas bubbles. Very few data exist in the literature about radon degassing from basaltic magmas. Nevertheless, analyses of freshly erupted basalts and andesites (Sato & Sato 1977; Gill *et al.* 1985) provide evidence for almost thorough radon degassing from erupting magmas. Further experimental studies (Sato *et al.* 1980; Gauthier *et al.* 1999) confirm that radon is entirely flushed out of mafic magmas upon degassing, provided that a major gas species can act as a carrier. Although f is most likely close to 1 at Etna, we use here a conservative estimate with f varying between 90% and 100%.

2.3.4.1.3 Volatilities of Lead, Bismuth and Polonium (Emanation Coefficients ϵ and Gas-Melt Partitioning Coefficients D) The volatility of lead and bismuth is not so easy to assess since both elements are much less volatile than radon. Lead and bismuth, as many other heavy metals, are not volatile in their pure metallic form but are rather engaged in chemical compounds (halides or sulfates) that can be degassed at magma temperature. However, near-equilibrium values of (^{226}Ra/^{210}Pb) in erupted basaltic lavas (Berlo & Turner 2010, and references therein) including Etnean basalts (Condomines *et al.* 1995) suggest a minimal loss of ^{210}Pb upon degassing and hence an emanation coefficient of lead of a few percents at most (1.5% according to Lambert *et al.* 1985). Mather (2015) computed a "volatility coefficient" (equivalent to a gas-melt partitioning coefficient) for lead using gas and lava data from Mount Etna, which is as low as 0.13. Using Equation (2.32) with α = 5 wt.%, it corresponds to an emanation coefficient of 0.7%. Therefore, we take ϵ_{Pb} between 0.7 and 1.5% (corresponding to D_{Pb} values in the range 0.13–0.37).

When the emanation coefficient of lead is known, Pennisi *et al.* (1988) suggested to obtain ϵ_{Bi} by scaling bismuth to lead with the ratio of their common stable isotopes according to :

$$\epsilon_{\mathrm{Bi}} = \left(1 + \frac{1-\epsilon_{\mathrm{Pb}}}{\epsilon_{\mathrm{Pb}}} \frac{[\mathrm{Pb}]_G}{[\mathrm{Pb}]_L} \frac{[\mathrm{Bi}]_L}{[\mathrm{Bi}]_G}\right), \tag{2.41}$$

where [X] represents concentration in lava (subscript L) and volcanic plume (subscript G). Using trace element analyses in both Etnean gas and erupted lava from Aiuppa *et al.* (2003), we estimate ϵ_{Bi} = 36%. This value is in fair agreement with other estimates found in the literature in the case of Mount Etna : 45% in Lambert *et al.* (1985) ; 20% in Pennisi *et al.* (1988). A large range of variation of ϵ_{Bi} (20–45%) is thus chosen according to these few estimates. It corresponds to partitioning coefficients D_{Bi} in the range 4.75–19.6.

Almost nothing is known on the geochemical behaviour of polonium, apart from its affinity for the vapour phase. Because polonium has no stable isotope, its emanation coefficient cannot be calculated in

Table 2.3 – Ranges of value regarding each parameter for the simulation.

Parameter	Range	References
α (wt.%)	4–5	Métrich *et al.* (2004); Spilliaert *et al.* (2006)
f	0.9–1	Sato & Sato (1977); Sato *et al.* (1980); Gill *et al.* (1985); Gauthier *et al.* (1999)
ϵ_{Pb} (%)	0.7–1.5	Lambert *et al.* (1985); Mather (2015)
ϵ_{Bi} (%)	20–45	Lambert *et al.* (1985); Pennisi *et al.* (1988)
ϵ_{Po} (%)	80–100	Le Cloarec *et al.* (1984); Gill *et al.* (1985); Reagan *et al.* (2005); Girard *et al.* (2017)

the same way as bismuth. The value of ϵ_{Po} must therefore be determined from analyses of freshly erupted basaltic lavas e.g., (Gill *et al.* 1985; Reagan *et al.* 2005; Sigmarsson *et al.* 2015; Girard *et al.* 2017). All these studies show that erupting lavas are almost entirely Po-depleted and concur to a value of ϵ_{Po} close to 100%. At Etna, a similar method (Le Cloarec *et al.* 1984) suggested more incomplete polonium degassing, leading to an emanation coefficient as low as 80%. We thus use a range of ϵ_{Po} between 80% and 100%, which is $D_{Po} > 100$.

2.3.4.2 Inversion of the Model

2.3.4.2.1 Methodology In order to assess whether the presented model can explain the measured values in the plume of Mount Etna, the following system of two equations has to be solved for τ and θ :

$$\begin{cases} \left(\frac{^{210}Bi}{^{210}Pb}\right)_G^{\tau,\theta} = 7.5 \pm 0.4, \\ \left(\frac{^{210}Po}{^{210}Pb}\right)_G^{\tau,\theta} = 42 \pm 6. \end{cases} \tag{2.42}$$

We prefer not to solve this system of theoretical equations for τ and θ since this would imply to know precisely each of the five parameters of the model (α, f, and emanation coefficients) while they are not so well constrained. Instead, we prefer a Monte Carlo type simulation according to the following procedure :

- each parameter (see Table 2.3) is chosen randomly in its range of variation according to an uniform law.
- the residence time τ and the transfer time θ are also chosen randomly (between 0 and 5000 days for τ, and between 0 and 15 days for θ). The upper limit for τ is in agreement with the order of magnitude of Mount Etna magma residence time in shallow reservoirs : a few tens of years in Condomines *et al.* (1995), one year in Armienti *et al.* (1994). The upper limit for θ is coherent with maximum estimates of the gas phase transfer time at Mount Etna (Lambert *et al.* 1985).
- radioactive disequilibria in the gas phase are computed according to the model equations.
- if the computed values match the measured ones, then the set of parameters and the dynamic variables (τ and θ) are stored in a database.
- these operations are repeated until a statistically relevant database (here 10,000 elements) is built. If enough combinations of parameters are simulated, the parameter space is sampled without any important gap.

The database is finally analysed using histograms or scatter plots (Figures 2.12–2.14).

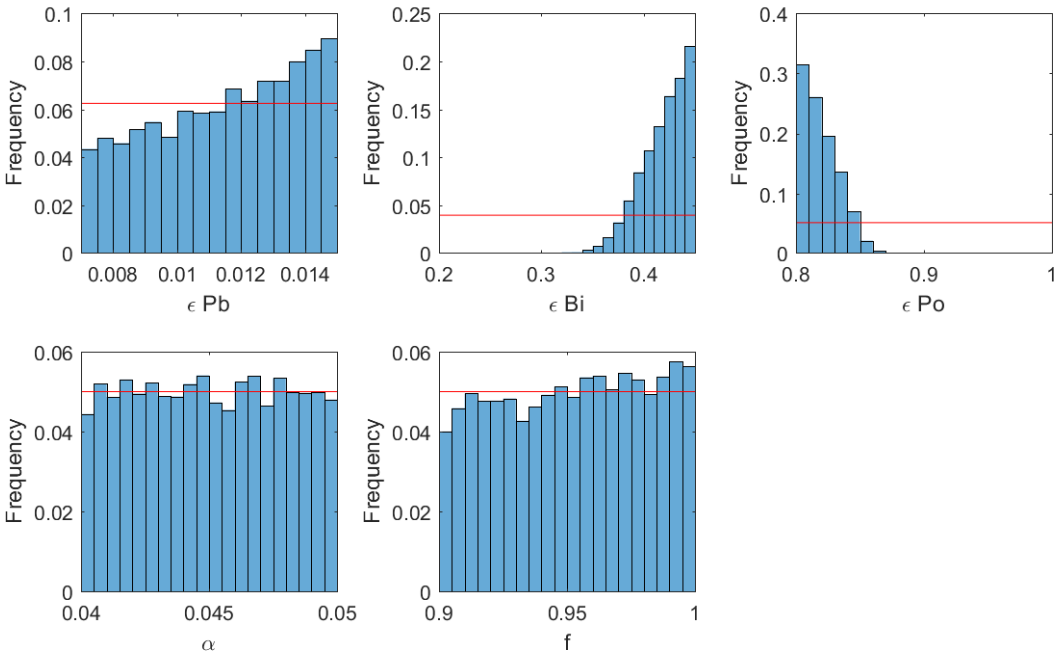


Figure 2.12 – Histograms of the model parameters (α, f, ϵ_{Pb}, ϵ_{Bi}, ϵ_{Po}) for which the model can explain the measurements. The horizontal bar represents the uniform law used to generate random values. This line corresponds to the theoretical histogram that would be obtained for a parameter having no influence on the production of simulated results matching measured activity ratios. Its frequency is not relevant in itself and is merely equal to the reciprocal of the number of bars in the histogram.

2.3.4.2.2 Discussion of Results and Implications for Magma Dynamics at Mount Etna The model can explain the radioactive disequilibria measured in Mount Etna plume for many combinations of parameters. Regarding input parameters (Figure 2.12), flat distributions observed for α and f means that, in the frame of our model, all values tested are equally compatible with the measured disequilibria. It thus appears that these two parameters have a rather limited influence on the mathematical modelling when they vary across the assigned range of values. The same conclusion holds true for ϵ_{Pb} although a significantly higher frequency is observed towards the highest values ($1.1\% < \epsilon_{Pb} < 1.5\%$). In contrast, non-flat distributions indicate that the capability of the model to reproduce measured disequilibria is very sensitive to both ϵ_{Bi} and ϵ_{Po} values, which are not constrained precisely enough. There is no satisfactory combination of parameters for $\epsilon_{Bi} < 34\%$ and $\epsilon_{Po} > 88\%$. It suggests that (i) ϵ_{Bi} might be as high as values reported by Lambert *et al.* (1985) (45%); (ii) polonium degassing efficiency might be as low as reported by Le Cloarec *et al.* (1984) (80%).

The histogram of the residence time values peaks between 500 and 1000 days but also extends to the maximum value of 5000 days (Figure 2.13). The histogram of the transfer time also peaks at low values (between 1 and 3 days) but shows instead that the computation produces no satisfactory results for $\theta > 12$ days. From a statistical perspective, it is thus most likely that measured radioactive disequilibria in the gas plume of Mount Etna are best explained by dynamical parameters in the range 500–1000 days

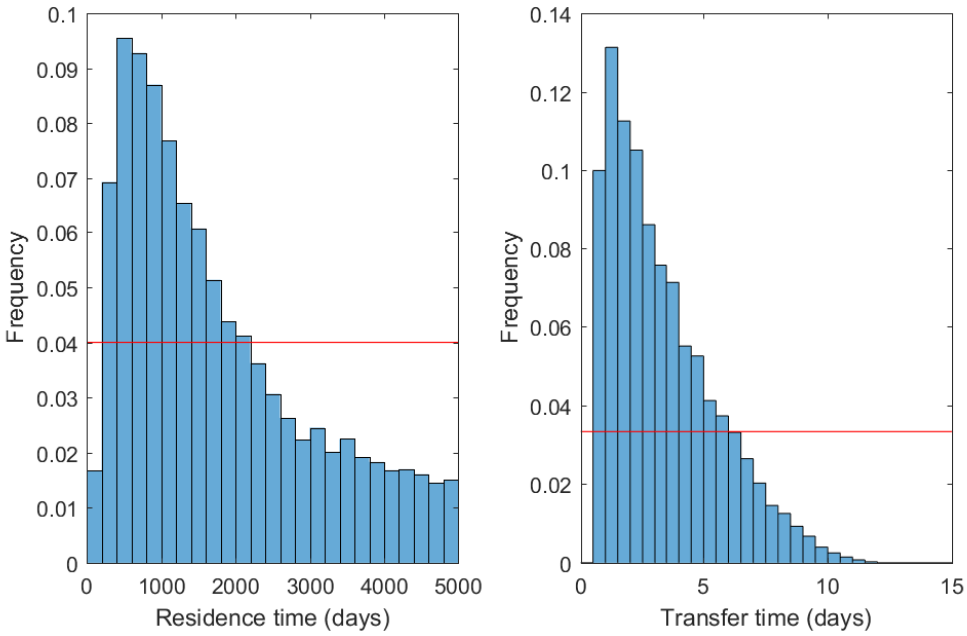


Figure 2.13 – Histograms of the dynamic parameters (τ and θ) for which the model can explain the measurements. The horizontal bar represents the uniform law used to generate random values. See the caption of Figure 2.12 for further details.

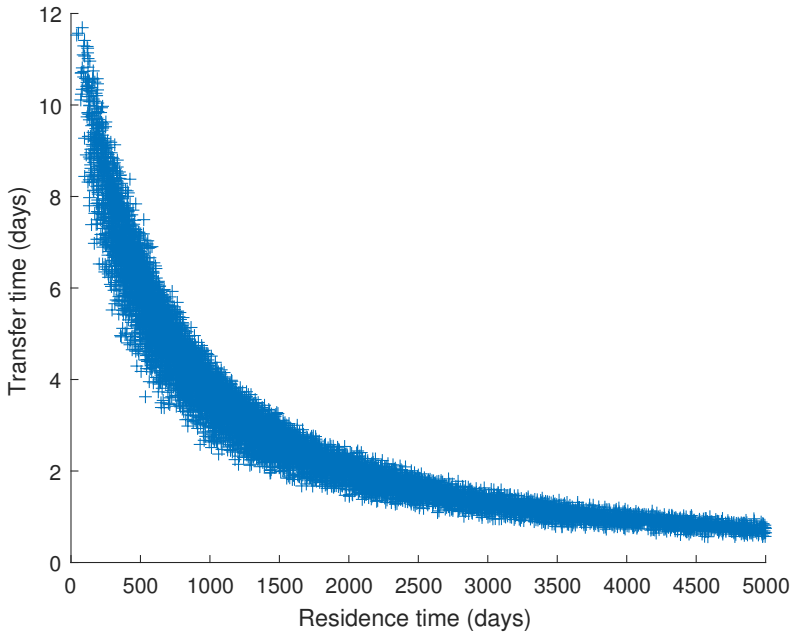


Figure 2.14 – Scatter plot of the dynamic parameters (τ versus θ) for which the model can explain the measurements.

and 1–3 days for τ and θ, respectively. Nevertheless, all satisfactory dynamic parameters align roughly on an hyperbole (Figure 2.14), which is logical since residence time and transfer time tend to act on disequilibria in opposed ways (disequilibria increasing with τ and decreasing with θ).

These two end-members have different geological implications. Because magma residence time is given by the relation $\tau = M/\phi_0$, higher residence times are associated with larger degassing reservoirs. At open conduit volcanoes, the transfer time of gas is likely dependent on the depth where gas exsolution takes places. Thus, longer transfer times likely correspond to deeper degassing reservoirs. The first above-mentioned end-member (high τ and low θ) is therefore associated with a large degassing reservoir stored at shallow depth. Such scenario appears unlikely since large magma bodies (>1 km^3) at very shallow depth (<1 km) would tend to erupt immediately. The second end-member (low τ and high θ) is instead associated with a smaller magma reservoir seated at a greater depth. Again, this appears unlikely as small volumes (<10×10^6 m^3) of magma stored at several kilometres depth would not be able to drive the present-day eruptive activity of Mount Etna.

An estimate of the magma flux entering the degassing reservoir ϕ_0 can be calculated from the mean SO_2 flux measured during the field campaign and the eruptive stage from 12 May to 16 May (5200 t j^{-1}). Scaled to the sulfur content of Etnean basalts (0.3 wt.% in Spilliaert *et al.* 2006), considering complete SO_2 degassing and a magma density of 2700 kg m^{-3}, we find $\phi_0 = 8.7 \times 10^8$ kg j^{-1} = 3.2×10^5 m^3 j^{-1}. Owing to the definition of the magma residence time, the volume of the degassing reservoir is merely given by $V = \phi_0 \tau$. Our estimate of ϕ_0 thus yields a volume of 0.15-0.30 km^3 for a degassing reservoir having a residence time of 500-1000 j (peak values in Figure 2.13). A residence time of 5000 days (highest value tested in our simulation ; Figure 2.13) would correspond to a reservoir volume of 1.5 km^3.

These estimates can be compared to the erupted volumes of lava during recent major eruptive events at Mount Etna. From 1995 to 2005, a cumulative volume of ca. 230×10^6 m^3 (dense-rock equivalent magma) has been erupted during major lava flow events (Allard *et al.* 2006). These events are thought to be responsible for the complete discharge of the shallow (and degassing) plumbing system of the volcano (Allard *et al.* 2006) whose maximum storage capacity is thus 0.23 km^3. This value compares well with previous estimates of the shallow plumbing system of Etna derived from degassing budgets during the previous eruptive cycle (0.3-0.6 km^3, Allard 1997) or geochemical considerations (0.5 km^3, Condomines *et al.* 1995). The 0.15-0.30 km^3 estimate derived from radioactive disequilibria in volcanic gases for τ = 500–1000 days thus appears more realistic than the 1.5 km^3 end-member obtained for longer residence times.

The transfer time of gases produced by the simulation falls in the range 1-12 j. Considering a likely value of τ between 500 and 1000 days, the range for θ is reduced to 2-7 j (Figure 2.14). These values of a few days are in good agreement with previous determinations made for Etna (Lambert *et al.* 1985), but they are significantly higher than those determined for the shallow (<100 m) degassing system of Stromboli where gases escape the magmatic system in one hour or less (Gauthier *et al.* 2000a). Such gas transfer time cannot be easily quantified as a depth of degassing since the bubble ascent rate through the whole feeding system of Etna is mostly unknown. However, by analogy with Stromboli volcano which produces slightly more differentiated basaltic magmas, a transfer time of a few days could be tentatively related to an exsolution depth of a few kilometres at most. The bottom of the feeding system of Etna

is often envisaged at a depth of about 5 km below sea level (Allard *et al.* 2006). It thus appears that effective degassing-driven radionuclide fractionation takes place within the upper part of the magmatic system.

2.3.5 Conclusions

We carried out in 2015 a new survey of ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po radioactive disequilibria in the plume of Mount Etna. Measured activity ratios in the gas phase are in good agreement with values previously reported in the literature for the volcano. However, they can not be explained by existing theoretical models accounting for radionuclide degassing.

The presence of ^{222}Rn, ignored in previous models, in the exsolved magmatic gas phase is thought to play a major role on the ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po systematics by producing ^{210}Pb excesses in the gas phase during its transfer towards the surface. Here, this contribution has been modelled theoretically and it appears to produce radioactive disequilibria that can be twice as low as those predicted by the former degassing model of Gauthier *et al.* (2000a).

When applied to the case of Mount Etna, this novel degassing model can reproduce measured activity ratios. It strengthens the validity of our approach by underscoring the importance of ^{222}Rn enrichments in producing ^{210}Pb excesses in the gas phase. Precise quantification of magma dynamics (i.e., magma residence time τ and gas transfer time θ) beneath active volcanoes through the use of our degassing model necessitates a sharp characterisation of the different input parameters, especially radionuclide emanation coefficients ϵ. Nevertheless, using a range of published estimates for ϵ values, we found that measured activity ratios in the plume of Mount Etna are most likely explained by a magma residence time in the degassing reservoir of 500–1000 days and a transfer time no longer than seven days. These figures correspond to a volume of degassing magma of about 0.15 km^3 with an exsolution depth of no more than 5 km bsl. This volume of magma and its location in the shallowest part of the volcanic edifice suggests that most of the degassing process takes place within the shallow feeding system of Etna whose dynamics controls eruptive activity at the summit craters.

Further studies should now be devoted to direct measurements of ^{222}Rn activity in diluted volcanic plumes in order to provide evidence of radon enrichments. It will have further implications, notably in better deciphering ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po desequilibria in volcanic gases, including at basaltic volcanoes from other geodynamical settings.

2.3.6 Appendices

2.3.6.1 Appendix 1

Activities of ^{210}Bi and ^{210}Po in the gas phase are determined by following the procedure described in 2.3.3.2.2. Corresponding expressions are reproduced here after :

$$(^{210}\mathrm{Bi})_G = \left[\frac{\lambda_{\mathrm{Bi}}}{D_{\mathrm{Pb}}} \times \frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}\frac{1-f}{1-\alpha}+\frac{1}{\tau}}{\frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}}{D_{\mathrm{Pb}}}+\left(\alpha+\frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{Pb}}}\right)\frac{1}{\tau}}(A)_0 + \frac{1}{\tau}(A)_0\right] \times \left[\frac{\lambda_{\mathrm{Bi}}}{D_{\mathrm{Bi}}}+\left(\alpha+\frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{Bi}}}\right)\frac{1}{\tau}\right]^{-1}$$

$$(^{210}\mathrm{Po})_G = \left[\frac{\lambda_{\mathrm{Po}}}{D_{\mathrm{Bi}}}\frac{\frac{\lambda_{\mathrm{Bi}}}{D_{\mathrm{Pb}}} \times \frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}\frac{1-f}{1-\alpha}+\frac{1}{\tau}}{\frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}}{D_{\mathrm{Pb}}}+\left(\alpha+\frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{Pb}}}\right)\frac{1}{\tau}}(A)_0 + \frac{1}{\tau}(A)_0}{\frac{\lambda_{\mathrm{Bi}}}{D_{\mathrm{Bi}}}+\left(\alpha+\frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{Bi}}}\right)\frac{1}{\tau}]} + \frac{1}{\tau}(A)_0\right] \times \left[\frac{\lambda_{\mathrm{Po}}}{D_{\mathrm{Po}}}+\left(\alpha+\frac{1-\alpha}{D_{\mathrm{Po}}}\right)\frac{1}{\tau}\right]^{-1}$$

2.3.6.2 Appendix 2

The system of equations describing the evolution in time of the activities in a decay chain is often referred to as Bateman equations. The solution of Bateman equations can be written using matrices (Moral & Pacheco 2003). This compact formalism is much more convenient to implement in a numeric code. Bateman equations solution is given by equation (2.40). Two matrices ($\boldsymbol{M}$ and its inverse matrix $\boldsymbol{M}^{-1}$) appear in the equation. These matrices are equal to :

$$\boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} \frac{(\lambda_{\mathrm{Pb}}-\lambda_{\mathrm{Rn}})(\lambda_{\mathrm{Rn}}-\lambda_{\mathrm{Bi}})(\lambda_{\mathrm{Rn}}-\lambda_{\mathrm{Po}})}{\lambda_{\mathrm{Pb}}\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{(\lambda_{\mathrm{Rn}}-\lambda_{\mathrm{Bi}})(\lambda_{\mathrm{Rn}}-\lambda_{\mathrm{Po}})}{\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}} & \frac{(\lambda_{\mathrm{Pb}}-\lambda_{\mathrm{Bi}})(\lambda_{\mathrm{Pb}}-\lambda_{\mathrm{Po}})}{\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}} & 0 & 0 \\ \frac{\lambda_{\mathrm{Po}}-\lambda_{\mathrm{Rn}}}{\lambda_{\mathrm{Po}}} & \frac{\lambda_{\mathrm{Po}}-\lambda_{\mathrm{Pb}}}{\lambda_{\mathrm{Po}}} & \frac{\lambda_{\mathrm{Po}}-\lambda_{\mathrm{Bi}}}{\lambda_{\mathrm{Po}}} & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.43}$$

$$\boldsymbol{M}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}}{(\lambda_{\mathrm{Pb}}-\lambda_{\mathrm{Rn}})(\lambda_{\mathrm{Rn}}-\lambda_{\mathrm{Bi}})(\lambda_{\mathrm{Rn}}-\lambda_{\mathrm{Po}})} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}}{(\lambda_{\mathrm{Rn}}-\lambda_{\mathrm{Pb}})(\lambda_{\mathrm{Pb}}-\lambda_{\mathrm{Bi}})(\lambda_{\mathrm{Pb}}-\lambda_{\mathrm{Po}})} & \frac{\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}}{(\lambda_{\mathrm{Pb}}-\lambda_{\mathrm{Bi}})(\lambda_{\mathrm{Pb}}-\lambda_{\mathrm{Po}})} & 0 & 0 \\ \frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}}{(\lambda_{\mathrm{Po}}-\lambda_{\mathrm{Bi}})(\lambda_{\mathrm{Bi}}-\lambda_{\mathrm{Pb}})(\lambda_{\mathrm{Bi}}-\lambda_{\mathrm{Rn}})} & \frac{\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}}{(\lambda_{\mathrm{Bi}}-\lambda_{\mathrm{Po}})(\lambda_{\mathrm{Bi}}-\lambda_{\mathrm{Pb}})} & \frac{\lambda_{\mathrm{Po}}}{\lambda_{\mathrm{Po}}-\lambda_{\mathrm{Bi}}} & 0 \\ \frac{\lambda_{\mathrm{Pb}}\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}}{(\lambda_{\mathrm{Bi}}-\lambda_{\mathrm{Po}})(\lambda_{\mathrm{Po}}-\lambda_{\mathrm{Pb}})(\lambda_{\mathrm{Po}}-\lambda_{\mathrm{Rn}})} & \frac{\lambda_{\mathrm{Bi}}\lambda_{\mathrm{Po}}}{(\lambda_{\mathrm{Po}}-\lambda_{\mathrm{Bi}})(\lambda_{\mathrm{Po}}-\lambda_{\mathrm{Pb}})} & \frac{\lambda_{\mathrm{Po}}}{\lambda_{\mathrm{Bi}}-\lambda_{\mathrm{Po}}} & 1 \end{pmatrix} \tag{2.44}$$

where λ_{Rn}, λ_{Pb}, λ_{Bi} and λ_{Po} are the radioactive decay constants of ^{222}Rn, ^{210}Pb, ^{210}Bi and ^{210}Po respectively [h].

h. Les expressions de $\boldsymbol{M}$ et $\boldsymbol{M^{-1}}$ données dans la version publiée de Terray *et al.* (2018) sont erronées et correspondent aux matrices qu'il faudrait employer pour résoudre les équations de décroissance en chaine dans le cas où l'on s'intéresse aux nombres d'atomes et non aux activités.

2.4 Connaissances sur le dégazage magmatique du radon : observations et modèles

Comme on vient de le voir à la lumière du modèle théorique précédent (Terray *et al.* 2018), le dégazage du radon joue probablement un rôle important dans la formation du déséquilibre ^{210}Pb- ^{210}Bi-^{210}Po. Si ce rôle commence à peine à être étudié, le comportement du radon lors du dégazage magmatique a fait quant à lui l'objet de quelques études depuis plusieurs dizaines d'années. Ces études, au demeurant assez rares, ont été initialement motivées par l'utilisation du radon comme traceur de l'intensité du dégazage magmatique, l'idée étant que sa concentration dans la phase liquide avant dégazage peut être déterminée grâce à l'activité de radium dans les laves. De plus, sa mesure est grandement facilitée par ses propriétés radioactives que ne possèdent pas les autres espèces volatiles. Très rarement mesuré dans les gaz magmatiques, le radon a été plus souvent mesuré dans les produits solides des éruptions. L'ampleur du dégazage du radon peut en effet être estimée à l'aune de la phase solide ou liquide résiduelle : à condition de connaître la concentration initiale d'un élément dans un magma, l'efficacité de dégazage peut-être évaluée aussi bien en analysant la fraction volatilisée ou en mesurant la fraction restant dans la phase liquide. Plus tardivement, des études expérimentales ont aussi été menées afin d'obtenir des contraintes sur le dégazage du radon en vue d'une meilleure interprétation du déséquilibre ^{226}Ra-^{210}Pb dans les laves.

Dans un premier temps, nous présentons les principales observations qui attestent du dégazage magmatique du radon et permettent de caractériser son ampleur. Ces observations, directes ou indirectes, sont à classer dans plusieurs catégories : mesure directe de ^{222}Rn dans les gaz magmatiques de haute température (2.4.1), mesure du radon résiduel dans les produits éruptifs (2.4.2), mise en évidence d'excès de descendants de vie courte de ^{222}Rn dans les panaches de gaz et de cendres (2.4.3), mesure du déséquilibre ^{226}Ra-^{210}Pb dans les laves (2.4.4) et résultat d'expériences de dégazage en laboratoire (2.4.5). Nous proposons dans un second temps une modélisation physique permettant d'expliquer les différentes contraintes observationnelles ou expérimentales sur le dégazage magmatique du radon.

2.4.1 Le radon dans les gaz magmatiques de haute température

Contrairement aux gaz fumerolliens ou aux gaz du sol, les gaz magmatiques de haute température sont beaucoup plus difficiles à échantillonner et les conditions favorables à une telle prouesse sont rarement réunies. Par conséquent, les mesures de radon dans ce type de gaz sont extrêmement rares et se résument aux mesures publiées par Björnsson (1968). Les prélèvements ont été effectués lors de l'éruption de Surtsey (Islande) entre 1964 et 1967, au niveau de l'évent actif ou de coulées de laves adjacentes à des températures de l'ordre de 1400 K (les conditions d'échantillonage ont été décrites par Sigvaldason & Elísson 1968). Les activités rapportées par Björnsson (1968) sont de l'ordre de 4400-6300 Bq m^{-3} au niveau de l'évent actif et de l'ordre de 1900-2600 Bq m^{-3} au niveau des coulées de lave (activités volumiques dans la fraction de gaz non-condensables et à pression atmosphérique). Ces mesures constituent une preuve directe de l'émission de ^{222}Rn par des gaz de nature magmatique. Les valeurs plus faibles relevées au niveau des coulées de lave peuvent s'interpréter comme le signe d'un dégazage résiduel, la majorité du gaz magmatique ayant été émis au niveau de l'évent actif.

La motivation de ces pionniers était de pouvoir déterminer le contenu en eau dissous dans le magma, c'est-à-dire la quantité de gaz susceptible d'être émis par une éruption (l'eau représentant dans le cas de Surtsey la majeure partie de la phase gazeuse d'après Sigvaldason & Elísson (1968) et les ré-analyses de Gerlach (1980)). À cette époque, la méthode fondée sur l'étude des inclusions vitreuses n'a pas encore été inventée et le radon apparait comme une solution intéressante pour étudier cette question. En effet, le contenu en radon dissous dans le magma avant éruption peut être estimé via l'activité de ^{226}Ra, mesurée dans les basaltes de Surtsey par les auteurs (0.24-0.37 dpm g^{-1}). Une valeur similaire a été rapportée par Sigmarsson (1996) pour un basalte de Surtsey datant de février 1965 (0.44 dpm g^{-1}). Bjornsson suppose en fait que la quantité de radon dégazé par unité de masse de magma primaire est égale à l'activité de ^{226}Ra. Par conséquent, le rapport ^{222}Rn/H_2O mesuré dans les gaz éruptifs de Surtsey permet d'estimer le contenu en eau dissous dans le magma. Ce faisant, Björnsson (1968) estime un contenu en eau de l'ordre de 0.7 wt.%. Cette estimation pionnière est remarquablement proche des valeurs rapportées récemment à partir de l'étude des inclusions vitreuses (1-1.2 wt % Schipper *et al.* 2016), ce qui semble valider l'intuition de départ. Malheureusement, cette étude a fait peu d'émules, probablement à cause de la difficulté à échantillonner des gaz de très haute température, et le dégazage magmatique du radon demeure très peu documenté.

2.4.2 Recroissance du radon dans les produits éruptifs

Contrairement aux mesures de Björnsson (1968) qui restent uniques dans la littérature et non reproduites, de nombreuses évidences indirectes du dégazage du radon ont été apportées par plusieurs équipes à partir de l'analyse des produits éruptifs solides (échantillons de laves, bombes). La première d'entre elles a été obtenue par Sato & Sato (1977). En mesurant immédiatement après son éruption et pendant plus d'un mois la radioactivité d'une ponce du volcan Sakurajima (Japon), les auteurs ont observé que l'activité de ^{222}Rn était initialement inférieure à l'activité de ^{226}Ra. En outre, ils ont observé la recroissance progressive de l'activité de ^{222}Rn jusqu'à atteindre l'équilibre radioactif. Cette recroissance étant compatible avec la demi-vie de ^{222}Rn, les auteurs ont proposé un modèle permettant de calculer, à partir de ce suivi, la fraction de ^{222}Rn dégazé de la ponce à la date de l'éruption. La valeur obtenue est de l'ordre de 60 %.

Cette méthode a également été appliquée à de nombreux autres volcans et d'autres types de produits éruptifs comme des échantillons de lave ou des dépots pyroclastiques (Sato 2003, et les références citées). De façon intéressante, la réitération de cette mesure sur d'autres ponces émises ultérieurement par le volcan Sakurajima ont donné des résultats contrastés, certaines ponces présentant un dégazage plus avancé voire total du radon. À l'inverse, certaines ponces recueillies sur le volcan Usu ne présentaient aucun déficit initial en radon (Sato *et al.* 1979). Il a été proposé que cette grande variabilité pourrait refléter la plus ou moins grande interconnexion de la porosité des ponces (Gauthier *et al.* 1999).

Dans les échantillons de lave recueillis à la suite d'éruptions effusives des volcans Miyake-jima et Izu-Oshima, cette même approche semble indiquer un dégazage total du radon. Cependant, l'interprétation de ces résultats est délicate dans la mesure où les échantillons n'ont pas été prélevés à l'état liquide immédiatement après leur éruption mais quelques jours après, alors qu'ils étaient déjà partiellement

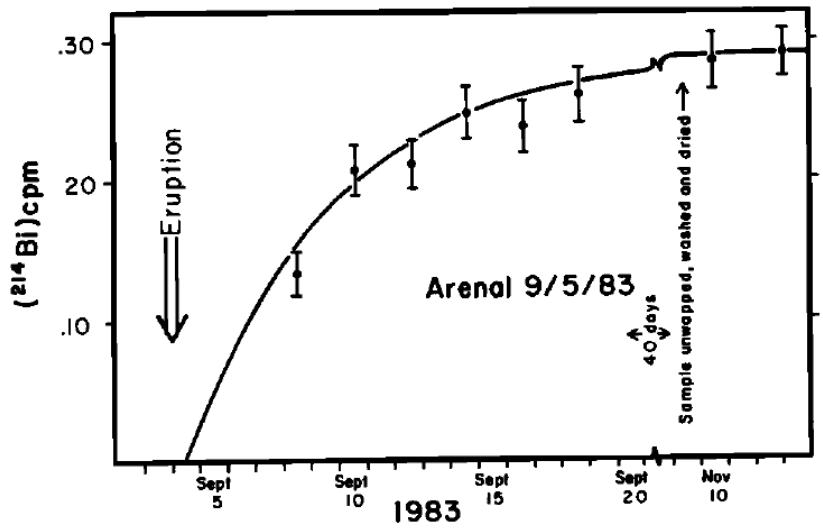


Figure 2.15 – Augmentation de l'activité de ^{222}Rn dans une lave du volcan Arenal après son éruption (figure extraite de Gill *et al.* 1985), mesurée via les émissions γ de ^{214}Pb. L'activité extrapolée à la date de l'éruption est proche de zéro, démontrant le dégazage complet de ^{222}Rn.

refroidis. Dans ce cas, il est possible que la lave ait continué à perdre du radon au cours de son refroidissement, ce qui conduirait à une surestimation du taux de dégazage du magma éruptif. Néanmoins, une étude similaire a été effectuée sur des échantillons de basaltes du volcan Kilauea prélevés moins de 30 minutes après leur éruption et a également indiqué un dégazage intégral du radon au moment de l'éruption (Gill *et al.* 1985). Sur le volcan Arenal, une lave (andésite basique) a aussi été analysée avec le même protocole (voir figure 2.15), ce qui a aussi permis de conclure a un dégazage total du radon (Gill *et al.* 1985). Bien que rares, les mesures de recroissance du radon dans les laves émises par des éruptions effusives voire très légèrement explosives (fontaine de lave du Kilauea) semblent converger vers la conclusion selon laquelle le radon est intégralement dégazé du magma lors de son éruption.

2.4.3 Les descendants de vie courte du radon dans les panaches de gaz et de cendres

À peu près au moment où apparaissent les premières études sur le dégazage du radon à partir des produits éruptifs solides, deux études s'intéressent à la présence de descendants de vie courte du radon dans des panaches de gaz magmatiques, c'est-à-dire des gaz magmatiques dilués dans l'atmosphère (Lambert *et al.* 1976; Polian & Lambert 1979). Dans le panache de l'Etna, Lambert *et al.* (1976) rapportent que les niveaux de ^{222}Rn dans le panache (0.6-2.6 Bq m^{-3}) sont du même ordre de grandeur que les niveaux mesurés dans l'atmosphère environnante, de sorte qu'il est difficile de mettre en évidence un enrichissement de ^{222}Rn propre aux gaz magmatiques. En revanche, un enrichissement du panache en ^{212}Pb l'ordre de 0.1-1 Bq m^{-3} est observé.

Les résultats obtenus sur le volcan Erebus en Antarctique (Polian & Lambert 1979) apportent des contraintes plus précises sur les émissions magmatiques des descendants de vie courte du radon dans

la mesure où les niveaux d'activité atmosphérique pour ces radionucléides y sont extrêmement faibles. En effet, aux hautes latitudes la surface du globe est principalement recouverte d'océans ou de glace qui émettent très peu de radon comparativement aux surfaces continentales. À titre d'exemple, les activités de ^{222}Rn mesurées en Terre Adélie par Lambert *et al.* (1970) évoluent dans l'intervalle 30-70 mBq m^{-3}. Dans ces conditions, les enrichissements du panache sont beaucoup plus simples à démontrer et à caractériser. Les activités de ^{218}Po (le premier descendant de ^{222}Rn) obtenues se situent dans la gamme 6.3-21.7 Bq m^{-3}, similaire à celle obtenue pour les activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi (6.0-30.3 Bq m^{-3}). Pour ce qui est des descendants de ^{220}Rn, les activités de ^{216}Po (0.4-1.5 Bq m^{-3}) sont nettement plus faibles que les activités de ^{212}Pb (6.8-15.8 Bq m^{-3}). Dans tous les cas, ces niveaux d'activités sont largement supérieurs aux niveaux de l'atmosphère environnante et sont attribuables au dégazage volcanique. Cette étude confirme donc les résultats de Björnsson (1968) et constitue une preuve supplémentaire de l'émission en surface de ^{222}Rn et ^{220}Rn dans les gaz magmatiques.

Suite à l'éruption du Mont St-Hélène en mai 1980, plusieurs études ont été consacrées à la radioactivité du panache produit par cet évènement majeur (Fruchter *et al.* 1980; Leifer *et al.* 1981; Kuroda *et al.* 1984; Nevissi 1984). L'analyse des échantillons de cendres collectés environ trois heures après l'explosion du 18 mai 1980 a montré un très fort enrichissement en descendants de vie courte de ^{222}Rn (^{214}Pb et ^{214}Bi) avec des activités massiques de l'ordre de 7.8-10.1 kBq kg^{-1}, très largement supérieures aux activités à l'équilibre dans le magma du Mont St-Hélène (16-21 Bq kg^{-1}). Un tel enrichissement a également été noté dans les cendres émises par le volcan El Chichon en mars 1982 (De la Cruz-Reyna *et al.* 1985) avec des activités massiques de 22.2 kBq kg^{-1} et 58.6 kBq kg^{-1} pour ^{214}Pb et ^{214}Bi, à comparer à une activité à l'équilibre de 40 Bq kg^{-1}. Ces enrichissements d'un facteur 1000 suggèrent donc une affinité très forte de ^{222}Rn pour la phase gazeuse des magmas.

2.4.4 Déséquilibre ^{226}Ra-^{210}Pb dans les laves

L'étude du déséquilibre ^{226}Ra-^{210}Pb dans les laves apporte également des éléments en faveur d'un fort dégazage du radon. Ce déséquilibre est très souvent inférieur à 1, ce qui correspond à un appauvrissement du magma en ^{210}Pb par rapport à son activité attendue compte tenu de la désintégration de ^{226}Ra. Un des mécanismes habituellement invoqué pour expliquer le déficit de ^{210}Pb dans les laves est le fort dégazage de ^{222}Rn : contrairement au plomb qui est peu volatil et reste majoritairement dans la phase liquide, le radon migre largement dans la phase gazeuse dès la formation de bulles, ce qui interrompt la chaine de désintégration et génère un déséquilibre entre ^{226}Ra et ^{210}Pb. A perte de radon égale, le déséquilibre ^{210}Pb/^{226}Ra augmente avec le temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage (Gauthier & Condomines 1999), ce qui permet de déduire ce temps à partir du rapport ^{210}Pb/^{226}Ra mesuré dans les laves. Ce modèle suggère donc de façon indirecte non seulement l'existence d'un fort dégazage du radon mais aussi la séparation rapide de la phase gazeuse, sans quoi le ^{210}Pb formé dans les bulles par désintégration de ^{222}Rn pourrait réintégrer la phase liquide, ce qui limiterait la formation d'un déséquilibre en faveur de ^{226}Ra.

De plus, le comportement inverse, c'est-à-dire un excès de ^{210}Pb par rapport au ^{226}Ra dans les laves, est aussi souvent observé (voir par exemple la revue de Berlo & Turner 2010). Dans ce cas, le fractionnement de ^{210}Pb par perte de ^{222}Rn ne peut clairement pas expliquer de déséquilibre ^{210}Pb/^{226}Ra

supérieur à 1. Cependant, il a été proposé que la percolation d'une phase gazeuse riche en radon à travers un magma pourrait générer les excès de ^{210}Pb observés dans de nombreux échantillons naturels (Condomines *et al.* 2010). Ce modèle constitue donc un second argument indirect en faveur du dégazage du radon.

2.4.5 Expériences de dégazage du radon

Quelques études de pétrologie expérimentale se sont également intéressées au dégazage du radon. Sato *et al.* (1980) ont rapporté des expériences de dégazage à pression atmosphérique et jusqu'à 1300 °C, à partir de poudres de composition basaltique. Le déséquilibre ^{226}Ra-^{222}Rn des échantillons a ensuite été mesuré quelques dizaines d'heures plus tard par spectrométrie γ, la recroissance de la valeur du déséquilibre permettant de déterminer la fraction de ^{222}Rn perdu par l'échantillon à l'issue de l'expérience. Il s'agit d'une méthode similaire à celle introduite par Sato & Sato (1977) sur des échantillons naturels. De façon surprenante au premier abord, les fractions de ^{222}Rn dégazées obtenues expérimentalement s'avèrent beaucoup plus faibles que celles mesurées sur des échantillons naturels (20 % à 1050 °C et 60 % à 1300 °C, en comparaison aux valeurs de l'ordre de 100 % obtenues sur échantillons naturels, cf. sous-section 2.4.2). Les auteurs suggèrent que leurs expériences puissent ne pas reproduire la totalité des phénomènes de dégazage intervenant dans un système volcanique, ce qui expliquerait l'écart de leurs résultats aux mesures effectuées sur échantillons naturels. Ils proposent l'hypothèse selon laquelle le chauffage de poudre reproduit uniquement le dégazage de ^{222}Rn par diffusion des atomes de radon, mais s'avère incapable de recréer le dégazage lié à l'interaction du radon avec les phases volatiles majeures (H_2O, CO_2), phénomène qui pourrait donc être le principal responsable du dégazage magmatique total de ^{222}Rn.

Presque vingt ans plus tard, Gauthier *et al.* (1999) ont conduit des expériences de diffusion du radon dans un magma andésitique anhydre (pression atmosphérique, 1300-1500 °C). Contrairement à l'étude de Sato *et al.* (1980), les auteurs ont effectué un suivi beaucoup plus fin de la recroissance de ^{222}Rn après l'expérience et ont également adopté une modélisation mathématique permettant de déterminer le coefficient de diffusion du ^{222}Rn à partir de la fraction de radon dégazé. En comparant les résultats obtenus à différentes températures, les auteurs ont pu déterminer les coefficients de la loi d'Arrhénius décrivant la diffusion du radon dans le fondant utilisé :

$$D_{\mathrm{Rn}} = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{2.45}$$

où D_0 vaut 4×10^3 m^2 s^{-1} et où l'énergie d'activation (E_a) vaut 473 kJ mol^{-1} (Gauthier *et al.* 2000b), avec R la constante des gaz parfaits et T la température en K. Ce résultat a aussi été comparé aux lois de diffusion d'autres gaz nobles disponibles dans la littérature (Ar, Kr, Xe), ce qui a permis de mettre en évidence que le radon s'inscrit dans la tendance d'évolution de la diffusion en fonction du rayon atomique établie sur les gaz nobles stables (énergie d'activation d'autant plus importante que le numéro atomique est grand, mais diffusion d'autant plus faible dans le domaine des basses températures, existence d'une zone de température dite de compensation où tous les coefficients de diffusion se valent). Ce résultat fort suggère que les propriétés radioactives du radon n'affectent pas sa diffusion atomique et que celui-ci se comporte de ce point de vue de façon tout à fait similaire aux autres gaz nobles. Enfin, les

valeurs de diffusion obtenues par les auteurs confirment l'hypothèse de Sato *et al.* (1980) selon laquelle la diffusion seule ne peut expliquer la perte totale du radon au cours du dégazage. En effet, la diffusion peut uniquement expliquer un appauvrissement en radon supérieur à 75 % sur une épaisseur allant de quelques mm à quelques cm (Gauthier *et al.* 1999). Ces quelques mm correspondent à la longueur caractéristique de diffusion qui apparait dans les équations de diffusion d'un traceur radioactif :

$$d = \sqrt{\frac{D}{\lambda}} \tag{2.46}$$

Pour un coefficient de diffusion de 6.8×10^{-14} m^2 s^{-1} (donné par l'équation 2.45 pour une température magmatique classique de 1200 °C), la longueur de diffusion d est de 0.18 mm. La longueur de diffusion de ^{220}Rn est quant à elle de 2 µm du fait de sa demi-vie nettement plus faible, ce qui rend les conclusions de Gauthier *et al.* (1999) encore plus valables pour cet isotope. Les atomes de radon étant trop peu nombreux pour former une bulle de composition pure (voir ci-dessous), il en résulte que la mobilité du radon dans un magma en cours de dégazage résulte nécessairement d'autres mécanismes impliquant une interaction avec une phase gazeuse porteuse (H_2O, CO_2).

2.4.6 Quelques considérations physiques sur le dégazage du radon

La diffusion des atomes de radon dans un liquide silicaté ne peut à elle seule expliquer l'étendue de la perte en radon mesurée sur les produits éruptifs ou déduite des déséquilibres ^{226}Ra-^{210}Pb et l'intervention d'une phase gazeuse porteuse semble donc nécessaire pour expliquer le dégazage magmatique du radon (Gauthier *et al.* 1999). Le comportement du radon dans les magmas ayant été très peu étudié du point de vue théorique, les modalités physiques du couplage entre les atomes de radon et la phase gazeuse du magma restent intégralement à définir. En particulier, comment et avec quelle efficacité les atomes de radon (présents à l'état d'ultra-traces dans le magma) peuvent-ils rejoindre la phase gazeuse et ainsi être extraits du liquide ? Ce questionnement, relativement classique et transposable à tous les éléments traces, se heurte cependant à une difficulté supplémentaire liée à la nature radioactive et radiogénique du radon. En effet, si divers mécanismes d'échange liquide-gaz opèrent successivement dans le temps, la signature des mécanismes initiaux peut être effacée au profit de celle des mécanismes tardifs. La notion d'échelle de temps semble donc cruciale pour comprendre le dégazage du radon et le qualificatif de processus lent doit être apprécié au regard de la demi-vie de ^{222}Rn : est lent tout processus dont le temps caractéristique n'est pas négligeable devant la demi-vie du radionucléide (3.8 jours). Grâce notamment aux contraintes apportées par l'étude des déséquilibres radioactifs (cf. section précédente de ce manuscrit), il est largement acquis que les processus de dégazage magmatique ont des temps caractéristiques tout à fait comparables (temps de transfert des gaz) voire largement supérieurs (temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage) à la demi-vie de ^{222}Rn. Par conséquent, le dégazage magmatique du radon est très probablement affecté par des effets temporels majeurs.

2.4.6.1 Solubilité du radon dans les magmas

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la solubilité du radon dans les magmas d'un point de vue purement thermodynamique. La solubilité thermodynamique représente la capacité d'un

soluté (ici l'atome de radon) à se dissoudre dans un solvant (par exemple le gaz magmatique ou le liquide silicaté). La comparaison des solubilités du radon dans la phase gazeuse et dans la phase liquide du magma permet donc d'avoir une première estimation de l'efficacité de son dégazage. En tant que grandeur thermodynamique, la solubilité dépend notamment des conditions de pression et de température ainsi que de la composition chimique du solvant et résulte de la prise en compte statistique des interactions se produisant à l'échelle atomique entre les molécules de soluté et de solvant. À ce titre, l'information fournie par la thermodynamique à l'équilibre ne tient pas compte de l'effet de la radioactivité ou de la diffusion, et représente uniquement la répartition entre les différentes phases magmatiques que l'on attend à partir de la seule nature chimique de l'élément radon.

La solubilité du radon dans les liquides silicatés a été très peu étudiée. Gauthier *et al.* (1999) ont montré qu'il était possible d'estimer la solubilité du radon dans un liquide silicaté en extrapolant les résultats obtenus pour les gaz nobles stables (He, Ne, Ar et Xe, notamment). Ce faisant, ils ont pu obtenir une valeur de la constante de Henry du radon dans le cas d'un liquide andésitique à pression standard et à 1500 °C (valeur de l'ordre de 3.4×10^{-14} mol g^{-1} Pa^{-1}) et calculer la pression partielle de radon attendue dans une phase gazeuse pure à l'équilibre avec le liquide. La valeur obtenue, de l'ordre de 7.9×10^{-5} Pa dans le cas de l'échantillon andésitique étudié, est inférieure de dix ordres de grandeur à la pression atmosphérique, ce qui démontre qu'une bulle de radon pur n'a pas la possibilité de se former dans un magma. Ce constat, que l'on pourrait étendre à d'autres compositions naturelles, renforce l'importance de considérer le rôle joué par une phase gazeuse porteuse.

Afin d'appréhender le partage du radon entre une phase de liquide silicaté et une phase gazeuse à l'équilibre, la littérature consacrée aux gaz nobles stables peut de nouveau être mise à profit. Le partage d'un gaz noble entre une phase gazeuse et une phase liquide peut être décrit à partir des équations suivantes (e.g., Aubry *et al.* 2013; Jambon *et al.* 1986) :

$$N_l = \frac{N_0 \left(\frac{\gamma_l}{\gamma_g}\right)(1-\phi)}{\phi + \left(\frac{\gamma_l}{\gamma_g}\right)(1-\phi)} \tag{2.47}$$

$$N_g = \frac{N_0 \phi}{\phi + \left(\frac{\gamma_l}{\gamma_g}\right)(1-\phi)} \tag{2.48}$$

où $N_{l,g,0}$ désigne le nombre d'atomes du gaz noble dans la phase liquide (indice l), gazeuse (indice g) ou dans le magma avant vésiculation (indice 0), ϕ la vésicularité du magma (la fraction du volume total occupée par des vésicules de gaz) et γ le paramètre de solubilité pour chacune des phases (indices l, g, ou 0, respectivement). Ces deux équations résultent uniquement de l'égalité des potentiels chimiques du soluté dans la phase liquide et dans la phase gazeuse, et de l'écriture d'un bilan. γ s'exprime de la façon suivante :

$$\gamma = e^{-\mu^{ex}/k_B T} \tag{2.49}$$

où μ^{ex} désigne l'excès de potentiel chimique du soluté dans la phase en question à l'équilibre, k_B la constante de Boltzman et T la température. Il s'agit donc d'un paramètre sans dimension compris en 0 et 1 qui augmente lorsque la phase se rapproche d'un comportement de gaz idéal ou de solution idéale. Plus la valeur de γ est faible, plus l'excès de potentiel chimique est important, et plus l'échange d'atomes

de gaz noble entraine une variation importante de l'énergie thermodynamique de la phase (pour une définition thermodynamique plus complète de γ, se rapporter aux travaux de Aubry *et al.* 2013).

À partir des équations 2.47 et 2.48, on peut alors déterminer le coefficient de partage entre les deux phases :

$$D_{g/l} = \frac{N_g}{N_l} \tag{2.50}$$

$$= \frac{\gamma_g \phi}{\gamma_l (1-\phi)} \tag{2.51}$$

et la fraction de radon dégazé f :

$$f = \frac{N_g}{N_0} \tag{2.52}$$

$$= \frac{\phi}{\phi + \left(\frac{\gamma_l}{\gamma_g}\right)(1-\phi)} \tag{2.53}$$

Du point de vue thermodynamique, le coefficient de partage gaz/liquide et la fraction dégazée du radon dépendent donc uniquement du paramètre de solubilité du gaz noble dans chacune des deux phases et de la vésicularité. Dans le domaine des basses pressions (< 1 MPa, où la phase gazeuse peut être considérée comme idéale et où la loi de Henry s'applique), les expressions de γ s'expriment simplement de la façon suivante (Aubry *et al.* 2013) :

$$\gamma_g = 1 \tag{2.54}$$

$$\gamma_l = \rho_l k_B T S \tag{2.55}$$

avec S la constante de Henry du gaz noble aux conditions considérées et ρ_l la densité numérique de la phase liquide.

À des pressions plus élevées, ces approximations ne sont a priori plus valables. Afin d'estimer les paramètre de solubilité γ_l et γ_g du radon dans le cas d'un magma basaltique, nous avons extrapolé les valeurs que Aubry *et al.* (2013) ont obtenues par simulation numérique de dynamique moléculaire. Les paramètres calculés dans cette étude concernent un magma basaltique de type MORB à 1600 °C et à différentes pressions. Nous avons sélectionné les résultats obtenus aux pressions de 10^5 Pa (pression atmosphérique) et 1 GPa (≈ 30 km) car ces deux pressions correspondent grossièrement aux profondeurs minimales et maximales des réservoirs alimentant le dégazage magmatique des volcans. La figure 2.16 représente les valeurs du paramètre de solubilité fournies par Aubry *et al.* (2013) en fonction du rayon de Van der Waals des gaz nobles (Vogt & Alvarez 2014). Ces points définissent des lois exponentielles robustes à partir desquelles on peut extrapoler les valeurs des paramètres pour le radon.

Les valeurs du paramètre de solubilité dans la phase liquide silicatée (γ_l) peuvent être exprimées sous la forme d'une constante de Henry à l'aide de l'équation 2.55 [i]. La constante obtenue pour le radon à la pression atmosphérique (4.0×10^{-15} mol g^{-1} Pa^{-1}) est inférieure d'environ un ordre de grandeur à la valeur déterminée par Gauthier *et al.* (1999) (3.4×10^{-14} mol g^{-1} Pa^{-1}) dans des conditions proches (à pression atmosphérique et à 1500 °C). Cette différence d'un ordre de grandeur apparait tout à fait

i. Pour ce faire nous considérons une densité numérique de basalte (MORB) de $\rho_l = 4.6 \times 10^4$ mol m^{-3}, correspondant à une densité massique de 2.7 (e.g. Sparks *et al.* 1980) et à une masse molaire de 55 g mol^{-1}.

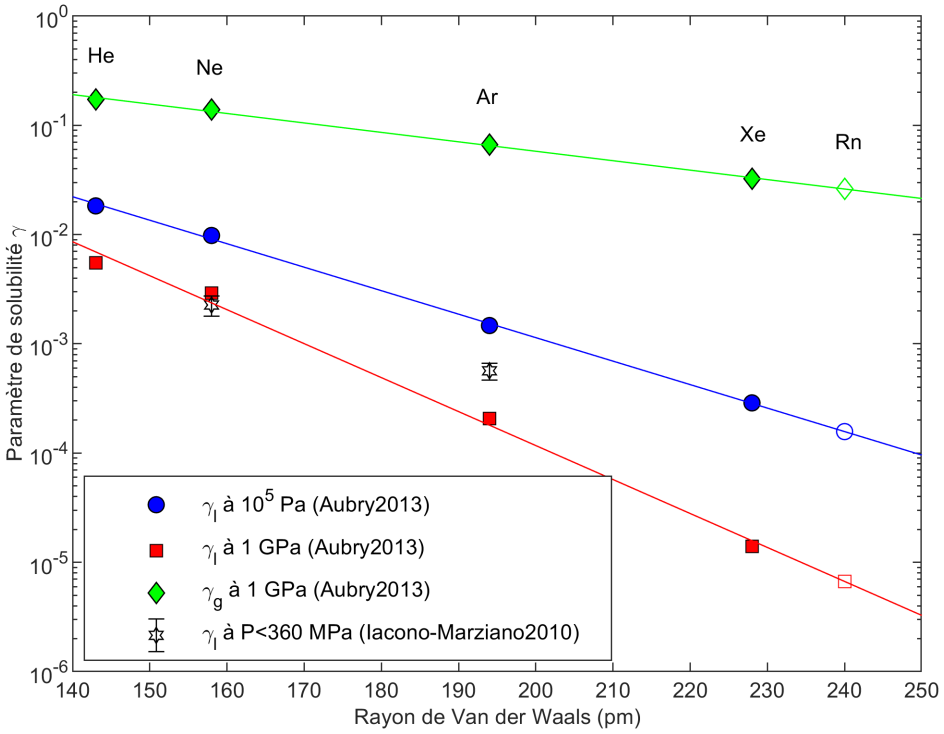


Figure 2.16 – Paramètres de solubilité des gaz nobles He, Ne, Ar et Xe tels que rapportés par Aubry *et al.* (2013). Ces valeurs ont été obtenues par une simulation numérique de dynamique moléculaire appliquée au partage des gaz nobles entre un liquide silicaté basaltique (de composition MORB) et une phase gazeuse composée de CO_2 (à 1600 °C). Nous rapportons uniquement les valeurs des paramètres de solubilité des gaz nobles dans la phase liquide à 10^5 Pa (pression atmosphérique), la phase liquide à 1 GPa et la phase gazeuse à 1 GPa. Les valeurs obtenues pour la phase gazeuse à 10^5 Pa sont égales à 1, conformément à l'hypothèse de comportement idéal du CO_2 à basse pression. Les paramètres de solubilité γ_l déduits d'expériences effectuées à partir de basaltes alcalins de l'Etna ($P < 360$ MPa, $T = 1200$ °C, Iacono-Marziano *et al.* 2010) sont également indiqués.

compatible avec l'écart des constantes de Henry du Xe entre des compositions basaltiques et andésitiques, telles que rapportées par Lux (1987). L'approche fondée sur l'extrapolation des paramètres γ rapportés par Aubry *et al.* (2013) semble donc fournir une estimation plausible de la solubilité du radon dans les liquides silicatés basaltiques à basse pression.

Cependant, la composition considérée par Aubry *et al.* (2013) est particulière du contexte de ride océanique et n'est donc pas forcément représentative du volcanisme basaltique en général. Par exemple, la composition des basaltes etnéens est nettement plus alcaline que celle des basaltes de type MORB. De plus, la température fixée dans les simulations de Aubry *et al.* (2013) ($T \approx 1200$ °C) est assez supérieure à la température des magmas basaltiques dans les réservoirs volcaniques superficiels ($T \approx 1100 - 1200$ °C). Afin de déterminer si ces paramètres (composition, température) peuvent induire des variations significatives du paramètre de solubilité γ_l, les valeurs calculées par Aubry *et al.* (2013)

peuvent être comparées aux solubilités obtenues dans des conditions différentes. Iacono-Marziano *et al.* (2010) ont mesuré expérimentalement la solubilité des gaz nobles Ne et Ar dans des basaltes alcalins de l'Etna à 1200 °C et à des pressions allant jusqu'à 360 MPa. Ils ont également montré que la solubilité des gaz nobles est bien décrite par une loi de Henry dans cette gamme de pression. Par conséquent, leurs résultats peuvent être convertis en paramètres de solubilité γ_l en appliquant l'équation 2.55. Les paramètres ainsi obtenus (reportés dans la figure 2.16) sont compatibles avec les paramètres calculés par Aubry *et al.* (2013) dans la gamme de pression 10^5 Pa-1 GPa. Ce résultat suggère donc que les valeurs rapportées par Aubry *et al.* (2013) fournissent un encadrement correct de la solubilité des gaz nobles dans les basaltes de l'Etna entre la pression atmosphérique et au moins 360 MPa.

Les travaux de Aubry *et al.* (2013) démontrent également qu'à 1 GPa le partage des gaz nobles entre la phase liquide et la phase gazeuse du magma n'est pas uniquement contrôlé par la solubilité dans la phase liquide. Comme on peut le voir sur la figure 2.16, le paramètre de solubilité γ_g à 1 GPa est inférieur à 1 pour tous les gaz nobles. Cela s'explique par le fait qu'à cette pression la phase gazeuse est plus proche d'un état supercritique que d'un gaz idéal, en conséquence de quoi l'incorporation d'atomes de gaz noble devient plus difficile. Cet effet doit donc être considéré afin de ne pas sur-estimer le coefficient de partage liquide-gaz et la fraction dégazée. Les paramètres de solubilité dans la phase gazeuse calculés par Aubry *et al.* (2013) peuvent être utilisés en première approximation pour estimer cet effet dans le cas d'un système volcanique basaltique comme l'Etna. En effet, même si l'étude en question est restreinte au cas d'une phase de CO_2 pur et ignore les autres espèces volatiles (H_2O, SO_2), ces dernières ne deviennent prépondérante dans la phase gazeuse qu'à moins de 50 MPa (Aiuppa *et al.* 2007; Moretti *et al.* 2003), pressions auxquelles la baisse de solubilité dans le phase gazeuse commence à devenir négligeable.

À partir des valeurs des paramètres de solubilité γ_l et γ_g extrapolés pour le radon (voir figure 2.16), il est donc possible de calculer le coefficient de partage liquide-gaz et la fraction dégazée grâce aux équations 2.51 et 2.53. Ces deux grandeurs sont représentées sur la figure 2.17 en fonction de la vésicularité du magma. Les courbes obtenues démontrent que le radon est très volatil du point de vue de la thermodynamique, avec une fraction dégazée supérieure à 97 % dès l'apparition d'une phase gazeuse ($\phi = 1$ %). Cette estimation est tout à fait compatible avec les contraintes expérimentales sur f qui indiquent généralement un dégazage total du radon (voir précédemment, en 2.4.2 et 2.4.5). Comme attendu, le dégazage du radon est moins efficace à 1 GPa qu'à 10^5 Pa mais cette différence est au plus de $\Delta f = 1$ % (pour $\phi > 1$ %). Par conséquent, l'approche que nous avons établie s'avère très contraignante car les deux cas extrêmes envisagés ($P = 10^5$ Pa et $P = 1$ GPa) encadrent probablement la majeure partie des réservoirs de dégazage magmatique.

2.4.6.2 Dégazage hors équilibre

L'analogie entre les gaz nobles stables et le radon permet de déterminer le partage de ce dernier entre la phase liquide et la phase gazeuse d'un magma à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre correspond à la configuration minimisant l'énergie d'un système comportant un nombre N d'atomes de radon à un instant t et décrit donc la répartition vers laquelle le radon devrait tendre s'il se comportait comme un élément stable. Cependant, sa décroissance dans la phase gazeuse et sa production dans la

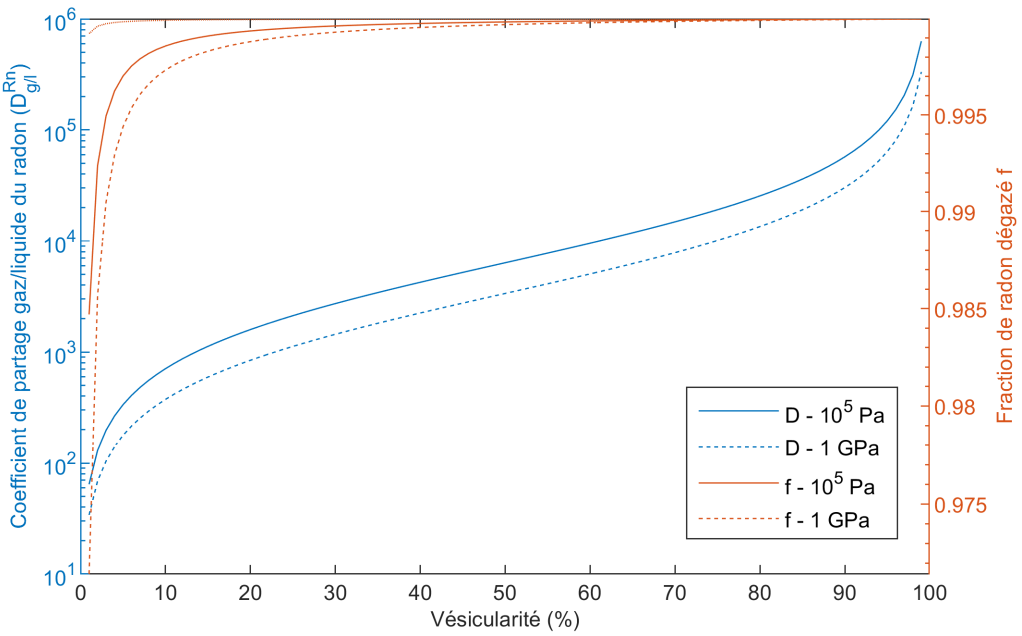


Figure 2.17 – Coefficient de partage liquid-gaz et fraction de radon dégazé calculés à partir du modèle thermodynamique de Aubry *et al.* (2013). La plus faible valeur de vésicularité représentée est de 1 % et la plus élevée de 99 %.

phase liquide par désintégration de radium (non volatil) déplacent nécessairement le système hors de l'équilibre thermodynamique. En effet, la disparition des atomes de radon d'un côté et leur régénération de l'autre entraine un flux de compensation dirigé de la phase liquide vers la phase gazeuse. Ce flux est régi par la compétition entre la création permanente d'un gradient de concentration de radon (dû à la radioactivité) et la diffusion de la matière (décrite par la loi de Fick) qui tend à homogénéiser le système. Du fait de la demi-vie de ^{222}Rn, un état stationnaire est atteint en une trentaine de jours. Par la suite nous appelons cet état «état stationnaire hors équilibre », par opposition à l'équilibre thermodynamique[j].

Cette durée d'une trentaine de jours n'est a priori ni très supérieure ni très inférieure aux échelles de temps des processus de dégazage magmatique. Par conséquent, le partage effectif du radon entre la phase gazeuse et la phase liquide d'un magma dépend probablement du temps de résidence des bulles dans le réservoir de dégazage. Dans le cas où les bulles sont séparées très rapidement de la phase liquide après leur formation (en quelques heures), il est probable que le comportement du radon soit bien décrit par l'équilibre thermodynamique présenté précédemment (voir la discussion à propos de la cinétique de transfert des gaz nobles lors de la formation de bulles donnée par Aubry *et al.* 2013). À l'inverse, si les bulles de gaz séjournent plus de trente jours dans le magma, le partage du radon entre les phases tend vers l'état stationnaire hors équilibre. Lorsque le temps de résidence des bulles est intermédiaire (quelques jours), le dégazage du radon est vraisemblablement décrit par un état transitoire

j. Les notions d'équilibre ou d'état hors équilibre concernent ici le partage du radon entre la phase gazeuse et la phase liquide du magma et ne doivent pas être confondues avec les notions de dégazage à l'équilibre ou en déséquilibre qui elles s'appliquent aux espèces majeures.

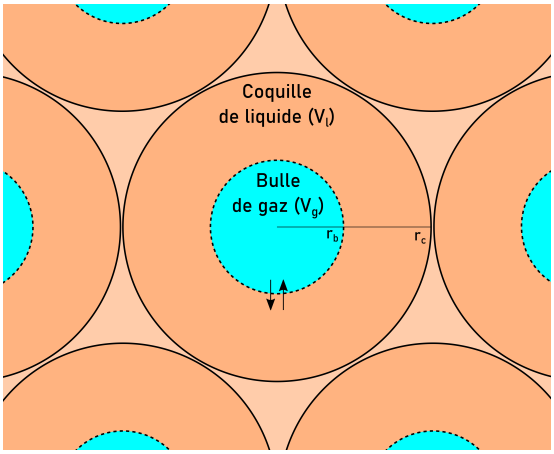


Figure 2.18 – Cellule de dégazage constituée d'une bulle de gaz entourée d'une coquille de liquide. La coquille correspond à la sphère de liquide échangeant avec la bulle. Un magma en cours de dégazage peut être considéré comme un ensemble de cellules de dégazage. Par simplification, on ne considère pas d'échange entre cellules et on raisonne sur une seule d'entre elles.

entre l'équilibre thermodynamique initial et l'état stationnaire hors équilibre.

Ces deux régimes extrêmes peuvent respectivement être interprétés comme des régimes de dégazage en système ouvert et en système fermé. Dans un système totalement ouvert, la phase gazeuse est continuellement émise en surface et renouvelée en profondeur par le dégazage de magma frais riche en volatils. Par conséquent, une bulle de gaz ne reste pas au contact de la phase liquide dont elle a été extraite et l'équilibre thermodynamique caractérise le dégazage du radon. Dans un système totalement fermé, le découplage de la phase gazeuse et de la liquide n'existe plus et l'équilibre stationnaire hors équilibre décrit la répartition du radon entre les bulles et le liquide.

Afin de pouvoir quantifier l'ampleur du dégazage du radon à l'état stationnaire hors équilibre (système fermé), nous avons utilisé le modèle de la cellule de dégazage (également utilisé par Paonita & Martelli 2006) constitué d'une bulle de gaz sphérique entourée d'une coquille sphérique de liquide fondu (voir figure 2.18). Cette représentation présente plusieurs avantages :

- les calculs peuvent être menés avec une seule coordonnée (distance radiale r) à condition de supposer que le problème présente une symétrie sphérique.
- contrairement à un modèle de bulle sphérique isolée dans un espace infini de liquide, le modèle de la cellule de dégazage permet de tenir compte du fait qu'un magma en cours de dégazage n'est pas constitué que d'une seule bulle mais bien d'un grand nombre de bulles. Ainsi, la cellule représente la sphère d'influence de liquide autour de chaque bulle de gaz.
- le modèle de la cellule permet de faire les calculs pour n'importe quelle taille de bulle et n'importe quelle vésicularité de magma. Pour ce faire, on fixe le rayon de bulle à la valeur souhaitée et on détermine le rayon de la cellule à partir de la vésicularité ϕ que l'on souhaite imposer :

$$r_c = \phi^{-1/3} r_b \tag{2.56}$$

2.4.6.3 Diffusion du radon vers une bulle sphérique isolée

Afin d'évaluer l'ampleur du dégazage du radon à l'état stationnaire hors équilibre, nous avons calculé le profil de diffusion du radon au sein de la coquille de liquide d'une cellule de dégazage. En comparant l'activité totale de ^{222}Rn dans la coquille à l'activité de ^{226}Ra dans la cellule, il est alors possible de déterminer la fraction de radon dégazé f (Gauthier & Condomines 1999).

En considérant que le problème est symétrique par rotation, l'évolution de l'activité volumique de ^{222}Rn dans le liquide est décrite par l'équation aux dérivées partielles suivante (en coordonnées sphériques) :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(Dr^2\frac{\partial x}{\partial r}\right) - \lambda x + \lambda x_{\mathrm{Ra}} \tag{2.57}$$

où les trois termes du membre de droite correspondent successivement au laplacien de la diffusion, à la disparition de ^{222}Rn par désintégration et à la production par décroissance de ^{226}Ra. x et x_{Ra} désignent respectivement l'activité volumique de ^{222}Rn et de ^{226}Ra dans le liquide, D désigne le coefficient de diffusion du radon dans le liquide silicaté, et λ la constante de décroissance de ^{222}Rn. À l'état stationnaire, le profil de diffusion est donc régi par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(Dr^2\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}r}\right) - \lambda x + \lambda x_{\mathrm{Ra}} = 0 \tag{2.58}$$

Pour le domaine de définition $[r_b, r_c]$ qui ne contient pas zéro, on peut montrer que la solution générale de l'équation 2.58 s'écrit :

$$x(r) = x_{\mathrm{Ra}} + \frac{1}{r}\left(K_1\cosh\left(\sqrt{\frac{\lambda}{D}}r\right) + K_2\sinh\left(\sqrt{\frac{\lambda}{D}}r\right)\right) \tag{2.59}$$

Les constantes K_1 et K_2 s'obtiennent alors grâce aux conditions aux limites du problème. La première condition aux limites correspond au fait que la cellule de dégazage n'échange pas avec l'extérieur, ou pour être plus précis que les échanges sont équilibrés (le flux sortant vers l'extérieur est compensé par le flux entrant). En d'autres termes, cette condition aux limites traduit le fait que la sphère d'influence d'une bulle ne peut s'étendre indéfiniment à cause de la présence d'autres bulles dans son voisinage. Mathématiquement, cette condition au limite s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}r}(r_c) = 0 \tag{2.60}$$

La seconde condition aux limites résulte du dégazage en système fermé. Dans ce cas, la bulle n'échange pas avec l'extérieur et la somme de l'activité de ^{222}Rn dans la bulle et dans la coquille est donc égale à l'activité de ^{226}Ra de la cellule. En considérant que le radium n'est pas volatil (Lambert *et al.* 1985) et que sa concentration reste homogène dans la coquille, on peut écrire la loi de conservation suivante :

$$x_g V_g + \int_{r=r_b}^{r_c} x(r)\mathrm{d}V = x_{\mathrm{Ra}}(V_c - V_b) \tag{2.61}$$

où le premier terme du membre de gauche correspond à l'activité de radon dans la bulle et le second terme à l'activité de radon dans la coquille. Le second membre correspond à l'activité de radium dans la cellule. V_c désigne le volume de la cellule ($V_c = 4\pi r_c^3/3$) et V_b le volume de la bulle ($V_b = 4\pi r_b^3/3$).

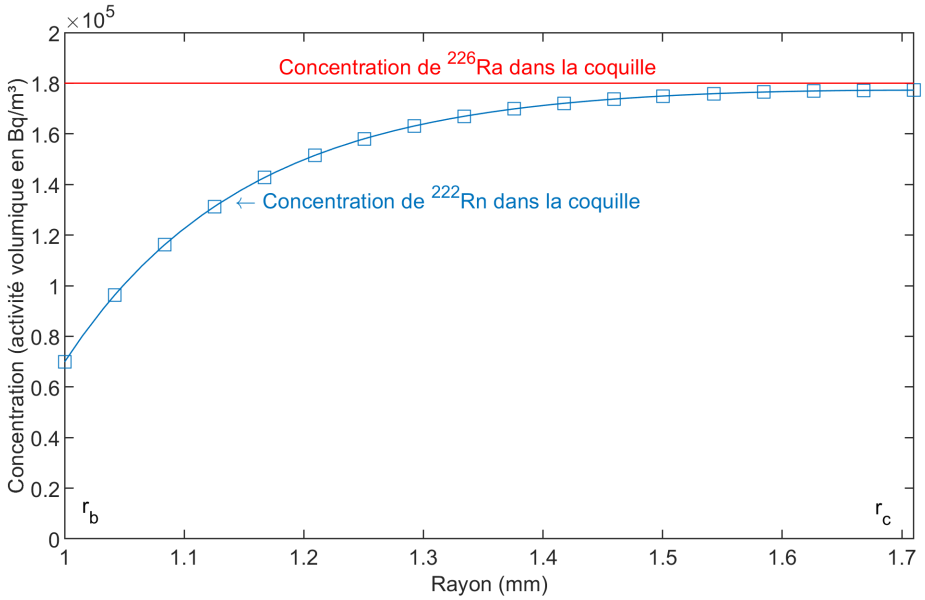


Figure 2.19 – Profil de concentration du radon (^{222}Rn) au sein de la coquille liquide d'une cellule de dégazage, correspondant à une bulle de rayon 1 mm et à une vésicularité de 20 % (cellule de rayon 1.71 mm). Les profils ont été calculés avec une concentration en ^{226}Ra dans le liquide de 180 kBq m^{-3} (équivalente à une activité massique de 70 Bq kg^{-1} ou 4 dpm/g, valeur typique pour un basalte etnéen d'après Condomines *et al.* (1995), à la densité de 2700 kg m^{-3}).

En considérant que la concentration de radon dans la bulle est homogène, et par continuité des activités volumiques, on peut contraindre l'activité volumique de radon dans la coquille au voisinage de la bulle :

$$x(r_b) = x_g \tag{2.62}$$

d'où l'expression finale de la condition aux limites en injectant l'équation 2.62 dans l'équation 2.61 :

$$x(r_b)V_g + \int_{r=r_b}^{r_c} x(r)\mathrm{d}V = x_{\mathrm{Ra}}(V_c - V_b) \tag{2.63}$$

Les expressions des constantes K_1 et K_2 obtenues avec les différentes conditions aux limites sont détaillées en annexe A. La figure 2.19 représente le profil de ^{222}Rn dans la coquille liquide d'une cellule de dégazage. Conformément aux conditions aux limites, l'activité volumique de ^{222}Rn augmente bien de l'interface bulle-liquide jusqu'à la frontière de la cellule de dégazage où elle atteint un palier. Ce profil permet également de déterminer l'activité volumique de ^{222}Rn dans la bulle de gaz. Celle-ci est donnée par la valeur dans la coquille à l'interface bulle-liquide (70 kBq m^{-3} dans l'exemple de la figure 2.19).

À l'équilibre stationnaire, la fraction de radon dégazé f s'écrit (Gauthier & Condomines 1999) (en adaptant leurs notations aux conventions utilisées présentement) :

$$f = 1 - \frac{x_l}{V_c x_{\mathrm{Ra}}} \tag{2.64}$$

où $V_c x_{\mathrm{Ra}}$ désigne l'activité de radium dans la coquille et x_l l'activité de radon dans la coquille liquide :

$$x_l = \int_{r=r_b}^{r_c} x(r)\mathrm{d}V \tag{2.65}$$

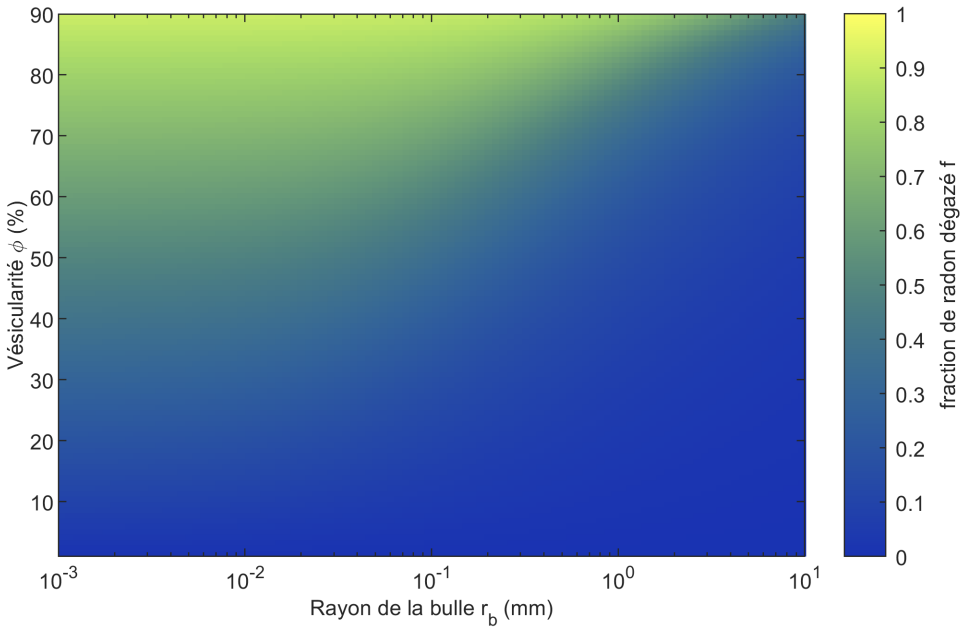


Figure 2.20 – Fraction de radon (^{222}Rn) dégazé à l'équilibre stationnaire hors équilibre (système fermé) en fonction du rayon de la bulle et de la vésicularité du magma.

En injectant l'expression du profil de concentration (équation 2.59) dans les équations 2.65 puis 2.64, on peut donc obtenir la valeur de la fraction de radon dégazé. Afin d'appréhender l'importance de la diffusion dans le dégazage magmatique du radon, nous avons représenté la valeur de f en fonction des diamètres de bulle et des vésicularités typiques des magmas basaltiques (figure 2.20). Le domaine représenté est limité à la gamme de taille 1 µm - 1 cm et à la gamme de vésicularité 0-90 % (Bai *et al.* 2008; Le Gall & Pichavant 2016). Les bulles de petite taille (1-100 µm) sont caractéristiques d'un mécanisme de genèse par nucléation alors que les bulles de grande taille (0.1-10 mm) sont généralement formées par croissance diffusive et coalescence de petites bulles. La vésicularité est quant à elle contrôlée par plusieurs facteurs dont le contenu du magma en volatils, la pression, la solubilité et le degré de sursaturation des espèces gazeuses majeures (CO_2, H_2O, SO_2). Une valeur critique de l'ordre de 80 % (Sparks 1978) est souvent invoquée pour caractériser la vésicularité à partir de laquelle le magma est susceptible de se fragmenter.

Tout d'abord, plusieurs tendances peuvent être observées sur la figure 2.20. On note qu'à vésicularité constante la fraction de radon dégazé diminue lorsque le rayon de la bulle augmente. Cela s'explique par le fait que la diffusion devient moins efficace si la distance moyenne à parcourir entre la coquille liquide et la surface de la bulle augmente. À rayon constant, la fraction de radon dégazé augmente avec la vésicularité ce qui traduit l'effet de volume : plus le volume relatif de gaz est grand, plus la diffusion sera efficace à transporter le radon de la phase liquide vers la phase gazeuse du magma.

Deux principales régions peuvent être distinguées sur la figure 2.20 en fonction de la valeur du rayon de la bulle. En dessous de 0.1 mm, la variation de f avec le rayon est très limitée et f est globalement égal

à la vésicularité. À l'inverse, au dessus de 0.1 mm, f décroit lorsque le rayon augmente et augmente plus lentement avec la vésicularité. Ces deux régimes peuvent s'expliquer par la compétition entre la diffusion et la décroissance radioactive. Aux petites tailles de bulle, la diffusion est plus rapide à homogénéiser le magma que la décroissance à créer un gradient de concentration : le radon est donc réparti de façon homogène au sein de la cellule de dégazage et on a $f = \phi$. Aux grandes tailles, la décroissance est plus rapide que la diffusion et le radon est donc plus concentré dans la phase liquide que dans la phase gazeuse (voir figure 2.19), en conséquence de quoi $f < \phi$. La séparation entre ces deux régimes correspond à la longueur caractéristique de diffusion de ^{222}Rn dans le liquide silicaté, longueur qui est de l'ordre de 0.2 mm (voir 2.4.5).

L'état stationnaire hors équilibre (lié à la compétition entre la diffusion et la décroissance radioactive) est donc caractérisé par un dégazage du radon beaucoup plus réduit que dans le cas de l'équilibre thermodynamique ($f_{\theta\Delta} > 97.5$ %, voir figure 2.17). L'écart absolu des valeurs de f entre les deux états est au mieux de quelques % lorsque la vésicularité est grande, et de plusieurs dizaines de % lorsque $\phi < 80$ %. Par conséquent, dans les conditions habituelles des magmas hors éruption ($\phi < 80$ %, $1\,\mu m < r_b < 1$ cm), l'état stationnaire hors équilibre est probablement très éloigné de l'équilibre thermodynamique.

Dans le cas des magmas basaltiques, les rares valeurs de f déterminées à partir de la recroissance de ^{222}Rn dans les produits éruptifs sont généralement de l'ordre de 100 % (voir en 2.4.2). Ces estimations sont donc tout à fait compatibles avec l'équilibre thermodynamique et suggèrent que l'état stationnaire hors équilibre n'est jamais atteint. Cela est tout à fait cohérent avec le fait que les échantillons utilisés dans ces études sont des échantillons naturels et ont donc enregistré une signature de dégazage syn-éruptif en système ouvert. Par conséquent, la possibilité que le dégazage du radon s'écarte significativement de l'équilibre thermodynamique ne peut pas être exclue à la seule lumière de ces observations.

De plus, plusieurs mesures de f sur des échantillons issus d'éruptions explosives ont indiqué des valeurs très inférieures à 100 % (jusqu'à 0 % selon Sato *et al.* 1979). Même si la modélisation que nous avons présentée a été développée dans l'hypothèse d'une composition basaltique, les résultats obtenus s'appliquent probablement de la même manière aux magmas plus évolués. En effet, la solubilité des gaz nobles lourds dans les liquides silicatés augmente d'environ un ordre de grandeur entre les compositions basaltiques et andésitiques (e.g. Lux 1987), ce qui induit au plus une diminution de f à l'équilibre thermodynamique de l'ordre de quelques %. Le coefficient de diffusion du radon que nous avons utilisé (Gauthier *et al.* 1999) a quant à lui été mesuré à partir d'échantillons de composition andésitique, il est donc a priori plus représentatif d'un magma évolué que d'un magma basaltique. Les très faibles valeurs de f mesurées sur des produits explosifs peuvent donc être interprétées à l'aide de notre modèle.

Nous proposons que les faibles valeurs de f dans les produits explosifs sont liées à un dégazage en système fermé, caractérisé par un partage du radon éloigné de l'équilibre thermodynamique. La variabilité de f (f dans la gamme 0-100 %) pourrait alors résulter d'un degré variable d'écart à l'équilibre. Cette interprétation est cohérente avec la viscosité plus élevée des magmas siliciques qui limite fortement la mobilité de la phase gazeuse et favorise un contact prolongé entre les bulles de gaz et la phase liquide.

2.4.6.4 Transfert du radon en phase gazeuse par effet de recul

Si l'équilibre thermodynamique et l'état stationnaire hors équilibre lié à la diffusion permettent d'expliquer une large gamme de valeur de f, un autre mécanisme joue potentiellement un rôle dans le dégazage du radon. En effet, lors de leur formation par désintégration d'un noyau de radium, les noyaux de radon acquièrent une partie de l'énergie libérée. Cette énergie est généralement faible devant l'énergie transmise à la particule α mais dépasse les énergies de liaison inter-atomique. Par conséquent, elle est à même d'entrainer un déplacement du noyau et donc de l'atome. On parle généralement de recul car ce déplacement s'effectue dans la direction opposée à celle de la particule α afin de conserver la quantité de mouvement. Lorsque qu'un noyau de radium se désintègre au voisinage d'une interface de phase, il existe donc une probabilité que le noyau de radon résultant franchisse l'interface et s'arrête dans la phase voisine. Ce mécanisme a été largement étudié afin d'expliquer l'émanation du radon dans les milieux poreux (e.g. Fleischer 1983). Cependant, ce mécanisme n'a jamais été étudié dans le cas d'un magma en cours de dégazage. Un tel magma constitue bien un milieu diphasique (liquide et bulles de gaz) et ce mécanisme de transfert est donc susceptible d'opérer.

Afin de déterminer l'efficacité de ce mécanisme, nous adoptons le modèle de la cellule de dégazage précédemment introduit, où la bulle de gaz est de forme sphérique, ce qui permet de simplifier le problème. Dans ce cadre, la probabilité pour un noyau de radon formé dans la phase liquide du magma de reculer jusqu'à la bulle de gaz dépend de la portée du noyau, de la distance du noyau à la bulle et du rayon de la bulle. La portée du noyau de recul peut être déterminée à l'aide du code SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*, Ziegler *et al.* 2010) connaissant la composition atomique du liquide magmatique, sa densité ainsi que l'énergie de recul communiquée au noyau lors de la désintégration. Ce code a déjà été utilisé afin d'étudier l'émanation du radon par effet de recul (Barillon *et al.* 2005). L'énergie de recul de ^{222}Rn est de 86.3 keV. Pour effectuer le calcul, nous avons utilisé une composition basaltique typique de l'Etna (basalte alcalin de composition typique : 60 mol % O, 18 mol % Si, 6 mol % Al, 6 mol % Mg, 3 mol % Fe, 4 mol % Ca, 3 mol % Na). La portée obtenue est de 920 Å g cm^{-3} avec une dispersion longitudinale de 180 Å g cm^{-3} (*longitudinal straggling*). Pour une densité typique de liquide silicaté de 2700 kg m^{-3}, la portée est donc de 340 Å ± 70 Å. Par conséquent, seuls les noyaux de radon formés à moins de 40 nm environ de la bulle de gaz sont susceptibles d'y pénétrer par recul.

Le problème de l'émanation du radon par effet de recul dans une sphère creuse a été traité mathématiquement par Semkow (1990). En considérant la trajectoire du noyau de recul rectiligne et équiprobable dans toutes les directions de l'espace, il est possible de déterminer la probabilité de recul d'un noyau vers une sphère creuse en fonction des trois paramètres géométriques du problème (rayon de la sphère, distance à la sphère et portée de recul). En intégrant cette fonction de probabilité dans l'espace de la coquille entourant la sphère creuse et en divisant par le volume de la coquille, on obtient alors le facteur d'émanation dans la sphère creuse, c'est-à-dire la probabilité qu'un noyau de radon formé dans la coquille liquide recule jusque dans la bulle. L'expression mathématique du facteur d'émanation dans une sphère creuse est reproduite en annexe A et une démonstration est fournie par Semkow (1990). Notons que ce facteur d'émanation n'est autre que la fraction de radon dégazé f.

La figure 2.21 représente la fraction de radon dégazé (^{222}Rn) par effet de recul en fonction du rayon de la bulle et pour deux cas extrêmes de vésicularité (1 % et 80 %). À vésicularité constante, la fraction de

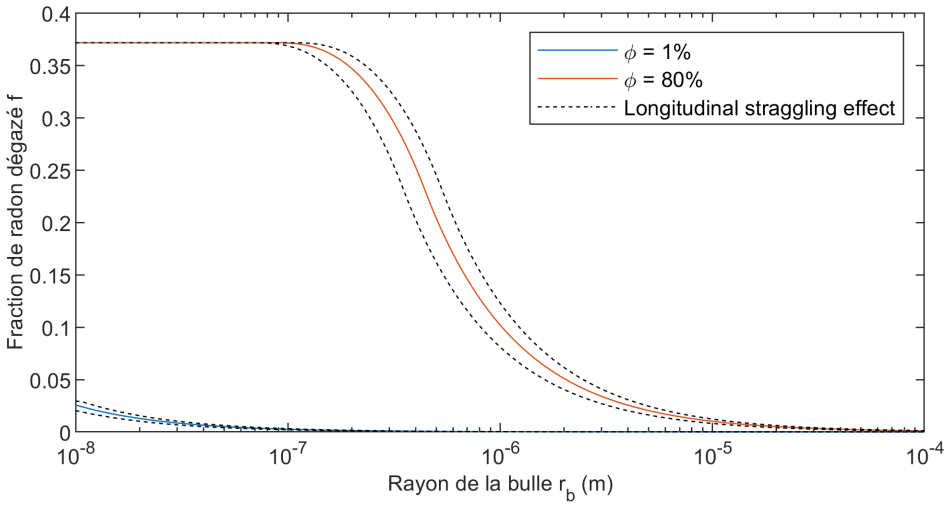


FIGURE 2.21 – Évolution de la fraction de radon dégazé en fonction du rayon de la bulle pour une vésicularité de $\phi = 1\,\%$ et $\phi = 80\,\%$. Les courbes en pointillé représentent l'effet du straggling sur la portée de l'atome de recul.

radon dégazé diminue lorsque le rayon de la bulle augmente (figure 2.21(b)), ce qui traduit simplement le fait que le volume de la bulle augmente plus rapidement (en r^3) que le volume de la pellicule d'où les atomes de radon peuvent atteindre la phase gazeuse (en r^2). La fraction de radon dégazé évolue donc en $1/r$. En dessous de 0.1 µm (pour $\phi = 80\,\%$), la fraction dégazée atteint une valeur palier car la pellicule de recul occupe toute la coquille liquide. À taille de bulle constante, f augmente avec la vésicularité, ce qui résulte du fait que la pellicule de recul occupe un volume plus important de la coquille liquide.

Lorsque la vésicularité est très importante ($\phi = 80\,\%$), les valeurs de f obtenues sont significatives ($> 10\,\%$) uniquement pour des bulles de rayon inférieur à 1 µm. Lorsque la vésicularité est plus faible, ce qui est généralement le cas dans un magma en conditions non-éruptives, l'effet de recul ne devient significatif qu'à des tailles de bulle encore plus faibles. De telles bulles sub-microniques peuvent éventuellement être observées dans un magma lors de l'initiation de la nucléation mais de façon éphémère du fait de la croissance initiale rapide des bulles. Par conséquent, le mécanisme de recul peut vraisemblablement être négligé devant les mécanismes présentés précédemment (partage à l'équilibre thermodynamique, compétition diffusion-décroissance radioactive).

2.5 Conclusion

Nous résumons ici les principales conclusions qui résultent de l'étude bibliographique et des développements théoriques présentés dans ce chapitre :

1) Si le radon est principalement étudié dans le sol et dans les gaz fumerolliens, la signature des processus de dégazage magmatique ne peut pas être mise facilement en évidence à partir de ces émissions du fait de la superposition de signatures complexes et majoritaires liées à la production et au transport du radon dans les milieux poreux. Une modélisation fine de ces signatures semble

nécessaire pour extraire la composante magmatique des signaux de radon mesurés dans le sol ou les fumerolles.

2) L'étude de la radioactivité des panaches de gaz volcanique dilué, principalement composés de gaz magmatiques primaires émis via des conduits ouverts, offre quant à elle une fenêtre directe sur les processus de dégazage magmatique et en particulier sur la dynamique de ces phénomènes. Plusieurs modèles ont été proposés pour relier les déséquilibres ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po (descendants de vie longue de ^{222}Rn) dans les panaches à des paramètres dynamiques comme le temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage ou le temps de transfert des gaz de ce réservoir vers la surface, ce qui permet de mieux comprendre le fonctionnement des volcans actifs.

3) Ces méthodes d'étude sont cependant limitées par des incertitudes liées à la modélisation des déséquilibres, en particulier en ce qui concerne la volatilité des éléments Pb, Bi et Po, mais aussi le rôle joué par le radon (^{222}Rn). Nous nous sommes penchés sur ce dernier aspect et nous avons montré à l'aide d'un nouveau modèle théorique que le dégazage de ^{222}Rn pourrait considérablement affecter les déséquilibres ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po. A condition de pouvoir contraindre les émissions de radon magmatique associées au panache, ce modèle suggère donc qu'une meilleure caractérisation de la dynamique du dégazage pourrait être obtenue en intégrant le ^{222}Rn à la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po.

4) Nous avons ensuite passé en revue les divers arguments en faveur d'un dégazage du radon. De nombreuses études attestent de la forte volatilité du radon dans les magmas (déficit quasi-total de ^{222}Rn dans les laves au temps de l'éruption, déséquilibres radioactifs ^{226}Ra-^{210}Pb, études expérimentales), ce que nous avons confirmé à l'aide de considérations physiques. Nous avons également proposé un mécanisme permettant d'expliquer le faible dégazage du radon observé dans certains produits d'éruptions explosives (mécanisme d'état stationnaire hors équilibre lié à la compétition entre la diffusion et la décroissance radioactive en système fermé).

5) Si la volatilité du radon ne fait guère de doutes lorsque le dégazage se produit en système ouvert, la question importante demeure de savoir si le radon est effectivement émis en surface en quantités significatives ou s'il décroit en profondeur avant d'atteindre l'atmosphère. De rares études ont mis en évidence de façon directe ou indirecte la présence de radon dans les gaz magmatiques émis en surface, ce qui augure de la possibilité d'associer la mesure de ^{222}Rn à la mesure de ^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po.

CHAPITRE 3

VARIABILITÉS SPATIALE ET TEMPORELLE DE L'ACTIVITÉ DU RADON DANS L'AIR EXPOSÉ AU DÉGAZAGE VOLCANIQUE : LE CAS DE L'ETNA.

Si les modèles géochimiques et physiques précédents suggèrent que le radon est potentiellement présent dans tous les types de gaz volcaniques - y compris les gaz magmatiques, il a préférentiellement été étudié et mesuré dans les gaz du sol, et dans une moindre mesure dans les gaz fumerolliens, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 2 de ce manuscrit. De fait, la connaissance de l'activité du radon dans les panaches de gaz volcanique est très limitée. Seules quelques rares mesures ponctuelles et indirectes, évoquées dans le chapitre 2, ont déjà mis en évidence la présence de radon dans les panaches de gaz magmatique dilué (Lambert *et al.* 1976; Polian & Lambert 1979). Les niveaux rapportés par ces études s'établissent en dessous de 20 $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, bien en dessous des niveaux caractéristiques des gaz fumerolliens et des gaz du sol. Au regard de cette situation, plusieurs questions peuvent être soulevées :

1) Tout d'abord, ces mesures pionnières peuvent-elles être confirmées aujourd'hui à l'aide de différentes techniques de détection ? En effet, la connaissance des niveaux d'activités de ^{222}Rn typiques d'un panache magmatique est un préalable indispensable au développement d'une instrumentation de mesure précise et adaptée à l'environnement volcanique.
2) Quelle est la variabilité spatiale des niveaux de ^{222}Rn dans l'air dans une zone de dégazage volcanique où coexistent plusieurs sources potentielles de radon et les contributions respectives de ces sources peuvent-elles être déconvoluées de sorte à isoler la seule contribution magmatique ?
3) Dès lors, une variabilité temporelle de l'activité en radon dans le gaz magmatique peut-elle être identifiée et, le cas échéant, reliée à l'activité du volcan ?

Afin de répondre à ces premières questions, nous avons mené une étude exploratoire visant à caractériser les niveaux moyens de ^{222}Rn dans l'air autour du Cratère Central de l'Etna. Ces travaux ont

fait l'objet d'une publication au Journal of Geophysical Research (Terray *et al.* 2020b) qui est reproduite dans la section 3.1 de ce chapitre.

Le choix de l'Etna comme cible de notre étude repose tout d'abord sur son activité de dégazage soutenue (émission permanente de gaz magmatique, fumerolles de hautes et basses températures, dégazage du sol), sa facilité d'accès et ses changements d'activité éruptive fréquents, qui font de lui un laboratoire naturel unique pour l'étude des gaz volcaniques. De plus, l'intérêt de travailler sur ce volcan est aussi de disposer d'une importante base de travaux (spécifiques aux déséquilibres radioactifs mais aussi plus généraux, l'Etna étant un des volcans les plus étudiés et surveillés au monde) sur laquelle discuter de nouveaux résultats et proposer de nouvelles interprétations.

Nous avons employé pour cette étude une technique analytique très simple reposant sur l'utilisation de films sensibles de type LR-115. Ces dosimètres passifs ont été déployés au sommet du volcan pendant plusieurs mois au cours de l'été 2018 et ont permis de révéler les concentrations moyennes de radon en 29 points différents de cette zone de dégazage extrêmement active. Les résultats obtenus et détaillés ci-après permettent de distinguer la contribution du dégazage diffus par le sol et celle du panache d'origine magmatique. Ils mettent également en évidence, et ce pour la première fois, un enrichissement important en ^{222}Rn dans le panache de l'Etna.

Cette étude montre également que l'activité du radon dans le gaz est affectée par de très grandes variations entre deux déterminations successives effectuées sur un même lieu. Elle ouvre donc de nouvelles perspectives quant à l'utilisation du radon mesuré dans les gaz dilués dans l'air mais montre également un certain nombre de limitations, relatives notamment à la fréquence d'échantillonnage. Nous avons donc initié le développement d'une surveillance continue du radon dans le panache de gaz à l'aide de dosimètres électroniques permettant une mesure beaucoup plus rapide de l'activité de ^{222}Rn dans l'air. Ce développement fait l'objet de la section 3.2 de ce chapitre, où nous présentons l'approche instrumentale choisie ainsi que les premiers résultats obtenus.

Ces dosimètres n'ont cependant pas une résolution temporelle assez fine pour effectuer une mesure sur une heure (ou moins) lorsque les niveaux d'activités sont faibles (de l'ordre de 100 Bq m^{-3}). Afin de pouvoir mesurer le radon dans l'air de façon très ciblée, nous avons développé une méthode de prélèvement de gaz et d'analyse différée par scintillation que nous décrivons dans la section 3.3.

3.1 Analyse basse fréquence du radon dans les gaz volcaniques par dosimétrie passive

Cette section est principalement constituée de la reproduction de l'article *Radon Activity in Volcanic Gases of Mt. Etna by Passive Dosimetry* publié au Journal of Geophysical Research Solid Earth (Terray *et al.* 2020b). Nous y ajoutons également les résultats issus de la réitération partielle de la campagne de mesure en 2019.

3.1.1 Introduction

[1] Radon (^{222}Rn) is a radioactive noble gas produced by the decay of ^{226}Ra. As such, radon abundance is generally high in U-bearing geological formations, including volcanic and geothermal

zones (e.g., Monnin 2001). Since the pioneering work of Chirkov at Karymsky volcano, Kamchatka (Chirkov 1975), radon measurements at active volcanoes, either in fumaroles or in soil gases, have been carried out worldwide in order to investigate radon activity variations as a precursory monitoring tool (see recent reviews by Cigolini *et al.* 2016; Morales-Simfors *et al.* 2020, and references therein). Albeit promising, the radon signature in soil gases and/or fumarolic discharges appears however not always easy to decipher. Besides the well-known diurnal and seasonal variation of radon emissions related to meteorological effects and earth tides, radon activities can indeed be affected by local variations of soil temperature and humidity, local stress regime constraints and other parameters which may hide the signature of magmatic processes at depth (Zimmer & Erzinger 2003; Cigolini *et al.* 2016; Mollo *et al.* 2018).

[2] The primary magmatic vapor released in gaseous plumes at open-conduit degassing volcanoes thus could be an ideal candidate to investigate radon anomalies directly linked to magmatic processes at depth. Unfortunately, almost no systematic survey of in-air radon activities in volcanic plumes have been carried out so far, apart from a single study on short-lived ^{222}Rn daughters at Mount Erebus, Antarctica (Polian & Lambert 1979). In marked contrast, emissions of the last three radon daughters (namely ^{210}Pb, ^{210}Bi and ^{210}Po) in volcanic plumes have been well established for more than 40 years (e.g. Lambert *et al.* 1976). The study of ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po radioactive disequilibria in magmatic gases has proved efficient to infer degassing dynamics of active volcanic systems, either in a state of open-conduit persistent degassing (Lambert *et al.* 1985; Gauthier *et al.* 2000a; Le Cloarec & Pennisi 2001; Allard *et al.* 2016), in an eruptive dome setting (Le Cloarec & Gauthier 2003) or during lateral fissure eruptions (Gauthier *et al.* 2016).

[3] Early experiments by Sato *et al.* (1980) suggested that radon is thoroughly degassed from liquid silicates at magmatic temperatures, a finding later confirmed by radon analyses of freshly erupted lavas (Gill *et al.* 1985). However, an experimental investigation of radon diffusion in andesitic melts (Gauthier *et al.* 1999) suggested that complete radon degassing is achieved only when major gas species (mostly CO_2 and H_2O) act as a radon carrier. Indirect evidence of sustained radon degassing from erupting magmas can be found in the observation of large ^{210}Pb deficits over ^{226}Ra in some recent lavas (e.g. Gauthier & Condomines 1999; Berlo *et al.* 2006). Meanwhile, ^{210}Pb excesses over ^{226}Ra have been observed elsewhere suggesting the reverse behavior, that is radon accumulation at depth followed by its subsequent radioactive decay within the magma (e.g. Berlo *et al.* 2006; Condomines *et al.* 2010; Sigmarsson *et al.* 2015). The question whether radon is efficiently released through outgassing of magmatic volatiles at volcanic craters or decays out at depth, due to its relatively short half-life of 3.8 days, remains largely unanswered because magmatic plume emissions of radon have not yet been documented.

[4] In May 2018, we installed a network of radon passive dosimeters all around the rim of Mt. Etna Central Crater, in Sicily. The dosimeters were left on site for about five months (from May 24, 2018 to October 11, 2018), until their retrieval for the laboratory determination of radon activity. The first goal of the study was to determine mean radon levels in the air around the crater in order to constrain radon emissions related to volcanic plume, fumaroles, high soil degassing, or a combination of these various sources. The second goal of the study was to test the capability of radon measurements in air to

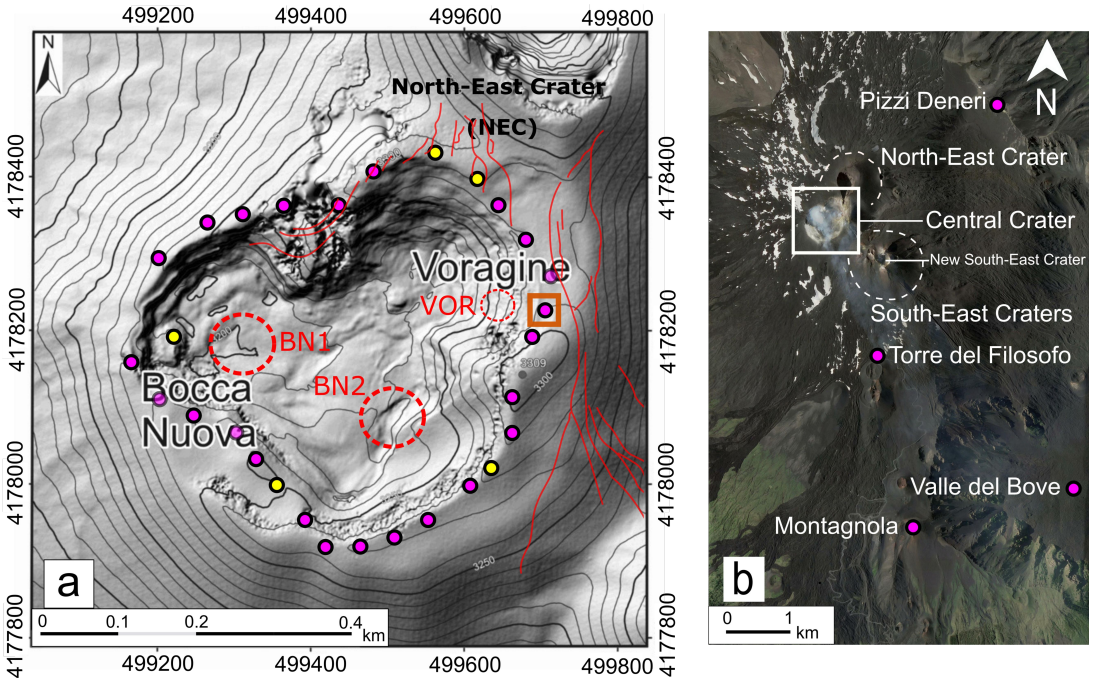


Figure 3.1 – (a) Map of the summit craters of Mt. Etna (modified from Neri *et al.* 2017) with the location of the radon dosimetry stations (yellow dots represent the stations that were replaced in July and purple dots the other stations). Dotted red circles represent the degassing vents active during the period of exposure of dosimeters. VOR stands for the Voragine vent and BN1-BN2 for the two Bocca Nuova vents. The radon hotspot in front of VOR vent (see text for details) is indicated with an orange frame. Red lines depict the main North-South fractures formed on the rim after the May 2016 eruption (drawn after Marchese *et al.* 2018) (b) Wider view of Mt. Etna summit area (extracted from Google Earth) with the position of the four remote reference dosimetry stations. The white frame corresponds to the map in (a).

be part of the monitoring system of active volcanoes, Mt. Etna being one of the best monitored volcano laboratory in the world (Bonaccorso *et al.* 2004). Finally, this study was also aimed at assessing the potential radiologic hazard associated to high radon levels in air around the crater, since Mt. Etna summit is systematically visited every year by thousands of tourists, scientists and volcanological guides, and health hazards related to volcanic gas plumes are often pointed out (Delmelle *et al.* 2002; Hansell & Oppenheimer 2004).

3.1.2 Area of study

[5] Mt. Etna is a stratovolcano located on the east coast of Sicily and one of the most active volcanoes in Europe. Its edifice is a 3300 m above sea level (a.s.l.) high cone with a collapsed eastern flank (Valle del Bove) and a complex summit morphology (e.g. Neri *et al.* 2017) composed of three different groups of active craters (see Figures 3.1 and 3.2) : (i) the Central Crater (CC) hosting two inner craters named Bocca Nuova (BN) and Voragine (VOR), (ii) the North-East Crater (NEC), and (iii) the South-East Craters. Its present eruptive activity is characterized by diverse eruptive styles, from purely effusive to

mild and violent strombolian with very energetic lava fountains (e.g. Allard *et al.* 2006). In addition, Mt. Etna is often classified as an open-conduit volcano because of the continuous emission of large quantities of magmatic gases from its main craters (Aiuppa *et al.* 2008; Salerno *et al.* 2009b). An active hydrothermal system is also located at shallow depth beneath its summit (Liotta *et al.* 2010).

[6] This study focused on the Central Crater because persistent passive or active plume emissions from Bocca Nuova and Voragine vents ensured an almost continuous presence of magmatic gases on the crater rim, whereas other craters were mostly emitting gas through fumarole fields. The degassing regime of the Central Crater between May and October 2018 reflects the recent eruptive activity :

- (i) BN and VOR craters merged after the December 2015 and May 2016 paroxysmal eruptions and eruptive products totally filled the two craters (Corsaro *et al.* 2017; Marchese *et al.* 2018). Subsequently, the tectonic structure of the summit was considerably modified and a swarm of North-South oriented fractures opened from the North-East Crater to the South-East Craters, passing east of the Central Crater (Fig. 3.1a; see also Marchese *et al.* 2018). It led to both enhanced fumarolic activity and increased diffuse soil degassing within the Central Crater and around it (see for instance Figure 3 in Marchese *et al.* 2018). Our field observations suggest that this degassing activity was still present, albeit at lower intensity, in 2018 at the time of the study.
- (ii) Since May 2016, BN and VOR craters have been subsiding, progressively reforming the former geometry of the Central Crater. In August 2016, a degassing pit opened on the inner east flank of VOR crater twenty meters below the rim (Marchese *et al.* 2018, VOR vent, see Figures 3.1 and 3.2), apparently draining most of diffuse emissions nearby and remained active in 2018 at the time of our measurements. In early 2018, a new degassing pit opened on the west side of BN crater floor (BN1, see Figures 3.1 and 3.2), where most of the degassing activity took place.
- (iii) In late May/early June 2018, at the start of the experiment, activity mostly consisted in sustained degassing from the BN1 vent, and additional mild degassing at the NE Crater (Figure 3.2). In the course of summer 2018, a slight unrest occurred in the eruptive activity as witnessed by thermal anomalies observed from the Sentinel imager satellite (Figure 3.2) and other remote sensing approaches (Marchese *et al.* 2019), as well as an increase in SO_2 fluxes (see Supplementary Material) and volcanic tremor (e.g. INGV 2018). Magmatic explosions were further reported by witnesses at BN (explosion bangs and visual observations of volcanic bombs ejected from the craters), this unrest period culminating in the opening of a new vent on the east side of the BN crater (BN2, see Figures 3.1 and 3.2) in August 2018 (see Figure 4 in Marchese *et al.* 2019).

[7] Beside the activity at Central Crater, major eruptive events during the 2016-2018 period included a sequence of six effusive eruptions at South East Craters in February-March 2017 (De Beni *et al.* 2019), a short strombolian and effusive episode at New South East Crater by late August 2018 and a lateral fissure eruption in December 2018 (De Novellis *et al.* 2019).

3.1.3 Methods

[8] A temporary network of radon passive dosimeters was deployed for five months (from May to October 2018) around the Central Crater of Etna and in the close vicinity of the summit area in order

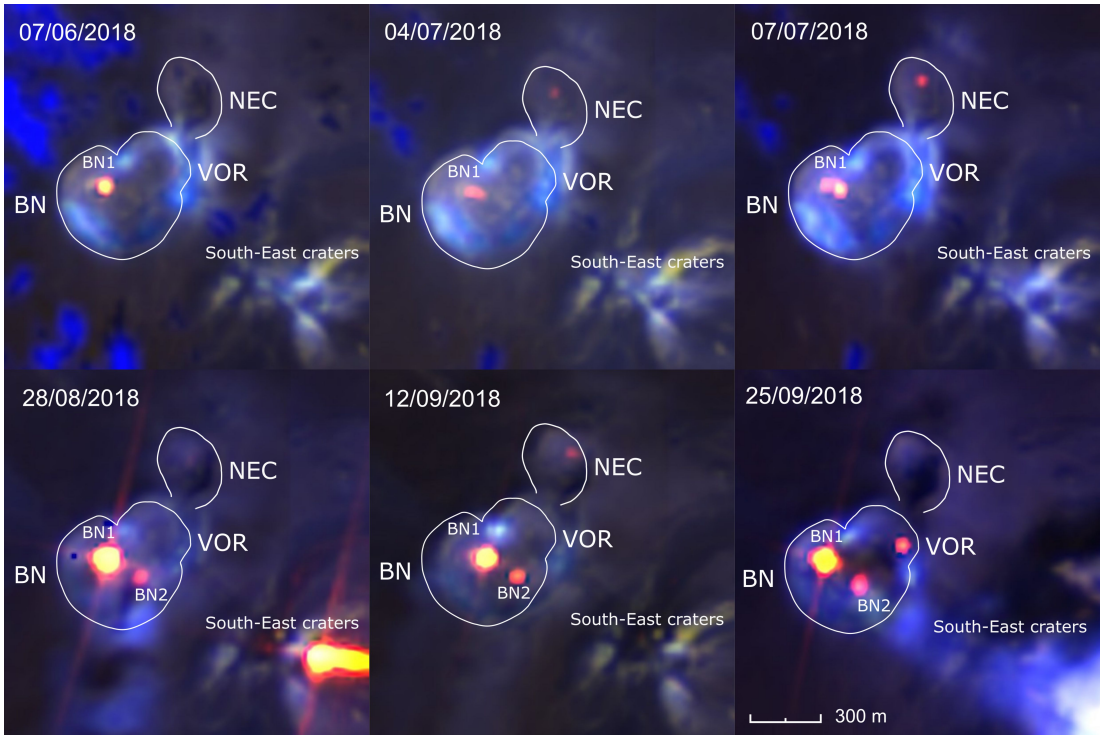


Figure 3.2 – Mt. Etna summit craters seen from Sentinel 2B satellite during summer 2018. Images on the top correspond with the first exposure period (24/05/18-06/07/18, the last image has been captured one day after on 07/07/2018) and images on the bottom correspond to the second period (06/07/18-11/10/18). Images have been produced using a combination of bands from the L2A level (orthorectified bottom-of-atmosphere reflectance) as follows : Red (Band 12 – Short Wave Infra Red – 2190 nm) – Green (Band 11 – Short Wave Infra Red – 1610 nm) – Blue (Band 9 – Water vapour – 945 nm). The spatial resolution is 20m for bands 12 and 11 but 60m for band 9. Sentinel products are made publicly available by the European Spatial Agency on its website (https://apps.sentinel-hub.com/eo-browser/). Red and yellow pixels highlight positive infrared thermal anomalies that correspond to the precise location of degassing vents BN1 (Bocca Nuova 1), BN2 (Bocca Nuova 2) and VOR (Voragine), possibly related to the presence of very shallow magma. The gas plume escaping from the crater, as well as the main fumarole fields, are also visible in blue due to their high water content.

to assess radon levels at Mt. Etna summit. The network initially consisted in 29 monitoring stations set on the Central Crater rim (yellow and purple dots in Figure 3.1a) and 3 reference stations at distance from the summit area (La Montagnola, Pizzi Deneri, Torre del Filosofo, Fig. 3.1b). An example of radon station is shown in Figure 3.3. It consists of two dosimeters (one at ground level - i.e., 5 cm above ground - and one in free air - i.e., at 1 m elevation) fixed to a 1.5 m high wooden stick solidly anchored to the ground. This configuration was chosen in order to discriminate the contribution of soil radon emissions from that of plume radon emissions. The bottom dosimeter would indeed mostly reveal the intensity of very local soil emissions while the top dosimeter will also be sensitive to radon from further distant sources and transported by the wind (such as degassing vents). In July 2018, dosimeters at five monitoring stations were picked up for analysis and immediately replaced by new dosimeters. Additionally, a fourth reference station was installed further from the summit area, down in the Valle del

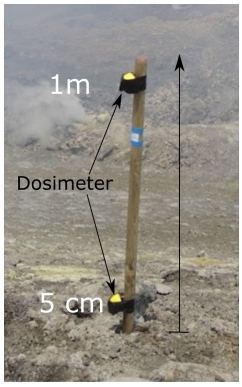


Figure 3.3 – Image of a station installed on the rim of Etna Central Crater. Two dosimeters are fixed to a wooden stick anchored to the ground : one at 5 cm above the ground and another one at 1 m above the ground.

Bove (Fig 3.1b). As a whole, no less than 76 passive dosimeters were used for this experiment. [9] For this experiment, we used DPR2 dosimeters provided by the Algade company (Bessines-sur-Gartempe, France). These dosimeters are made of a LR-115 (cellulose nitrate) sensitive film, encapsulated in a sealed plastic half-dome in order to prevent both thoron (^{220}Rn) and radioactive aerosol particles from contributing to the measurement. The Algade company indicates a minimum exposure period of two months (indoor conditions) in order to properly measure a radon activity of about 20 Bq m^{-3}. Although LR-115 films had been previously used to measure in-soil radon activities on volcanoes (e.g. Seidel & Monnin 1984), they were used for the first time in outdoor conditions on a volcano during the present study. It was thus decided to leave dosimeters in the field for the whole summer period (May 24 – October 11) in order to ensure sufficient radon exposure. Nonetheless, five crater stations were replaced on the 6th of July 2018 with several objectives : (i) validate the methodology by checking that cellulose nitrate films were not corroded by acid gases and damaged by moisture, (ii) check the exposure level after two months in order to avoid film saturation and (iii) look for potential temporal variations between May-July and July-October 2018. After collection of the passive dosimeters in the field, they were sent to the Algade laboratory (within two days) where the films were analyzed (see previous studies using LR-115 films for further methodological and analytical details ; e.g., Seidel & Monnin 1984). Radon activities were obtained within two weeks, with a global 2σ uncertainty (counting statistics, calibration error, error due to temperature variations during the chemical processing of the dosimeter, error coming from the slightly variable quality of the sensitive films).

[10] Because passive dosimetry integrates radon activity in air over a long period of time (weeks to months), it filters out the large variability of radon activity in air due to short-period (< 1 day) fluctuations, often inherited from meteorological fluctuations (e.g. Zimmer & Erzinger 2003). As such, it is an easy-to-deploy and low-cost technics allowing determination of a mean value representative of radon emission and accumulation at a given place over a given time period. Moreover, a dosimeter does neither require a power supply nor data logging system and it can be installed for several months even in harsh outdoor conditions without damage.

[11] In order to identify the zone under volcanic plume influence, wind direction and intensity over

the crater during the experiment period, May to October 2018, are needed. We used open-access data acquired by radiosondes launched twice a day at Trapani in western Sicily (http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html). Wind direction and horizontal wind speed were obtained from each radiosonde profile, selecting the values measured in the range of elevation of Mt. Etna summit craters (between 3000 and 3400 meters a.s.l.). Although radiosonde data refer to a site located 220 km away from Mt. Etna, high-altitude winds are relatively stable over long distances, especially when there is no obstacle from the terrain in between, as it is the case of Sicily where no 3000m-high mountains exist apart from Mt. Etna. Trapani data are thus a good proxy for Mt. Etna high-altitude wind-field, as evidenced in other studies on Mt. Etna's plume (e.g., Scollo *et al.* 2014).

3.1.4 Results

[12] Out of 76 installed dosimeters, only three were missing at the end of the experiment. All films but one could be analyzed and did not present any sign of acid degradation. A single pair of dosimeters was clogged into a cm-thick crust of soldered dust and therefore excluded from the dataset as it was impossible to determine if radon could still enter the capsule. We finally obtained a global recovery rate of 94 % (number of interpretable dosimeters/number of installed dosimeters). This demonstrates that passive dosimetry is a technique suitable for harsh outdoor volcanic conditions (windy, cold, humid and acid atmosphere).

3.1.4.1 Spatial distribution of radon anomalies

[13] All results and station details are given in Table 3.1. The overall uncertainty on obtained ^{222}Rn activities varies between 14 % and 38 % with a mean value of 22 % (2σ relative uncertainty). Reference stations located far from the active crater zone (see Figure 3.1b) present a mean activity of 63 ± 18 Bq m^{-3} at ground level and a mean activity of 36 ± 9 Bq m^{-3} at a meter above the ground (free air). Higher values near the ground are not surprising because the only source of radon far from degassing vents is soil degassing. The activity found in free air is in qualitative agreement with previous radon measurements in the outdoor air of Mt. Etna region, ranging from 3 to 20 Bq m^{-3} (Vaupotič *et al.* 2010).

[14] Radon activities measured on the crater rim are characterized by a high variability : ground level activities are found in the range 40-26 000 Bq m^{-3}, while free air activities range from 37 to 8800 Bq m^{-3}. Despite these wide ranges of values, geographical patterns can be observed. Figures 3.4a and 3.4b represent the spatial distribution of integrated ground-level and free-air radon activities measured at each station in the main four sectors of the crater rim (North-West, North-East, South-East and South-West), as well as the wind directions during the exposure period. The main wind direction is from NW to SE with an occurrence percentage > 80 %. It is noteworthy that the NW sector presents the lowest ground-level and free-air activities among those recorded all around the crater. In this sector, mean activity at ground level (82 ± 17 Bq m^{-3} is in agreement with the respective mean background activity measured at reference stations (63 ± 18 Bq m^{-3}) while mean activity in free air (71 ± 13 Bq m^{-3}) is slightly higher than reference stations mean value (36 ± 9 Bq m^{-3}). No statistical difference between the two elevations is found, even though the mean ground-level activity is slightly higher than the mean free-air activity. Both NE and SW sectors show a very similar pattern with significantly higher

Station	Lat	Lon	Exposition period	Integrated radon activity (Bq/m^3) Ground level (5cm)	2σ	Free air (1m)	2σ
			Reference sites				
Pizzi Deneri	37.7636	15.0193	May-Oct	116	22	14	5
Montagnola	37.7177	15.0066	May-Oct	48	10	35	8
Valle del Bove	37.7206	15.0334	Jul-Oct	35	10	37	10
Torre del Filosofo	37.7368	15.0006	May-Oct	52	11	57	12
Reference mean				**63**	**18**	**36**	**9**
			North West sector				
North West sector	37.7508	14.9905	May-Oct	53	12	112	21
North West sector	37.7511	14.9911	May-Jul	45	16	52	17
			Jul-Oct	152	29	20	7
North West sector	37.7520	14.9909	May-Oct	80	16	110	21
North West sector	37.7524	14.9916	May-Oct	67	14	91	18
North West sector	37.7525	14.9921	May-Oct	138	25	56	12
North West sector	37.7526	14.9927	May-Oct	41	10	55	12
NW sector mean				**82**	**17**	**71**	**13**
			North East sector				
North East sector	37.7526	14.9935	May-Oct	90	18	79	16
North East sector	37.7530	14.9940	May-Oct	121	23	80	16
North East sector	37.7532	14.9949	May-Jul	56	17	37	14
			Jul-Oct	115	23	57	13
North East sector	37.7529	14.9955	May-Jul	52	17	*udl*	
			Jul-Oct	480	82	34	10
North East sector	37.7526	14.9958	May-Jul	*lost*		81	20
North East sector	37.7522	14.9962	May-Oct	171	31	87	17
North East sector	37.7518	14.9966	May-Oct	120	22	90	17
North East sector	37.7511	14.9963	May-Oct	189	36	131	27
NE sector mean				**155**	**43**	**75**	**10**
Voragine vent hotspot	37.7514	14.9965	May-Oct	26737	4327	8827	1430
			South East sector				
South East sector	37.7504	14.9960	May-Oct	190	34	2593	422
South East sector	37.7501	11.9960	May-Oct	*damaged*		*damaged*	
South East sector	37.7496	14.9957	May-Jul	127	29	73	20
			Jul-Oct	82	18	1091	180
South East sector	37.7494	14.9954	May-Oct	313	53	80	16
South East sector	37.7490	14.9948	May-Oct	248	43	163	29
South East sector	37.7488	14.9943	May-Oct	*lost*		222	39
South East sector	37.7487	14.9938	May-Oct	847	140	*lost*	
SE sector mean				**301**	**114**	**704**	**409**
			South West sector				
South West sector	37.7487	14.9933	May-Oct	*damaged*		141	26
South West sector	37.7490	14.9930	May-Oct	454	76	122	23
South West sector	37.7494	14.9926	May-Jul	73	20	62	18
			Jul-Oct	37	10	156	29
South West sector	37.7497	14.9923	May-Oct	204	36	69	14
South West sector	37.7500	14.9920	May-Oct	362	51	50	11
South West sector	37.7502	14.9914	May-Oct	123	23	65	13
South West sector	37.7504	14.9909	May-Oct	51	11	52	11
SW sector mean				**186**	**62**	**90**	**15**

Table 3.1 – Radon dosimeter results with uncertainty for each dosimeter given at confidence interval of $2-\sigma$. For the mean values, uncertainty corresponds to the standard error (standard deviation of the population divided by the square root of the number of elements in the population). Exposure periods started and ended as follows : May-Oct (24/05/18-11/10/18), May-Jul (24/05/18-06/07/18) and Jul-Oct (06/07/18-11/10/18). "lost" indicates a dosimeter that was lost during the experiment, "udl" refers to a dosimeter that yielded results under the detection limit, and "damaged" corresponds to a dosimeter that was corroded by acids and could not be analyzed or that was clogged in soldered dust preventing radon from entering the capsule. Note that one station (namely, that closest to the Voragine vent) was excluded from the computation of the mean value of the NE sector (see text for explanation).

ground-level activities ($188 \pm 43\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ and $186 \pm 62\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, respectively) but low free-air activities ($75 \pm 10\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ and $90 \pm 15\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, respectively) similar to those in the NW sector. Finally, the SE sector presents the highest mean values of both ground-level and free-air activity with mean free-air activity ($704 \pm 409\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$) markedly higher than mean ground-level activity ($301 \pm 114\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$). This latter pattern implies the contribution of an external radon source (i.e., different from soil degassing) transported by the wind. Since the two main degassing vents of Bocca Nuova (BN1 and BN2) and the SE sector of the crater rim are aligned along the main wind direction, these results strongly suggest that the observed radon anomaly might be associated with the gas plume released by BN. This observation is the first direct evidence that magmatic gases released in the main crater plume of Mt. Etna are significantly enriched in radon.

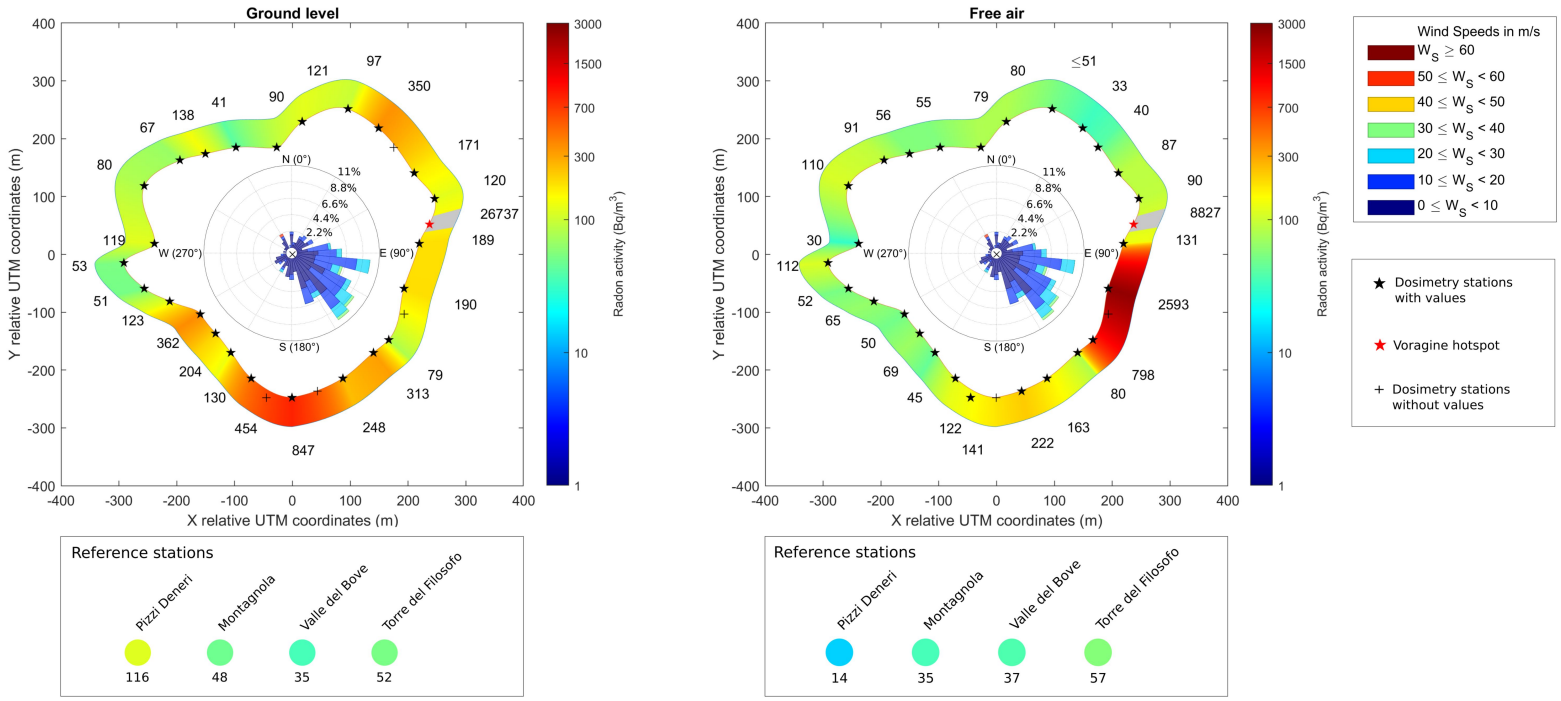


Figure 3.4 – Spatial distribution of ground level (5 cm, left panel) and in free air (1 m, right panel) integrated radon activities measured in the four different sectors of Mt. Etna Central Crater. References stations are represented separately below each panel. All crater stations are positioned according to the geographical coordinates given in Table 3.1. Coordinates are displayed using an UTM (Universal Transverse Mercator) projection relatively to the center of the Central Crater (barycenter of all station locations). Black star symbols correspond to stations where radon activities could be determined, black cross symbols correspond to stations where no radon activity is available (see text for explanations) and the red star symbol correspond to the Voragine hotspot station (see text). Radon activity values are indicated next to each station pictogram and for the few stations replaced in July 2018 the time-weighted mean value over the two exposure periods is given. A colored band is also drawn to reflect the spatial distribution of activity values. The color sequence all around the crater is obtained from a linear interpolation of measured activity in angular coordinates. Voragine station outlier values are excluded from the color band and the colorscale is logarithmic. The wind rose obtained from Trapani radiosounding (see text for details) is also represented with a polar histogram. Circles correspond to iso-lines of percentage of occurrence for wind directions. The bin color refer to the wind speed (see legend on the right side).

[15] Ground-level radon anomalies observed both in the SW and NE sectors of the crater rim are coherent with the degassing phenomenology observed in the field. The SW sector of Mt. Etna's Central Crater mostly consists of a terrace covered by a massively altered yellow soil that likely results from the chemical alteration of basaltic rocks by acidic soil gases. The NE sector is a highly fractured zone (Marchese *et al.* 2018, see also Figure 3.1a) that also presents many features of severe soil alteration. Both sectors are sites of elevated soil CO_2 diffuse degassing (Giammanco *et al.* 2016) that is likely associated with important radon soil emanations that can produce a significant radon anomaly at ground level. They are also areas of intense fumarolic activity as witnessed by the water vapor intensity seen in Sentinel images (see Figure 3.2). In marked contrast, important diffuse or fumarole degassing was not observed in the NW sector, which is in agreement with the low levels of radon activity measured close to ambient background.

[16] A hotspot of anomalous radon emission was also identified near the Voragine degassing vent (at the station located twenty meters upslope of the vent, see Figure 3.1a). At ground level, radon activity reaches 26 000 Bq m^{-3} whereas at 1 m height, it is 8800 Bq m^{-3}. No equivalent activity levels were found elsewhere around the crater including at stations adjacent to the hotspot site, and no progressive increase of radon activity towards it can be observed. It suggests that the hotspot is due to a very localized and peculiar structure, likely related to the strong degassing from the Voragine vent. In any case, this station was excluded from the computation of the sector mean radon activity.

3.1.4.2 Temporal evolution of radon anomalies

[17] Figure 3.5 represents, for each of the four sectors around the Central Crater (Fig. 3.5a to 3.5d), the temporal evolution of radon activity at stations that were retrieved and immediately replaced in July 2018. Coherent patterns between the two periods of exposure can be observed for the different sectors, although only one pair of dosimeters (ground-level and free-air) has been collected and analyzed from each sector. For the two northern sector stations (NW and NE), free-air integrated radon activities decreased (NW) or increased (NE) by a factor of ~ 2 during the second period of exposure but remained within the range of reference values, in agreement with the hypothesis of limited influence of the gas plume. Ground-level activities increased by a factor of ~ 3 in both cases and exhibit values significantly higher than the reference level (Fig. 3.5a and 3.5b). This pattern could be tentatively interpreted as resulting from enhanced soil degassing during the second period although a meteorological effect, for instance due to an increased stability of the surface air layer, cannot be ruled out. The two southern sector stations (SW and SE) are both characterized by a decrease in radon activity at ground-level between the two periods (by a factor or ~ 2), hence producing values at the reference level (Fig. 3.5c and 3.5d). In marked contrast, free-air radon activities are significantly higher and above the reference value, which is especially obvious for the SE station where radon activity at 1 m above ground level is 15 times higher than during the first period of exposure. Such decoupling between ground-level and free-air activities excludes any interpretation based on a modification of the local soil radon flux (either from meteorological or volcanological origin). In which case, an even more important increase of ground-level activity should have been observed too. In fumaroles, rainfalls can trigger positive radon anomalies but such induced radon enrichments usually are of much lower magnitude (Zimmer & Erzinger 2003).

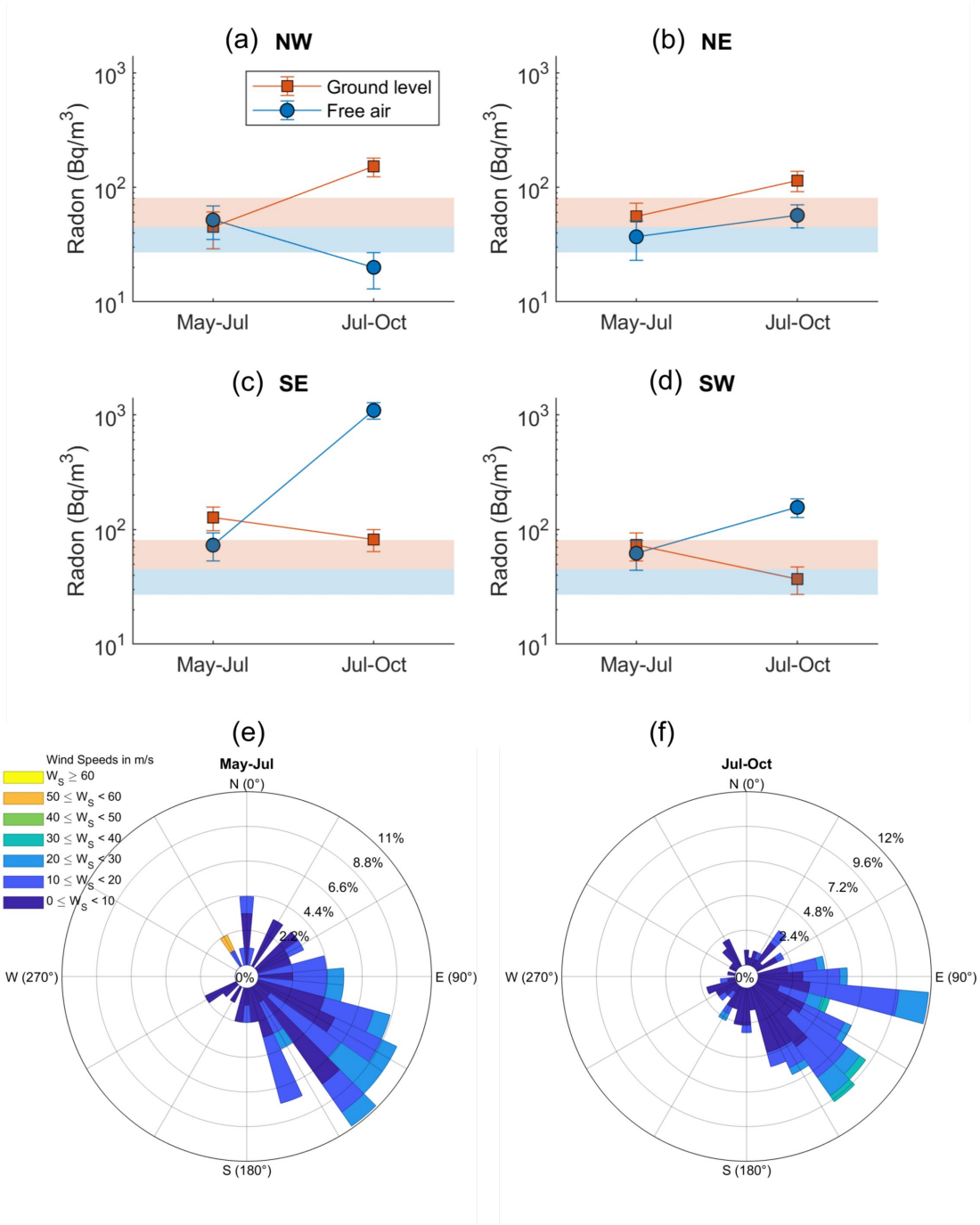


Figure 3.5 – Comparison of ^{222}Rn activity (Fig. 3.5a to 3.5d) and wind (Fig. 3.5e and 3.5f) between May-July 2018 and July-October 2018 periods. (a) to (d) - Comparison of ^{222}Rn integrated activity between the two periods for each of the four stations that were replaced in July 2018 (one for each sector of the crater rim). Ground level activities correspond to orange square symbols, whereas free-air activities are depicted in blue dot points. Ground-level and free-air reference activities measured at remote locations (mean values are given in Table 3.1) are also indicated in the plot background with orange and blue colors, respectively. The same wooden stick was used for the two measurement periods at all stations, except on the NE sector where the new station was positioned a few meters away from the former emplacement because of a potential risk of destruction due to combustion of the wood. (e) and (f) - Comparison of wind direction and speed between May-July 2018 and July-October 2018. For both periods the mean speed was 10 m s^{-1} with a standard deviation of 7 m s^{-1}.

Furthermore, weather conditions during the whole period of the experiment were rather calm, with rare rainy events evenly distributed at the end of the spring season and the beginning of the fall season. Since both wind direction and speed were similar during May-Jul and Jul-Oct periods (see Fig. 3.5e and 3.5f), it can thus be suggested that the tremendous increase in free-air radon activity observed at the SE station is related to the volcanic plume itself, especially because this station was installed in the windiest part of the SE sector (Fig. 3.4), downwind the active Bocca Nuova vents. Although sustained degassing activity occurred throughout the study period, it is worth noting that several signs of volcanic unrest were noticed, starting mid-July 2018 right after the new sets of dosimeters were installed around the crater rim. Evidences for this unrest may be found in the occurrence of strombolian explosions within the Central Crater (see also section 2 and Marchese *et al.* 2019), increasing thermal anomalies (Fig. 3.2), increasing SO_2 fluxes (see Supplementary Material) and higher tremor with noticeable excursions into the red alert zone (e.g. Bollettino settimanale sul monitoraggio vulcanico, geochimico e sismico del vulcano Etna, 20/08/2018 - 26/08/2018, INGV 2018). It thus suggests a correlation between stronger magmatic activity at the summit craters and increased radon activity in the air (and possibly also at the ground level) at the summit area of the volcano (see discussion hereafter).

3.1.5 Discussion

3.1.5.1 Radon enrichments in Mt. Etna gas plume

[18] In each summit sector of the volcano where the plume contribution is low or even virtually negligible (reference stations, NW, NE (including the Voragine hotspot) and SW sectors), the ratio of free-air to ground-level radon activities (termed hereafter air-soil ratio) range from 0.33 ± 0.23 to 0.86 ± 0.37, with an average value of 0.53 ± 0.20. In marked contrast, the air-soil ratio in the SE sector averages 2.24 ± 0.85. Together with the high mean free-air activity observed in the same sector, this suggests a significant radon enrichment in the crater plume compared to the atmospheric background, in agreement with a theoretical model that proposed high plume emissions of radon from open-conduit volcanoes due to the persistent regeneration of radon in the degassing reservoir at depth by the decay of non-volatile ^{226}Ra (Terray *et al.* 2018). In order to quantify this enrichment, the local contribution of soil degassing must be taken into account and subtracted. To do so, we assume that the air-soil ratio of 0.53 ± 0.20 represents the typical vertical gradient of radon activity in air from soil degassing in the absence of external aerial sources, which is in qualitative agreement with 1D vertical turbulent diffusion models (Jacobi & André 1963). It can be tentatively assumed that such a vertical gradient also applies to the SE sector of Mt. Etna Central Crater. Therefore, it is possible to compute that the contribution from radon soil emanation at 1 m above ground level is 0.53×301 (mean ground level activity) = $160\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$. Considering the average free air radon activity for the SE sector ($704\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, Table 3.1), this leads to a radon enrichment in the plume of $704\text{-}160 \approx 550\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$.

[19] This figure is the first direct estimate of radon activity in a gas plume released by an open-conduit volcano. Nonetheless, a previous study on Mount Erebus (Polian & Lambert 1979) dealt with plume activities of aerosol-attached ^{218}Po (the first daughter of ^{222}Rn) in the range 170-586 $\mathrm{pCi\,m^{-3}}$ (6.3-21.7 $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$). The comparison of these two estimates is not straightforward since significant radioactive disequilibria prevail between radon and its first daughter in the lower atmosphere ((^{218}Po/^{222}Rn) activity

ratio as low as 0.45 during summertime, e.g. Kojima 1996). Furthermore, a significant fraction of ^{218}Po atoms is not attached to aerosol particles and cannot be sampled by standard filtration methods (Tokonami *et al.* 1996), this fraction of unattached atoms being preponderant in water-saturated atmospheres like volcanic plumes. Accordingly, the estimate proposed by Polian & Lambert (1979) must be regarded as a minimum value. Conversely, our estimate of radon activity in the volcanic plume is one order of magnitude lower than that measured in mid-temperature fumarole discharges from VOR Crater (Giammanco *et al.* 2007). Because many fumaroles are located on the inner walls of the Central Crater and along the fracture swarm extending from North-East Crater to South-East Craters (Figure 3.1a), it cannot be ruled out that they contributed to the radon activity measured by our monitoring stations. This contribution however, likely remains moderate since active fissures in the SE sector are mostly located downslope the summit flank (Fig. 3.1a), so that dominant winds blow fumarolic gases away from our monitoring stations. Whatever be this contribution, the value of 550 Bq m^{-3} for the bulk volcanic plume in the SE sector thus should be regarded as a maximum estimate, albeit realistic.

3.1.5.2 Spatial variability of radon activity and degassing pathways

[20] As previously discussed and apart from the Voragine hotspot, the highest radon activities were measured in the SE sector of the Central Crater, which is the most exposed area to the volcanic plume during the study period. Looking into more details, a significant variability of free-air radon activities is observed in this sector (Table 3.1). The three southernmost stations in the SE sector show relatively medium to high values (in the range 80-222 Bq m^{-3}) whereas the two northernmost stations measured up to 2500 Bq m^{-3}, the highest value recorded in free-air at the summit of Mt. Etna, with the exception of the VOR hotspot. These two latter stations were located not only in the windiest subsector of the SE sector (Fig. 3.4b), but also the closest to the BN2 vent, a few tens of meters downwind. Furthermore, passive dosimeters at one of these two stations were retrieved in July 2018 and immediately replaced by new ones. While radon activity at this station remained moderate between May and July (73 ± 20 Bq m^{-3}), a sharp increase was noticed for the second period, peaking at 1091 Bq m^{-3}. Interestingly, the BN2 vent opened and started to be active on August 16, 2018, which implies that the gas released from the new vent could be associated with the observed radon increase during the second period of exposure. This could be due either to a lower dilution of the gas plume arising from BN2, or to a higher content of radon in the gas discharge from the new BN2 vent. No matter what scenario applies best, these results suggest that a change in the degassing process – through the opening of a new vent – can be tracked through radon monitoring in air.

[21] The situation is rather different for the Voragine hotspot, where the highest radon activity is found at ground level. At this station, free-air radon activity could merely result from the vertical gradient of radon diffusion from soil to air at 1 meter above ground level (air-soil ratio of 0.33). The high radon activity at this place, thus, does not necessarily implies that the plume issued from VOR vent was particularly enriched in radon. Nevertheless, extremely high radon activities next to the VOR vent are not puzzling, even at ground level. This vent formed in August 2016 in a zone that was highly fractured by the 2015-2016 paroxysmal episodes at Voragine Crater. Before the vent opening, those fractures served as main pathways for soil gas emissions and fumarole discharges while the main degassing vents within

the Voragine were still plugged (Marchese *et al.* 2018). When the radon monitoring station was installed in 2018, we measured a soil temperature of 360 °C at a depth of 30 cm with a Type K thermocouple placed within one sealed crack on the eastern rim of Voragine, just nearby the station that recorded the radon hotspot. Therefore we propose that the fissure swarm on the eastern rim of Voragine was one of the most permeable part of the crater structure, allowing deep gas ascent, as suggested for a previous eruptive cycle (Giammanco *et al.* 2007).

3.1.5.3 Temporal variability of radon activities as a tool for volcano monitoring ?

[22] As shown in Figures 3.5a to 3.5d, a marked temporal evolution between the two exposure periods in each sector of the volcano was observed. While ground-level emissions of radon appear slightly higher during the second period on the northern side of Central Craters, free-air activities are markedly enriched on the southern side, especially at that station most exposed to dominant wind in the SE sector (Figure 3.5). It suggests that most radon emissions, either through soil degassing or by plume outgassing, occurred during the period July-October 2018 when the volcano was more active. Increased radon activities in soils were previously noted during eruptive periods at Mt. Etna, notably on the southern flank of the summit area (Neri *et al.* 2016). However, this is the first time that an increase in radon activity is observed in a gaseous plume released from the craters of an open-conduit volcano. A simple wind effect due to a change in wind direction can be ruled out since the wind regime remained stable between the two periods (Fig. 3.5e and 3.5f). In the meantime, as the summit craters were progressively reactivating, SO_2 flux analysis suggests a gradual increase of the degassing activity between May and October 2018 (see Supplementary Material). Even though the day-to-day variability of SO_2 flux is high, both mean and maximum SO_2 fluxes are higher during the second period as well as the detrended cumulated SO_2 flux values (see Supplementary Material). Although the time-evolution of radon activity in the plume of Etna is based on rather limited number of samples, its apparent correlation with SO_2 fluxes in a period of progressive unrest may give expectancies for the potential of in-air radon measurements as a tracer of volcanic activity.

[23] Furthermore, while radon activity in the volcanic plume could be up to 15 times higher during the July-October period (Table 3.1 ; Figure 3.5), it is worth noting that the SO_2 flux showed a much more limited increase, by about 10 % (see Supplementary Material). It is well known that variations in SO_2 fluxes released in the atmosphere are directly proportional to the magma influx at depth (Andres *et al.* 1993). Hence, despite slightly increased SO_2 degassing during the second period, it can be assumed that the amount of magma degassing per unit of time did not drastically change between the two periods. In such a case, theoretical models predict that the flux of radon produced in the degassing magma is constant (Terray *et al.* 2018). However, because radon is a radio-isotope with a short half-life (3.8 days), radon activity in the gas phase can vary according to the transfer time of gases from the degassing reservoir to the surface (Terray *et al.* 2018). We can assume that the 15 times increase in radon activity between the two exposure periods was solely due to a transfer time variation, which would be the case if the mean plume dilution rate at the monitoring station was not significantly different for the two periods and if the contribution of steaming fumaroles was negligible. An increase in radon activity by a factor of 15 would be achieved in 3.9 radon half-lives. In other words, the observed increase in radon

activity could be explained by a transfer time of gases 15 days shorter after the beginning of the July 2018 volcanic unrest. The ^{210}Pb-^{210}Bi ^{210}Po systematics in Mt. Etna gases allowed estimating a gas transfer time in the range of 1-3 days during eruptive events (Terray *et al.* 2018) and up to 17 days during quiescent degassing (Lambert *et al.* 1985). Although the 15-day shorter transfer time deduced from the present study corresponds to a maximum estimate, it is in fair agreement with the difference between the estimates of Lambert *et al.* (1985) and those of Terray *et al.* (2018). It thus suggests, in agreement with the moderate increase in SO_2 flux, that the summer 2018 eruptive activity was not triggered by an important reinjection of deep volatile-rich magma in the shallow plumbing system but instead by the shallower degassing of the already present magma batch (shorter transfer time of gases leading to higher radon activities). We propose that in-air ^{222}Rn activities - thanks to the radioactive properties of radon which make it sensitive to degassing kinetics and, hence, degassing depth - could be an interesting monitoring parameter in addition to SO_2 and other geochemical and geophysical methods.

3.1.5.4 Radiological effects and radon hazard assessment

[24] The European regulations for public exposure to radon (EURATOM 2013) recommend that radon activity in working places always remains below the threshold of 300 Bq m^{-3} because of the potential damages of this radioactive gas to the respiratory system. Exposure to high levels of radon has been recognized as a major cause of lung cancer (Lubin *et al.* 1995). Two hotspots where radon activities exceed by far this threshold were found on the crater rim of Mt. Etna, on each side of the small hill between the Voragine and Bocca Nuova craters (Fig. 3.4b). Radon activities as high as 1 kBq m^{-3} are rare for outdoor environments and indicate that volcanic exhalations are a major source of radioactivity into the local air. Accordingly, the radon uptake through inhalation may be of concern for those people who either visit the volcano or work on it (e.g., volcano guides, scientists). Radon activities measured at one meter of elevation above the ground are the most relevant to assess the respiratory uptake. For activities between 1.1 and 8.8 kBq m^{-3} (Table 3.1), the radiological dose rate can be calculated in the range 16-131 µSv h^{-1} using a conversion coefficient of 1.5×10^{-5} mSv(Bq.h.m^{-3})$^{-1}$ (obtained from a dose coefficient of 6.7 mSv(mJ.h.m^{-3})$^{-1}$ and an equilibrium factor of 0.4 between radon and its daughters) as recommended by the International Commission on Radiological Protection (norm 137, Paquet *et al.* 2017). For tourists spending a few tens of minutes at the summit of Mt. Etna once in a lifetime, the equivalent dose transmitted to their body remains very low and most likely harmless. For instance, a tourist walking on the path around the Central Crater, spending 10 minutes close to the Voragine hotspot and 20 minutes on the southern slope, would receive a dose of ca. 27 µSv, which is only 2 % of the worldwide typical yearly exposure to radon. However, for volcano guides spending up to 4 hours per day at the summit of the volcano, this on a daily basis all the touristic season long, the dose rate may be significantly higher. In a probable scenario of 30 minutes exposure at the identified radon hotspots once a day, the received radiological dose can be computed as : $(131 \times 10'/60' + 16 \times 20'/60') \times 10^{-3}$(mSv/working day) $\times$ 100 (working day/y) (assuming the season peak lasts from early May to late September with 5 working days a week) = 2.7 mSv a^{-1}. This value is twice higher than the typical exposure due to radon (1.26 mSv a^{-1}, UNSCEAR 2000). Although many other factors - out of the scope of the present study - should be considered in order to refine this

assessment (radon daughters concentrations, radioactive aerosol particle size distribution, exact duration of exposure, use of individual protective devices such as gas masks), the present study strongly suggests that radon should be included in future studies on volcanic-gas-related health hazards.

3.1.6 Conclusions

[25] This first experiment of radon dosimetry in air at an active volcano revealed free-air radon levels significantly higher than the atmospheric background in the zones most exposed to volcanic gases (up to a few kBq m^{-3}). Radon in such a dynamic environment could come from diffuse soil degassing, low- to mid-temperature steaming fumaroles and from the main gas plume made of primary magmatic vapor. In the lack of a detailed knowledge of local meteorological effects inside the Central Crater of Mt. Etna, the contribution of each potential source of radon could not be deciphered. However, in the SE sector of the Central Crater, the most exposed to the volcanic plume because of the main regional NW wind, a significant radon enrichment was measured in air at 1 m above the ground. This observation strongly supports high radon concentrations in the main gas plume ($\approx$ 550 Bq m^{-3}). This is the first direct evidence of primary magmatic gases being significantly enriched in radon, which implies that radon does not completely decay away within magmatic gas bubbles before reaching the surface. The transfer time of gases between the degassing reservoir and the surface is thus as short as a few days, or a few weeks at most, thus supporting previous theoretical studies.

[26] The main degassing pathways, either through open vents or through fracture systems, are markedly identified by radon hotspots with free-air activities above 1000 Bq m^{-3} and up to 8800 Bq m^{-3}. This observation confirms that radon is a useful geochemical tracer of shallow degassing processes at active volcanoes. Furthermore, an increase of radon free-air activity in the SE sector, most exposed to the crater plume, was observed during an episode of eruptive activity, starting in July 2018 and characterized by increasing SO_2 fluxes, volcanic tremor and surface manifestations. Interestingly, radon activities increased up to 15 times during the volcanic unrest. Such pattern is best explained by a 15-day shorter transfer time of gases from a constant volume of magma, or in other words by degassing occurring at shallower depth beneath the active craters. The results of the study should encourage further studies on radon in volcanic plumes in order to fully appraise the potential of radon monitoring in ambient air at active volcanoes as a useful tool for volcano monitoring, in complement to other geochemical and geophysical parameters. While passive dosimetry appears of interest as an easy-to-deploy and cheap technology to characterize the baseline of in-air radon activities, efficient volcanic monitoring will require more sophisticated technologies with near-real time response (e.g. Terray *et al.* 2020a). In particular, it will be of the utmost importance to quantify radon fluxes of primary magmatic origin and to understand how they may vary in relation with shallow magma dynamics.

[27] Finally, radon activities higher than 1 kBq m^{-3} found at some places of Mt. Etna summit area could cause health concern for regular workers on the volcano. Further studies should be devoted to a detailed radiological study of exposure to radon of volcanic origin in order to propose individual actions leading to a mitigation of potential health effects.

3.1.7 Supplementary material

This supporting information provides a description of the methodology used for measuring SO_2 flux at Mt. Etna and an analysis of SO_2 flux variation during the period of April-October 2018. Figure 3.6 displays the daily SO_2 flux over the whole period. The cumulative SO_2 flux is represented in Figure 3.7 and the detrended cumulative flux is shown in Figure 3.8.

The daylight bulk sulphur dioxide (SO_2) flux from the summit craters of Mt. Etna was measured by the ultraviolet scanning spectrometer FLAME (FLux Automatic MEasurements) DOAS network. The network consists of nine ultraviolet scanning spectrometer stations placed at ~7 km apart one from each other and located at an altitude of ~900 m a.s.l. on the flanks of Mt. Etna (Salerno *et al.* 2018). Each station scans the sky for almost 9 h, intersecting the plume at a mean distance of ~14 km from the summit craters and acquires a complete plume-scan in ~5 min. Records are not stationary as time stamp depends on wind-plume direction drifting in area of the volcano not covered by the network. Open-path ultraviolet spectra are reduced on site applying the DOAS technique and using a modelled clear-sky spectrum (Salerno *et al.* 2009a). Inverted data are transmitted to the INGV, Osservatorio Etneo, in real-time where SO_2 emission rates are computed in tons per day (t/d). Uncertainties on flux estimates range between –22 and +36 % (Salerno *et al.* 2009b). A detailed methodological description of plume SO_2 flux measurements can be found in Campion *et al.* (2010).

Data presented in the study consist in 173 measurements of daily SO_2 flux collected between April and October 2018 (Fig. 3.6). Looking at the 7-day moving average, a long term cyclic evolution can tentatively be identified with alternating phases of increasing and decreasing fluxes, each lasting about two weeks to one month. In more details, the first exposure period of radon dosimeters (late May – early July) is characterized by low SO_2 emissions following a smooth increasing trend. The second exposure period peaks at two maxima separated by a gap in SO_2 emissions. The first maximum appears simultaneously with the unrest in eruptive activity noticed within Bocca Nuova early July (see main article for further details), while the second one corresponds to the BN2 vent opening and the SE fissural eruption.

Averaged SO_2 flux can be estimated for the two periods of interest. During the first exposure period, it has a mean value of 2700 t/d (900 t/d standard deviation) with minimum and maximum values of 900 t/d and 4600 t/d, respectively. The mean SO_2 flux during the second period is slightly higher with a mean value of 3000 t/d (1300 t/d standard deviation) and ranges between 600 t/d and 6600 t/d. At the first glance, it thus seems that SO_2 emissions remain rather constant throughout the study period although a statistical approach may enhance significant differences, as detailed below.

In order to further explore magnitude and temporal changes in SO_2 flux record over the study period, data was detrended such as to show only absolute changes in values and to allow potential cyclical patterns to be better identified (e.g. Wu *et al.* 2007). Detrending analysis was carried out by applying a linear regression analysis on the cumulative SO_2 flux over time (Fig. 3.7), and then computing the residuals between the cumulative data and the best fit linear model (Fig. 3.8). At first order Figure 3.7 shows that SO_2 flux remains mostly steady throughout the April-October period. However, several inflexion points can be observed in the increasing trend suggesting that SO_2 fluxes do subtly vary. This is

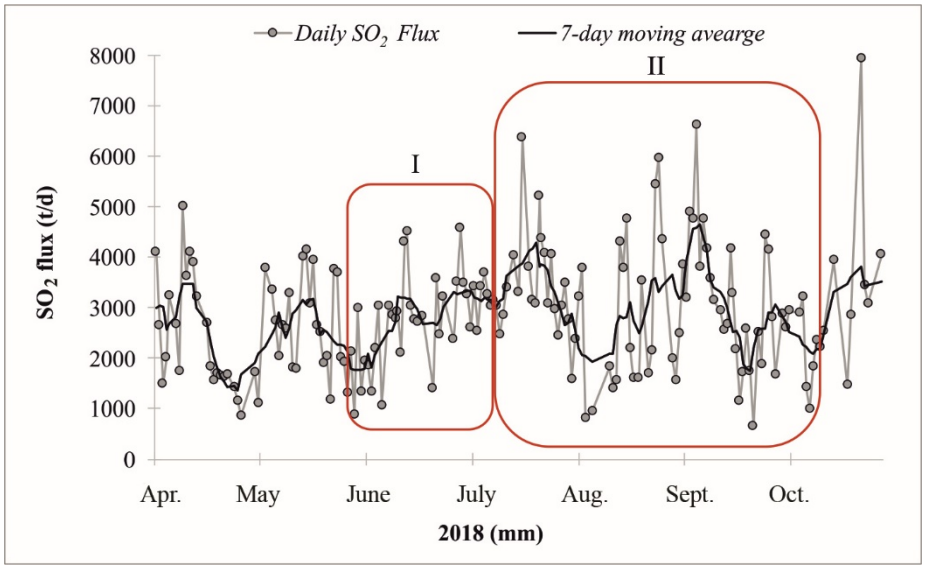


FIGURE 3.6 – Daily SO2 flux between 1st April and 31st October 2018. The red boxes correspond to the two exposure periods of radon dosimeters.

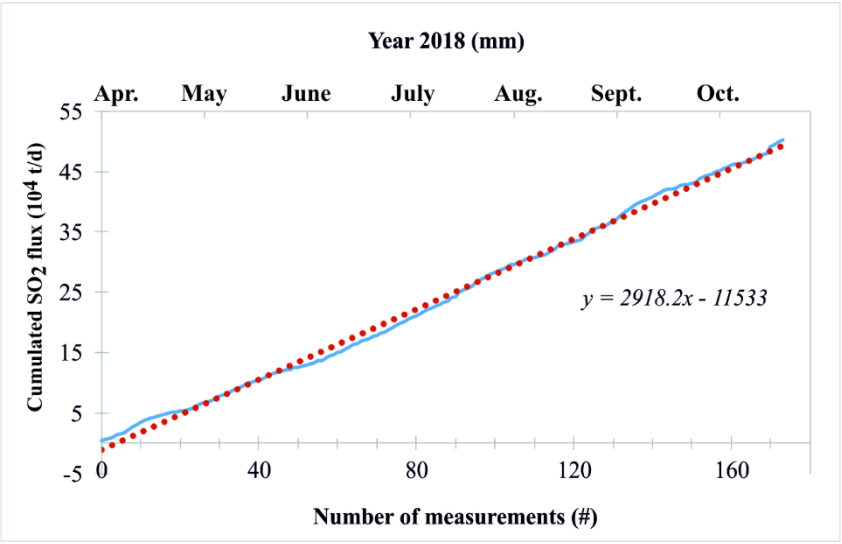


FIGURE 3.7 – Cumulative daily SO_2 flux between 1st April and 31st October 2018 and its linear regression with best fit equation.

much more obvious when analyzing detrended data (Fig. 3.8) for the two exposure periods (red boxes). The oscillatory behavior of cumulated SO_2 emissions indeed indicates that there was a low decrease in SO_2 outgassing from late May to early June compared to the six-months trend. In marked contrast, SO_2 detrended data then follow an increasing trend up to their climax early September, despite the previously outlined hiatus from early- to mid-August. As a whole, the period July-October, for which other signs of activity unrest are observed (see main text for further details), is characterized by a subtle increase in SO_2 fluxes too, although its magnitude is much lower than that observed for radon emissions.

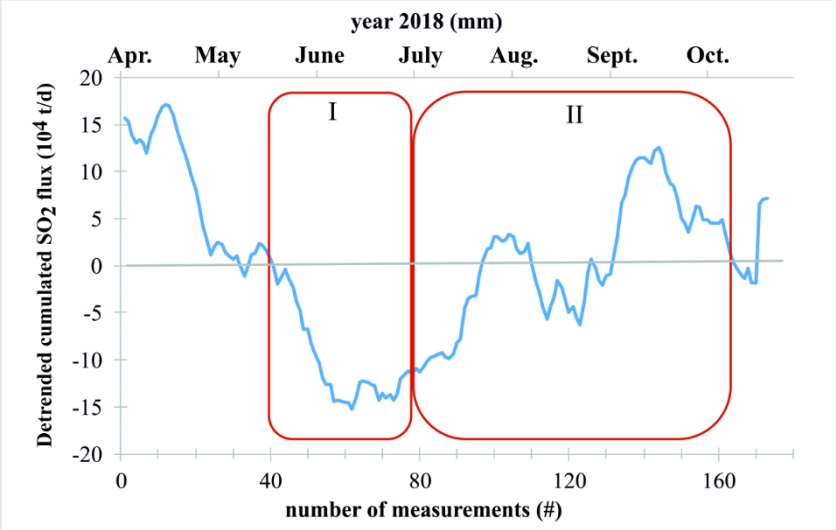


Figure 3.8 – Detrended cumulative daily SO_2 flux between 1st April and 31st October 2018. The red boxes correspond with the two exposure periods of radon dosimeters.

3.1.8 Leçons de la réitération du réseau de mesures en 2019

Suite aux résultats obtenus à l'issue de la campagne de dosimétrie passive de l'été 2018, de nouvelles stations équipées de dosimètres passifs ont été déployées pendant l'été 2019 au bord du Cratère Central de l'Etna. Cette seconde campagne avait notamment pour objectifs de déterminer si l'enrichissement en ^{222}Rn dans le panache observé en 2018 était toujours présent, et si oui, de comparer son niveau à celui de l'année précédente. Pour ce faire, seul le secteur Sud-Est a été ré-équipé de stations, ainsi que la lèvre nord-occidentale de la Bocca Nuova peu exposée aux gaz volcaniques, afin d'obtenir une valeur de référence pour 2019. De surcroît, une station a également été installée aux abords de l'évent de la Voragine pour confirmer les niveaux exceptionnellement élevés mesurés en 2018. La période d'exposition a duré 84 jours, du 25 Juin au 17 Septembre 2019. Les stations, conçues sur le même principe que les précédentes (voir la sous-section 3.1.3), ont été ré-installées pratiquement aux mêmes points (les coordonnées des stations de 2018 sont données dans la table 3.1), avec une incertitude de positionnement de quelques mètres. Sur les 10 stations installées, les 3 stations les plus septentrionales n'ont pas pu être récupérées à cause de l'activité explosive apparue dans la Voragine au début du mois de septembre 2019 qui rendait l'accès à ces trois sites de mesures particulièrement dangereux. Les résultats obtenus à partir des 7 stations restantes sont rapportés dans la table 3.2. Tout d'abord, la station de référence au Nord-Ouest indique des niveaux d'activités de radon tout à fait comparables à ceux mesurés dans cette zone en 2018 (voir table 3.1), et présente un rapport air/sol de 0.47 ± 0.14, tout à fait typique des zones où l'influence du panache est négligeable (0.53 ± 0.20 selon Terray *et al.* 2020b). Cela suggère que le bruit de fond local de ^{222}Rn n'a pas significativement évolué entre 2018 et 2019. L'activité moyenne à 1 mètre du sol dans le secteur Sud-Est s'établit quant à elle à $100 \pm 16\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, un niveau inférieur à la moyenne des activités à 5 cm du sol ($161 \pm 56\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$). Les résultats obtenus en 2019 ne reproduisent donc pas le schéma observé en 2018, caractérisé par une activité dans l'air libre supérieure à l'activité mesurée à quelques centimètres du sol. Au contraire, les activités obtenues en 2019 dans le secteur Sud-Est présentent des similitudes avec les activités mesurées en 2018 dans les secteurs Nord-

TABLE 3.2 – Activités de ^{222}Rn mesurées par dosimétrie passive au cours de l'été 2019. L'incertitude sur les valeurs moyennes correspond à l'écart-type des différentes mesures, divisé par la racine carrée du nombre de mesures disponibles.

Secteur	Lat	Lon	Activité de ^{222}Rn (Bq m^{-3}) Sol	Air
Nord-Ouest	37.7522	14.9911	131 ± 26	61 ± 14
Sud-Est	37.7487	14.9939	85 ± 18	105 ± 22
Sud-Est	37.7488	14.9943	415 ± 71	163 ± 31
Sud-Est	37.7491	14.9949	73 ± 16	58 ± 14
Sud-Est	37.7494	14.9954	205 ± 38	78 ± 17
Sud-Est	37.7496	14.9958	51 ± 13	68 ± 16
Sud-Est	37.7501	14.9960	134 ± 26	126 ± 25
Moyenne			161 ± 56	100 ± 16

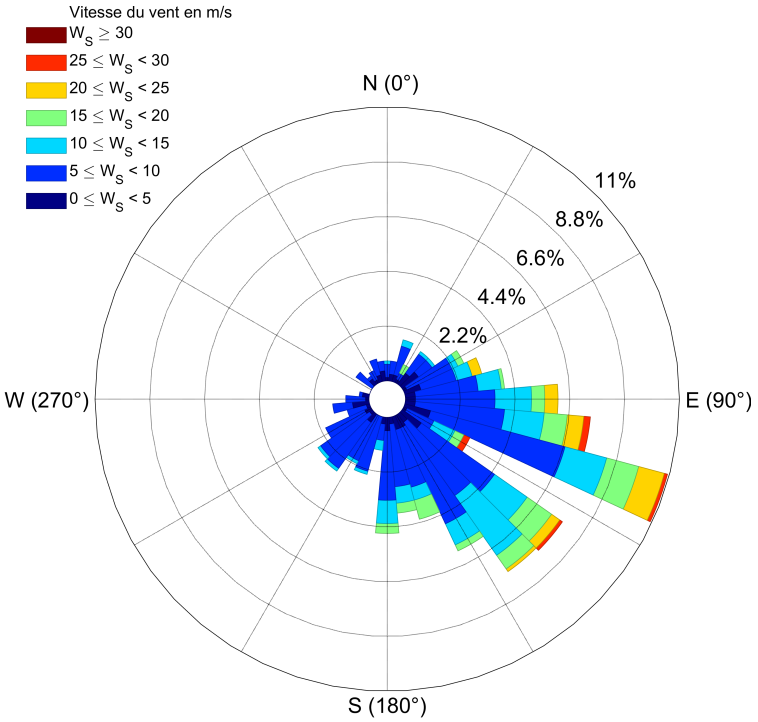


FIGURE 3.9 – Rose des vents correspondant à la période d'exposition des dosimètres au cours de l'été 2019. Les données sont extraites des radio-sondages effectués à Trapani, en Sicile nord-occidentale (voir la sous-section 3.1.3 pour le détail méthodologique). Les directions rapportées sont les directions dans lesquelles souffle le vent, et non les directions de provenance du vent.

Est et Sud-Ouest, tant au niveau des activités moyennes au niveau du sol ($161 \pm 56\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ à comparer à $155 \pm 43\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ et $186 \pm 62\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, respectivement), au niveau de l'air libre ($100 \pm 16\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ à comparer à $75 \pm 10\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ et $90 \pm 15\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, respectivement) qu'au niveau du rapport air/sol (0.62 à comparer à 0.53).

Pour autant, le secteur Sud-Est du cratère était en 2019 sous le même vent dominant qu'en 2018 (voir figure 3.9), ce qui implique que les dosimètres en position haute ont bien été exposés au panache de gaz. De plus, si le rapport air/sol du secteur Sud-Est n'est pas significativement différent de celui de la station de référence (0.62 ± 0.24 vs. 0.47 ± 0.14, incertitudes à 2σ), on peut néanmoins estimer une limite maximale de l'excès d'activité associé au panache. En considérant que le rapport air/sol dans le secteur SE devrait être de 0.47 en l'absence de panache, on peut estimer semi-quantitativement un enrichissement du panache en radon de l'ordre de $25\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, ce qui donne un ordre de grandeur maximal.

L'enrichissement apparait donc très faible en comparaison de la valeur de $550\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ estimée en 2018. Deux explications possibles peuvent être proposées (Terray *et al.* 2020b) : (i) le temps de dégazage serait plus long en 2019 ; (ii) le temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage serait plus court en 2019. La première de ces deux options est peu vraisemblable dans la mesure où le Cratère Central présentait à l'été 2019 une activité éruptive soutenue avec la présence de magma en sub-surface (construction d'un cône dans la Voragine et activité strombolienne dans la Bocca Nuova). La seconde explication est quant à elle incohérente avec l'observation que les flux de SO_2 sont similaires entre les deux périodes ($\approx 2800\,\mathrm{t\,j^{-1}}$ en moyenne en 2019, $\approx 2900\,\mathrm{t\,j^{-1}}$ en 2018), ce qui implique des dynamiques magmatiques très proches et donc des taux de renouvellement comparables.

Il est également intéressant de rappeler que l'unique station du secteur Sud-Est remplacée au milieu de l'été 2018 présente entre mai et juillet un rapport air/sol tout à fait comparable à la valeur trouvée en 2019 (0.57 vs. 0.62, voir tables 3.1 et 3.2), et des activités également tout à fait similaires à celles de 2019 ($127\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ au sol, $73\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ dans l'air). Cela suggère donc que : (i) la norme de l'enrichissement en radon du panache pourrait être de quelques dizaines de $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ seulement et que (ii) l'excès de $550\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ déduit de la campagne de 2018 pourrait correspondre à un phénomène de dégazage exceptionnel s'étant produit dans la seconde partie de l'été. Les résultats de 2019 permettent donc de rediscuter la cause de cette anomalie exceptionnelle. En effet, l'explication initialement proposée reposait sur un temps de transfert du gaz vers la surface beaucoup plus court à la faveur de la remontée du magma sous la Bocca Nuova (Terray *et al.* 2020b). Si cette explication était la seule valable, un enrichissement similaire aurait du être observé en 2019 car une activité encore plus soutenue se déroulait dans le Cratère Central.

Une nouvelle interprétation peut être établie à la lumière d'une étude récente consacrée aux variations du flux de CO_2 et du rapport CO_2/SO_2 dans le panache au cours de l'année 2018 (Gurrieri *et al.* 2020). Les réseaux de surveillance géochimique de l'Etna ont en effet observé à partir de juin 2018 de fortes oscillations du flux de CO_2 émis dans les zones périphériques du volcan (figure 3.10). Ces oscillations, de longue période (1 à 2 mois), sont classiquement reliées à l'arrivée par impulsions successives d'un magma profond riche en CO_2 dans le système d'alimentation. Chaque impulsion pressurise le système d'alimentation, et entraine initialement une augmentation du flux de CO_2 à travers le sol, suivie d'une décroissance lorsqu'une partie des contraintes a été libérée et que le dégazage peut s'effectuer

principalement via le conduit principal. Il est intéressant de remarquer que la première période de mesure du radon en 2018 correspond à une phase d'augmentation du flux de CO_2 périphérique alors que la seconde période recouvre plusieurs cycles de variation du flux (voir figure 3.10). A la lumière du modèle proposé par Gurrieri *et al.* (2020), on peut donc proposer le scénario suivant pour les émissions de radon :

1) L'enrichissement en radon détecté dans le panache au cours de la seconde partie de l'été 2018 correspond à l'émission d'un gaz profond riche en CO_2 et en ^{222}Rn. Nous avons en effet montré dans le chapitre 2 que le radon est extrêmement volatil y compris à haute pression et il rejoint donc logiquement la phase gazeuse lors de la formation de bulles de CO_2. Notons également que cette émission ne pouvait pas être soupçonnée à partir du flux de SO_2 puisque cette espèce n'est volatile qu'à basse pression (vers 2-4 km) contrairement au CO_2 qui dégaze plus profondément (Aiuppa *et al.* 2007). Par conséquent, le flux de SO_2 associé à ce nouveau magma n'a été observé qu'à partir de la fin d'année 2018 lorsque les impulsions successives ont conduit à sa mise en place à faible profondeur, ce qui a entrainé l'éruption latérale de Noël 2018 (Calvari *et al.* 2020). Par ailleurs, l'émission magmatique de CO_2 au sommet du conduit principal est confirmée par l'augmentation du rapport CO_2/SO_2 dans le panache à plusieurs reprises au cours de l'été 2018 (Gurrieri *et al.* 2020).

2) A l'inverse, cette nouvelle phase gazeuse riche en CO_2 ne s'échappait pas encore du magma par le conduit principal au début de l'été mais préférentiellement par les flancs, ce qui pourrait expliquer qu'un enrichissement en radon dans le panache n'ait pas été observé au début de l'été. Même si nous ne disposons pas des valeurs de flux de CO_2 du sol et du rapport CO_2/SO_2 dans le panache pour l'année 2019, on peut supposer que le dégazage s'effectuait uniquement à partir d'un magma superficiel mis en place en 2018, ce qui expliquerait qu'un enrichissement particulier n'ait pas non plus été mis en évidence.

Quoi qu'il en soit, le ^{222}Rn dans le panache apparait comme une grandeur extrêmement variable et donc intéressante à mesurer de façon régulière pour mieux comprendre et, le cas échéant, surveiller l'activité volcanique. Un suivi à plus haute fréquence permettrait de confirmer ce scénario, en comparant l'évolution du radon dans le panache à celle des autres paramètres géochimiques.

3.2 Apport de l'analyse haute fréquence du radon dans les panaches de gaz : vers un monitoring du radon en temps réel

L'utilisation de la dosimétrie passive a permis de mettre en évidence des variations très amples de l'activité du radon dans l'air sur la lèvre du cratère de l'Etna, jusqu'à plus d'un ordre de grandeur par exemple entre les périodes Mai-Juillet et Juillet-Octobre 2018. De telles variations sont probablement liées à l'injection d'un magma profond riche en gaz dans le système d'alimentation, sans que l'on puisse pour autant exclure un effet du temps de transfert (Terray *et al.* 2020b). Cependant, la très faible résolution temporelle de la méthode passive qui nécessite des temps d'acquisition de plusieurs mois et le remplacement manuel des dosimètres, ne permet pas de conclure précisément quant à la cause de ces variations. Dans le cas de l'étude menée en 2018, un suivi quotidien ou horaire de l'augmentation du

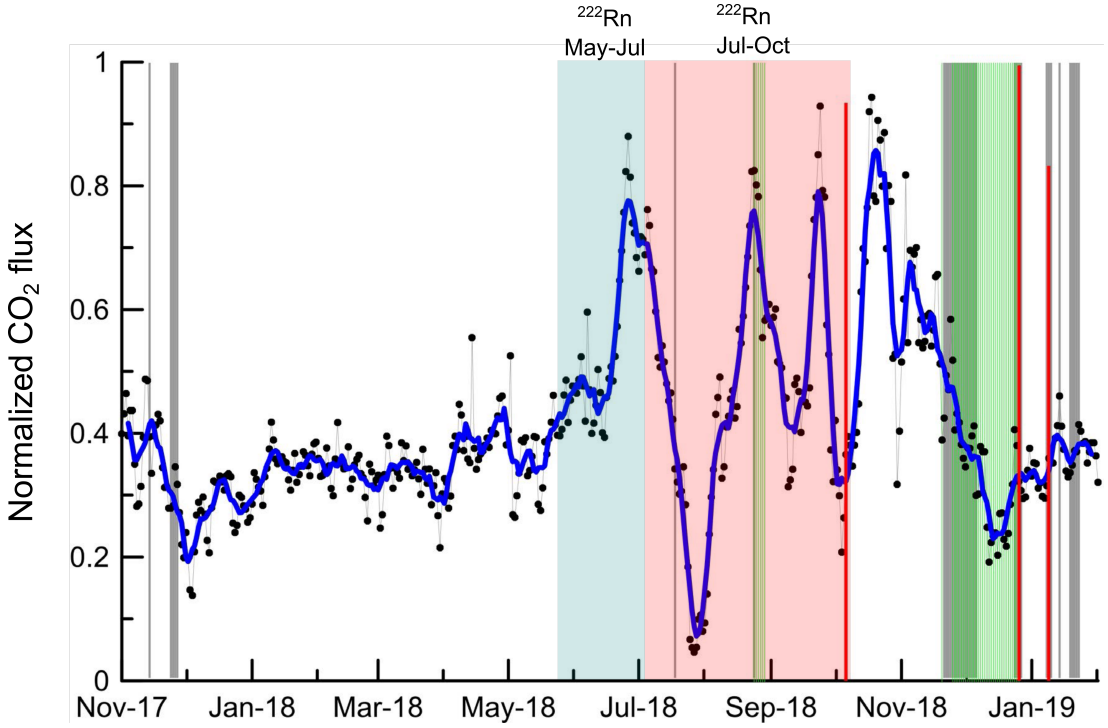


Figure 3.10 – Flux normalisé de CO_2 du sol émis par l'Etna en 2018, déterminé à partir de mesures effectuées sur plusieurs stations localisées sur le flanc de l'Etna (figure modifiée d'après Gurrieri *et al.* 2020, pour y intégrer les périodes de mesure de ^{222}Rn par dosimétrie passive). Les points noirs correspondent aux valeurs quotidiennes et la courbe bleue à la moyenne glissante sur 7 jours. Les barres grises, vertes et rouges indiquent respectivement les évènements d'émission de cendres au sommet, les épisodes éruptifs (activité strombolienne ou effusive) et les principaux séismes de magnitude $M > 4$.

niveau de radon aurait apporté des éléments décisifs quant à l'interprétation de l'anomalie observée : par exemple, une corrélation avec les phases d'injection de CO_2 dans le sol aurait signé sans ambiguïté le scénario d'une origine profonde. À l'inverse une évolution décorrelée des deux paramètres aurait suggéré un lien de causalité moins direct voire absent. Nous avons donc cherché à développer une instrumentation permettant d'accéder à l'activité du radon dans un panache de gaz volcanique avec une résolution temporelle plus élevée.

3.2.1 Développement d'une instrumentation pour la dosimétrie du radon en temps réel dans l'air sur les volcans

3.2.1.1 Définition du concept instrumental

La définition d'une instrumentation pour la dosimétrie en continu du radon dans un panache de gaz volcanique doit à la fois prendre en compte les exigences métrologiques liées aux objectifs scientifiques poursuivis et les contraintes fortes liées à l'environnement de déploiement. Dans le cadre de notre étude, l'exigence métrologique principale est d'effectuer la mesure du radon avec une résolution temporelle

plus élevée que ne le permet la dosimétrie passive.

Le choix de la résolution temporelle de la mesure est crucial car il détermine la nature des phénomènes qu'il sera possible d'étudier grâce à la série temporelle de ^{222}Rn dans l'air. En effet, tout phénomène périodique ou quasi-périodique de fréquence supérieure à la moitié de la fréquence d'acquisition ne sera pas identifiable dans les données. Même si les connaissances actuelles sur les concentrations de radon dans l'air d'un cratère actif sont extrêmement limitées, on peut supposer l'existence de diverses modulations du signal radon dans l'air. Ces modulations peuvent être classées en trois catégories principales :

- Modulations liées au flux de radon émis par le sol et les fumerolles. Les nombreuses chroniques des concentrations de radon dans les gaz du sol et les fumerolles volcaniques ont permis de mettre en évidence l'existence de diverses modulations liées principalement aux variations barométriques (Zimmer & Erzinger 2003; Richon *et al.* 2010), thermiques (Cigolini *et al.* 2016) et aux forçages tidaux (Cigolini *et al.* 2016). Ces différentes modulations se manifestent à différentes périodes, de $T = 12$ h jusqu'à des périodes de plusieurs mois. Ceci étant, la majorité de ces études concernent les concentrations mesurées dans le sol et les fumerolles et non directement les flux émis dans l'atmosphère. Par conséquent, la question de savoir si les flux de radon sont également caractérisés par ces mêmes modulations demeure ouverte.
- Modulations liées au flux de radon émis par le panache. En effet, les flux et la composition des panaches de gaz sont connus pour présenter des modulations associées aux processus magmatiques, avec des périodes s'étalant de quelques secondes à plusieurs centaines de jours (voir par exemple la récente revue de Pering *et al.* 2019). Même si cela reste à confirmer, il apparait raisonnable de supposer que ces modulations affectent également le radon émis par les panaches.
- Modulations liées aux phénomènes de mélange dans la couche atmosphérique de surface qui peuvent induire des variations de la concentration d'un gaz dans l'air. Il est notamment reconnu que les processus de mélange vertical dans l'atmosphère génèrent un cycle diurne des concentrations de radon près du sol (e.g. Porstendörfer *et al.* 1991), avec des valeurs maximales la nuit lorsque le radon s'accumule dans la couche limite stable et minimales la journée lorsque le mélange vertical s'intensifie. A l'échelle géographique d'un cratère, d'importantes variations du radon peuvent également survenir à cause de changements dans la direction et l'intensité du vent.

Les signatures périodiques pouvant potentiellement être présentes dans le signal de ^{222}Rn sont donc très nombreuses, et associées à des mécanismes multiples. Dans le cadre d'un premier déploiement d'une station de mesure continue, l'objectif d'atteindre une résolution temporelle de l'ordre de 12 heures apparait comme raisonnable dans la mesure où il permettrait d'accéder à la fois au cycle diurne d'origine atmosphérique et au domaine des basses fréquences où des modulations d'origine volcanique (liées aux gaz du sol ou au panache volcanique) sont susceptibles de se manifester. Par conséquent, c'est l'objectif que nous avons retenu.

Les contraintes liées à l'environnement de déploiement sont nombreuses et incluent notamment la difficulté d'accès, l'autonomie énergétique, la présence d'acidité et d'humidité dans l'air, les conditions

Table 3.3 – Principales caractéristiques techniques du dosimètre radon ÆR+.

Paramètre	Valeur
Dimensions	$10.5 \times 3.6 \times 8.6$ cm
Poids total	12 kg
Consommation	330 µA
Périodicité de mesure	15 min
Sensibilité	$0.05\,\mathrm{c\,h^{-1}\,Bq^{-1}\,m^3}$
$t_{10\%}$ à $50\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$	40 h
Gamme de température	0-40 °C
Gamme d'humidité	<80 %RH
Tension de fonctionnement	3.6 V
Autres capteurs	T, RH

météorologiques de montagne et bien sûr le risque de destruction lors d'une éruption. Ces contraintes font qu'un instrument dédié à la mesure continue du radon dans l'air, au sein d'un panache de gaz comme celui de l'Etna, doit préférentiellement :

- avoir une faible consommation, et idéalement pouvoir se passer de panneaux solaires (ce point limite en effet souvent la pérennité des installations comme le rapportent Zimmer & Erzinger 2003).
- être robuste, ce qui inclut en particulier de ne pas être très sensible à l'humidité de l'air, de résister à l'acidité de l'air et de rester stable dans une large gamme de conditions météorologiques.
- être facilement transportable, et donc léger et peu encombrant.
- être assez économique et facilement remplaçable en cas de perte.

Les dosimètres grand-public commercialisés afin de mesurer le radon dans l'habitat ou sur le lieu de travail apparaissent comme des solutions intéressantes pour mesurer le radon dans l'air sur un volcan avec une résolution de l'ordre de la demi-journée tout en répondant aux principaux critères liés à l'environnement de déploiement (faible consommation, faible poids et faible coût). Bien que le cahier des charges de ce genre de produits n'inclut pas le fonctionnement dans un environnement volcanique agressif, une tropicalisation adaptée peut permettre de pallier cette difficulté. Dans la sous-section suivante, nous décrivons l'instrument que nous avons retenu et les adaptations que nous avons réalisées afin de pouvoir le déployer sur l'Etna.

3.2.1.2 Caractéristiques et conditionnement de l'ÆR+ pour un déploiement sur volcan actif

L'instrument que nous avons retenu est le dosimètre ÆR+ de la marque Algade. La table 3.3 résume les principales caractéristiques techniques de l'instrument qui correspondent aux principales attentes en vue d'un déploiement sur volcan actif : petite taille et poids, autonomie énergétique sur pile et sensibilité suffisante. Bien que sa vocation première soit la mesure du radon dans l'habitat par des particuliers, d'autres équipes ont récemment montré l'intérêt de cet instrument dans le cadre d'un usage en géophysique (Galli *et al.* 2019). Le principe de fonctionnement de l'ÆR+ est basé sur la détection des particules α émises par ^{222}Rn et ses descendants de vie courte dans un petit volume interne où circule de façon passive l'air extérieur. La détection est effectuée à l'aide d'une puce en silicium

fonctionnant avec une polarisation extrêmement faible (3.6 V), ce qui permet d'accroitre l'autonomie de l'instrument. Les dosimètres que nous avons utilisé ont été calibrés par la société Algade dans une chambre d'étalonnage raccordée à un étalon du Laboratoire National Henri Becquerel. De plus, la sensibilité de l'ÆR+ (0.05 c h^{-1} Bq^{-1} m^3) garantit bien une résolution temporelle de l'ordre de la demi-journée. La résolution temporelle de la mesure fournie par l'instrument peut être estimée en calculant un temps de réponse. Le temps de réponse de l'instrument est ici défini comme la durée nécessaire pour obtenir une valeur d'activité avec une erreur relative α fixée. Considérons le cas d'un instrument mesurant l'activité de ^{222}Rn en détectant les désintégrations des noyaux présents dans un volume donné. La mesure de l'activité est fournie par la relation suivante :

$$A = \frac{N}{s\Delta T} \tag{3.1}$$

où ΔT désigne la durée de la mesure (en s), N le nombre de désintégrations détectées et s la sensibilité du détecteur (exprimée en c s^{-1} Bq^{-1} m^3). L'incertitude associée à cette mesure résulte du fait que le comptage de désintégrations radioactives (phénomène aléatoire, spontané et sans mémoire) est bien décrit par un processus de Poisson. L'incertitude relative α (à 1σ) vaut donc :

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{s\Delta T A}} \tag{3.2}$$

On en déduit donc le temps de réponse instrumental pour une incertitude souhaitée α :

$$t_\alpha = \frac{1}{s\alpha^2 A} \tag{3.3}$$

L'équation 3.3 montre donc que le temps de réponse n'est pas une caractéristique intrinsèque d'un détecteur mais qu'elle dépend de l'activité de ^{222}Rn mesurée (plus l'activité est élevée, plus le temps de réponse sera court). Les deux campagnes de dosimétrie passive (2018 et 2019) ont démontré que le niveau moyen de radon dans l'air sur la lèvre du cratère exposée le plus régulièrement au panache de gaz (lèvre sud-est) est de l'ordre de 100 - 1000 Bq m^{-3}. Pour une valeur basse de 100 Bq m^{-3}, le temps de réponse de l'ÆR+ est d'environ 9h pour une incertitude relative α = 15 %, ce qui confirme que la résolution temporelle de l'instrument est suffisante pour appréhender la variabilité infra-journalière du radon.

Afin de pouvoir garantir le fonctionnement de l'instrument sur le site de déploiement, quelques modifications ont été apportées au dosimètre. En premier lieu, une résistance chauffante a été ajoutée à la chambre de détection afin de garantir que les conditions de température et d'humidité demeurent dans la plage prescrite (voir table 3.3). L'ajout de cette résistance chauffante entrainant une surconsommation, la pile alcaline vendue avec l'instrument n'est pas suffisante pour garantir une autonomie de plusieurs mois. Par conséquent, une alimentation externe par batterie Li-ION a été implémentée. L'ÆR+ est connecté à un nœud communicant permettant d'envoyer les données. Les différentes composantes du systèmes sont intégrées dans un coffret doté de deux ouvertures afin de permettre la circulation de l'air au sein de l'ÆR+. La figure 3.11 représente les différentes composantes des balises de mesure de ^{222}Rn que nous avons installées sur l'Etna. De plus amples détails sont fournis dans une publication au journal *Sensors* (Terray *et al.* 2020a) que nous reproduisons en annexe B.

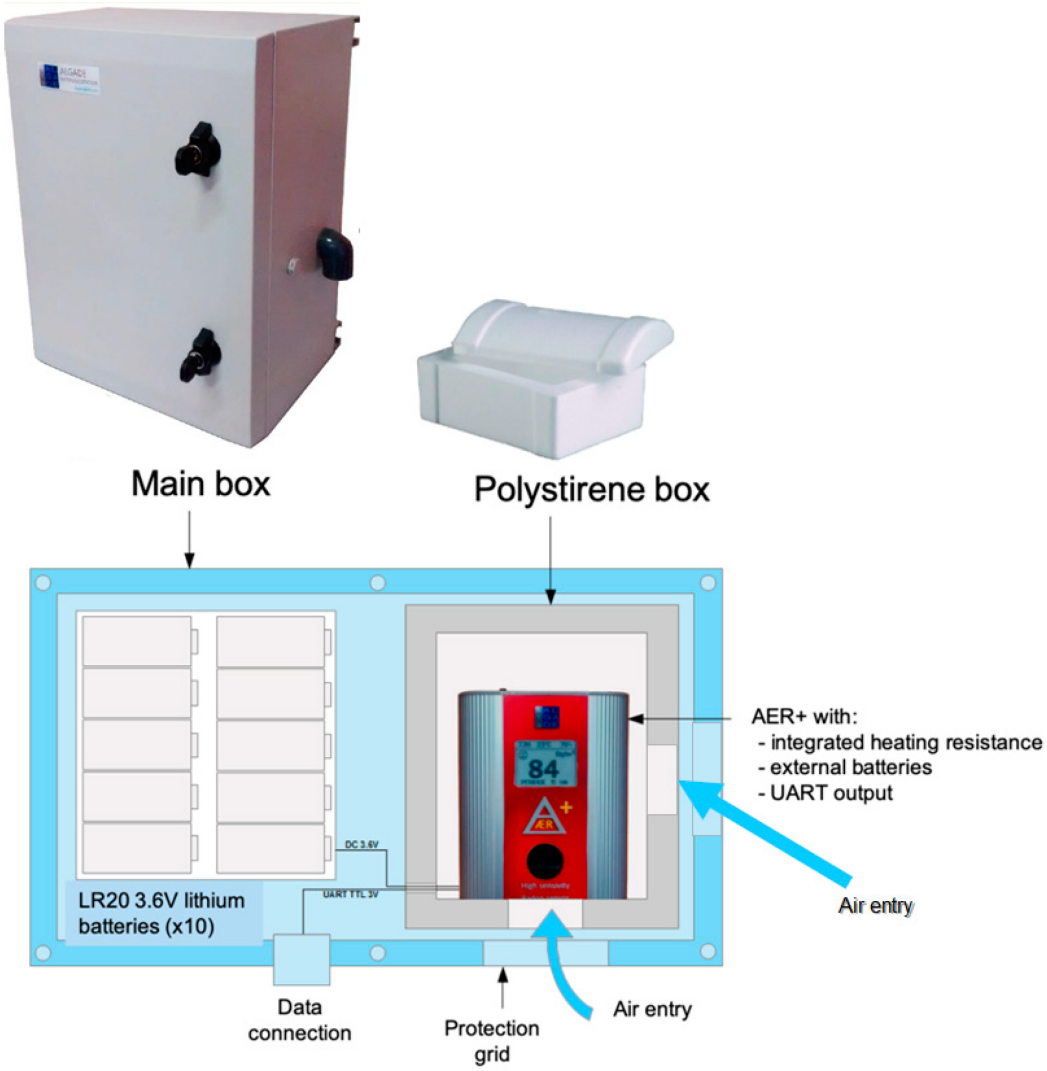


FIGURE 3.11 – Schéma de principe décrivant la balise de mesure de ^{222}Rn développée en partenariat avec la société Algade pour des applications nécessitant un déploiement en extérieur, avec une autonomie de plusieurs mois. L'ÆR+ est placé au sein d'un boitier en polystyrène percé en deux points afin de permettre une circulation rapide de l'air autour du détecteur. La balise comprend également des batteries afin de restaurer l'autonomie du système, considérablement impactée par l'ajout d'une résistance chauffante dans l'ÆR+ (servant à contrôler la température et l'humidité dans la chambre de détection). Un nœud communicant (Terray *et al.* 2020a) est également intégré à la balise pour la transmission des données (non représenté sur le schéma). Tous ces composants sont agencés dans un boitier étanche à l'eau.

FIGURE 3.12 – Localisation des balises de mesure du radon installées sur l'Etna en 2019 (Bocca Nuova, Mt. Frumento et Mt. Barbagallo) et de la passerelle assurant le relais de communication entre les stations et le serveur LoRa à Clermont-Ferrand. Les flèches blanches indiquent les stations équipées reliées au réseau LoRaWAN. La distance de communication entre la passerelle et les balises de mesure du radon est d'environ 1.7 km.

3.2.1.3 Déploiement d'un réseau de balises radon sur l'Etna

Dans le cadre ce travail de thèse, une première balise a été installée au sommet de l'Etna en Juillet 2019 (voir la carte du réseau en figure 3.12). Localisée dans la zone où l'étude par dosimétrie passive a mis en évidence de fortes activités de radon dans l'air (jusqu'à 1100 Bq m^{-3} entre juillet et octobre 2018 Terray *et al.* 2020b), cette station a fonctionné pendant deux mois avant d'être démantelée à cause de l'activité strombolienne menaçante apparue au début du mois de Septembre 2019 dans le cratère de la Voragine. Afin de mieux comprendre les relations entre les émissions de ^{222}Rn par le sol et les activités mesurées dans l'air, une station a été également été installée sur le flanc du Monte Barbagallo (Cratere del 2002-2003, voir figure 3.12) dans un site caractérisé par un fort dégazage diffus (Giammanco *et al.* 2016). Une troisième station a également été déployée au sommet du Monte Frumento Supino (voir figure 3.12), dans une zone ne présentant a priori pas d'important dégazage du sol, afin d'étudier la variabilité de l'activité de ^{222}Rn dans l'atmosphère locale.

L'installation de ces stations s'est accompagnée du déploiement d'un réseau de communication permettant l'envoi en temps réel des données jusqu'à Clermont-Ferrand. Ce réseau de communication est basé sur l'utilisation de la technologie LoRaWAN, une innovation récente issue de l'internet des objets (IoT). Le principe de la technologie LoRaWAN (pour Long Range-Wide Area Network) est de permettre l'échange de petits paquets d'information sur une distance importante et pour un coût énergétique très faible. Largement utilisée dans le contexte des objets connectés, cette technologie a encore peu été utilisée par les observatoires volcanologiques. L'installation des balises de mesure du radon sur l'Etna a donc été l'occasion de mener une étude de faisabilité. Notre étude s'est intéressée à toute la chaine, du

capteur jusqu'au cloud de stockage, en passant par l'interface informatique permettant l'exploitation des données par le scientifique. Cette étude a fourni des résultats prometteurs qui démontrent la pertinence de l'utilisation de la technologie LoRaWAN pour connecter des réseaux denses de capteurs sur les volcans actifs. Du fait de la faible quantité d'information transférable par cette technologie, les réseaux LoRaWAN n'ont pas vocation à être utilisés pour connecter des instruments produisant des quantités importantes de données (stations sismologiques, caméras optiques ou thermiques). En revanche, ils pourraient s'avérer tout à fait avantageux dans le cadre d'expériences visant à déployer des réseaux denses de stations nécessitant peu de bande passantes (notamment : mesures de température dans le sol, mesures de gaz dans le sol ou dans l'air, stations présentant une intelligence embarquée). Ces développements sont décrits dans la publication reproduite en annexe B (Terray *et al.* 2020a).

3.2.2 Premiers résultats sur la variabilité temporelle de l'activité de ^{222}Rn au sommet de l'Etna

Nous présentons les premiers résultats obtenus à partir de l'analyse des données récoltées au sommet de l'Etna pendant l'été 2019. Ce jeu de données ne représentant que 84 jours (du 05/07/2019 au 17/09/2019), les premières tendances observées devront être confirmées à la lumière de plus longs enregistrements. Les résultats, déjà partiellement filtrés avec un pas d'échantillonnage de 6 heures (voir après), sont représentés ci-dessous dans la figure 3.13.

Les ÆR+ fournis par la société Algade sont calibrés dans des atmosphères certifiées en radon

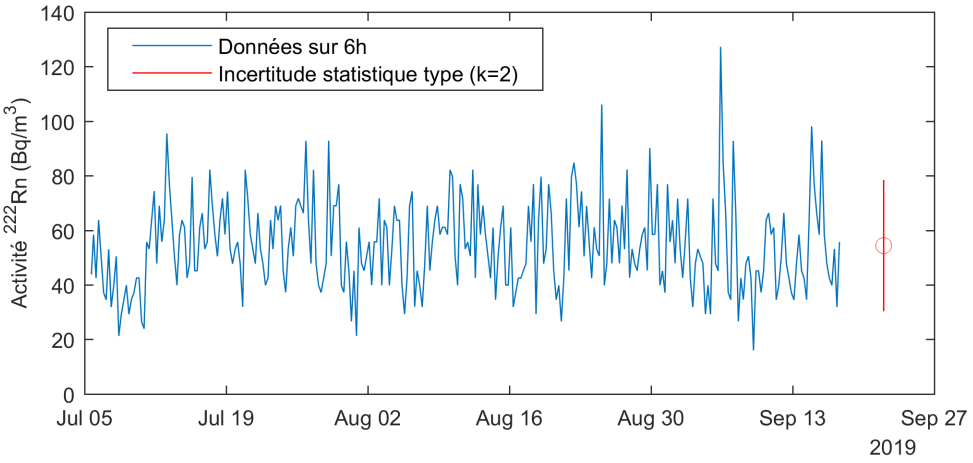


Figure 3.13 – Activités de ^{222}Rn mesurées sur 6h par la balise située su sommet de l'Etna. L'incertitude statistique de type Poisson est indiquée.

de 300 Bq m^{-3} et 1000 Bq m^{-3}. En revanche, ils ne sont pas étalonnés pour des teneurs faibles (< 100 Bq m^{-3}) ou des teneurs extrêmes (> 1000 Bq m^{-3}). Néanmoins, grâce au positionnement d'un dosimètre passif sur la balise de mesure de ^{222}Rn, nous avons pu inter-comparer les deux approches. Alors, que l'activité de ^{222}Rn dans l'air déterminée par dosimétrie passive est de 68 ± 16 Bq m^{-3}, l'activité moyenne déterminée par la balise est de 54 Bq m^{-3}, avec une incertitude statistique sur la valeur de la moyenne de 1.5 Bq m^{-3} (intervalle de confiance à 95 %, incertitude systématique inconnue). Par consé-

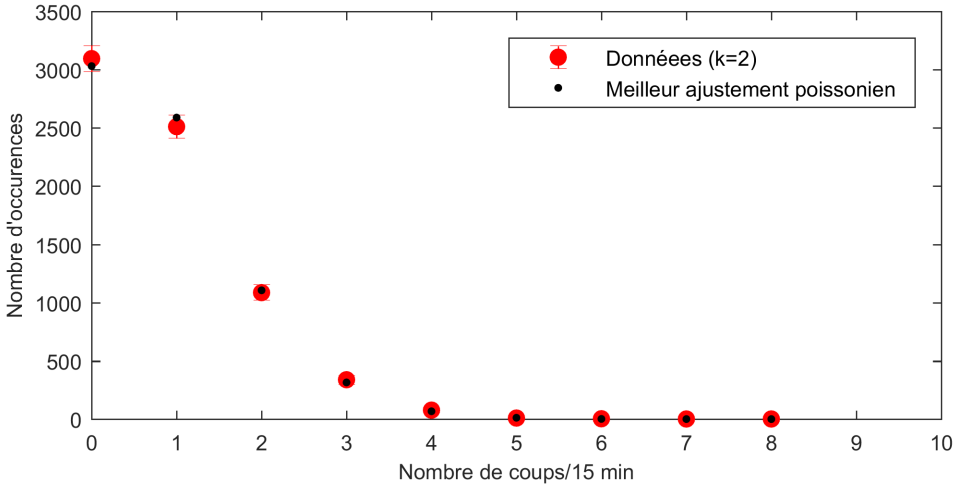


FIGURE 3.14 – Distribution du nombre de désintégrations détectées en 15 minutes par la balise installée à la Bocca Nuova. L'incertitude à 2σ sur cette distribution est également représentée en supposant que chaque effectif présente une valeur déterminée par une statistique de Poisson. Le meilleur ajustement de cette distribution par une loi de Poisson est également reporté et présente un excellent accord avec les données.

quent, les deux estimations apparaissent en bon accord, ce qui constitue une validation préliminaire du bon fonctionnement des balises dans l'environnement du panache volcanique.

Une première analyse de la variabilité temporelle des activités de ^{222}Rn mesurées par les balises a pu être menée sur la base de ces deux mois d'enregistrement. Il faut tout d'abord évaluer la part de variabilité des signaux liée à la fluctuation aléatoire du taux de comptage. Comme on peut le voir sur la figure 3.14, où est représenté l'histogramme du nombre d'évènements de désintégration détectés par l'instrument par fenêtre de 15 minutes, la distribution des mesures brutes est convenablement décrite par une loi de Poisson. Cela signifie que la variabilité temporelle des mesures intégrées sur 15 minutes est dominée par la fluctuation aléatoire, ce qui était attendu du fait de la résolution temporelle de plusieurs heures calculée précédemment. Afin de déterminer la meilleure période d'intégration des données, nous représentons en figure 3.15 la répartition des sources de variabilité pour différentes périodes d'intégration. Les sources de variabilité sont comparées en terme d'écart-type associé et on cherche à distinguer l'écart-type engendré par les fluctuations aléatoires de l'écart-type d'origine physique qui traduit une variation réelle de l'activité de ^{222}Rn dans le détecteur. L'écart-type de nature aléatoire est calculé à partir de la loi de Poisson, et l'écart-type physique se déduit en retranchant l'écart-type aléatoire à l'écart-type total. Ce retranchement n'est pas une soustraction à proprement parler mais repose sur la relation suivante reliant

les variances entre elles :

$$\begin{aligned}
\mathrm{Var}_{\mathrm{phys}}(x) &= \mathrm{Var}_{\mathrm{total}}(x) - \mathrm{Var}_{\mathrm{alea}}(x) \\
&= \mathrm{Var}_{\mathrm{total}}(x)\left(1 - \frac{\mathrm{Var}_{\mathrm{alea}}(x)}{\mathrm{Var}_{\mathrm{total}}(x)}\right) \\
&= \mathrm{Var}_{\mathrm{total}}(x)\left(1 - \frac{\bar{x}}{\mathrm{Var}_{\mathrm{total}}(x)}\right) \\
&= \mathrm{Var}_{\mathrm{total}}(x)\left(1 - \frac{1}{w}\right)
\end{aligned}$$

où x désigne la série temporelle du nombre de désintégrations détectées par période d'intégration, $\mathrm{Var}_{\mathrm{phys}}$ la variance résiduelle d'origine physique, $\mathrm{Var}_{\mathrm{total}}$ la variance totale de la série, et $\mathrm{Var}_{\mathrm{alea}}$ la variance aléatoire calculée à l'aide de la loi de Poisson :

$$\mathrm{Var}_{\mathrm{alea}}(x) = \bar{x} \tag{3.4}$$

où $\bar{x}$ désigne la moyenne du nombre de désintégrations détectées pour une période d'intégration donnée. On note w le paramètre de sur-dispersion qui correspond au rapport entre la variance totale observée des données et la variance attendue en supposant que les données sont reparties selon une loi de Poisson de paramètre $\lambda = \bar{x}$. Si $w = 1$, les deux variances sont égales et la variabilité des données est dominée par la fluctuation aléatoire du processus de comptage. Plus w augmente, plus la variabilité physique (non aléatoire) devient importante dans le budget total de variance. Comme on peut l'observer sur la figure 3.15, l'écart-type aléatoire domine l'écart-type résiduel jusqu'à la période d'intégration de 6 heures, pour laquelle les deux écart-types sont sensiblement égaux. Au delà, l'augmentation de la période d'intégration entraine une diminution beaucoup plus lente de l'écart-type aléatoire. En conséquence, une période d'intégration de 6 heures apparait intéressante pour traiter les données car elle permet de réduire considérablement l'ampleur de la fluctuation aléatoire tout en ne se privant pas de la variabilité infra-journalière du signal. La figure 3.13 représente l'activité de ^{222}Rn mesurée par la balise sommitale avec cette période d'intégration.

La figure 3.16 représente le spectre en ondelettes du signal radon intégré par tranches de 6 heures. A la différence de la transformation de Fourier, la transformation en ondelettes est particulièrement adaptée aux signaux dont les composantes périodiques ne sont pas stationnaires, et permet de mettre en évidence des modulations d'intensité et de fréquence variables dans le temps. Comme on peut le voir sur les figures 3.16a et 3.16b, la variabilité majeure du signal se situe dans une gamme de période allant de 12h à 24h, avec une contribution relativement homogène des périodes supérieures. Même si plus de données sont nécessaires pour confirmer cette répartition, les signatures majoritaires (périodes entre 12h et 24h) sont cohérentes avec les différents forçages qui pourraient affecter l'activité de ^{222}Rn dans l'air au sommet de l'Etna, comme le forçage barométrique des émissions de ^{222}Rn par le sol (ondes barométriques S_1 et S_2, de périodes 24h et 12h, respectivement, e.g. Richon *et al.* 2012) ou les fluctuations du mélange de la couche de surface (période typique de 24h, e.g. Porstendörfer *et al.* 1991).

Les niveaux enregistrés par la station sont faibles et en bon accord avec les résultats obtenus par dosimétrie passive au même endroit et plus généralement dans tout le secteur Sud-Est du cratère. Ces résultats confirment donc que les émissions de radon étaient faibles au cours de l'été 2019, alors même

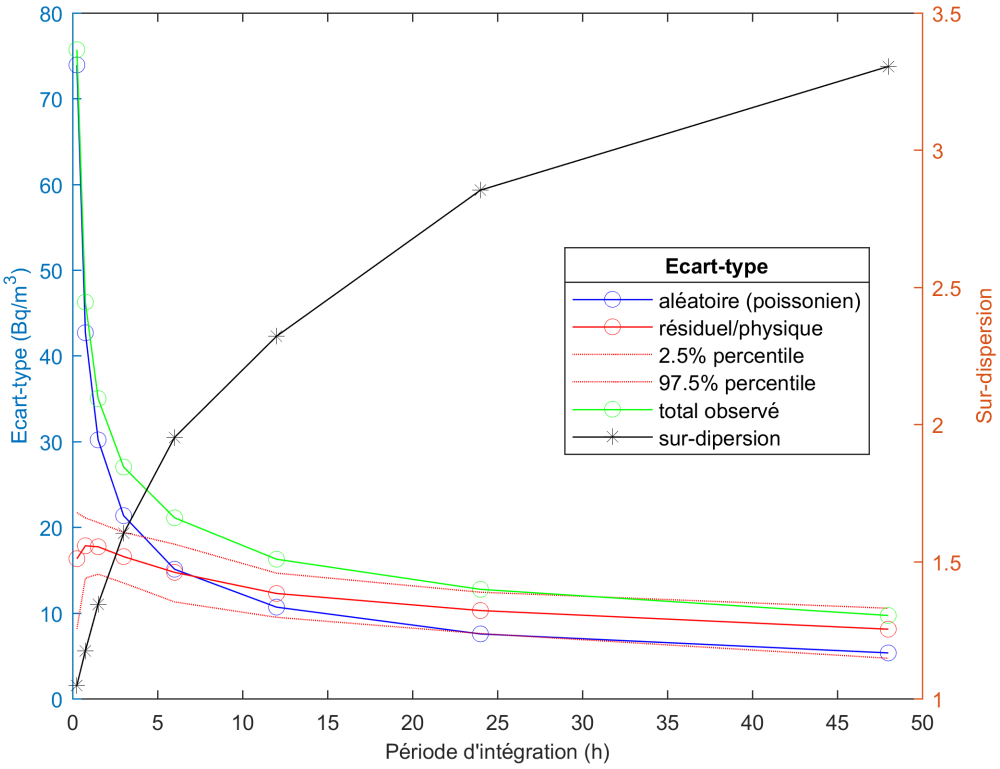
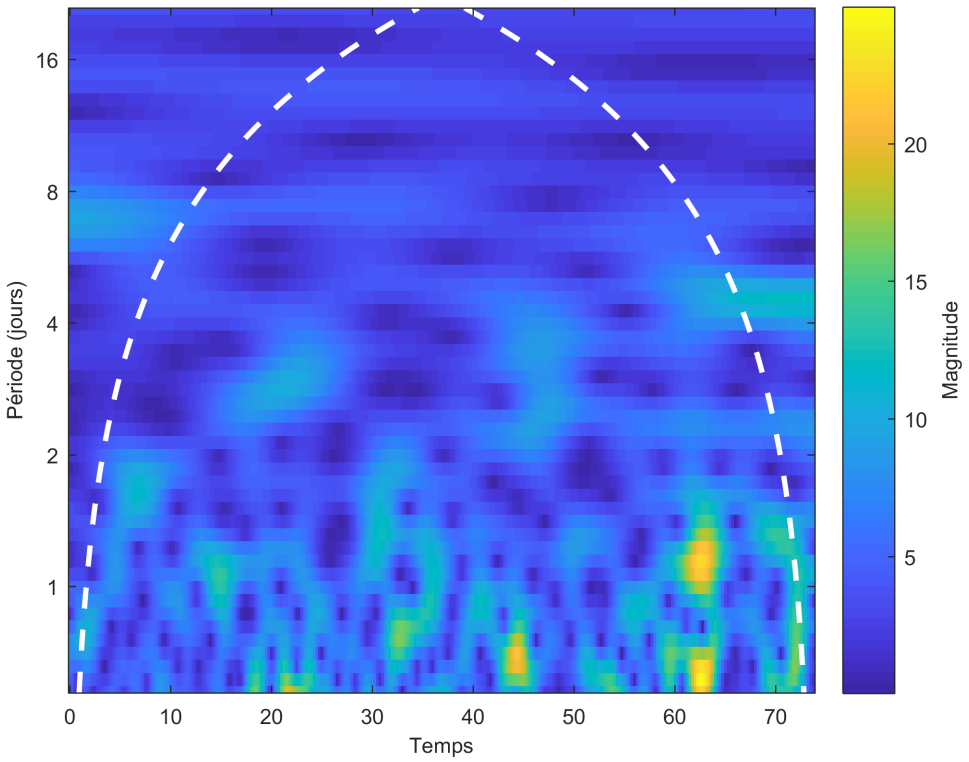


FIGURE 3.15 – Comparaison de l'importance des fluctuations du signal radon d'origine aléatoire et physique en fonction de la durée d'intégration de la mesure (exprimée en heures). Les données utilisées sont les données recueillis au cours de l'été 2019 au sommet de la Bocca Nuova. Les écart-types aléatoire et physique sont calculés à partir des formules de variance données dans le texte, en utilisant la relation 3.1 pour passer du nombre de désintégrations à l'activité de ^{222}Rn. L'intervalle de confiance à 95 % pour l'écart-type résiduel d'origine physique est calculé en effectuant un bootstrap sur les données. L'intervalle de confiance pour l'écart-type aléatoire est extrêmement resserré autour de la valeur calculée et n'est donc pas représenté.

que ces deux mois correspondent à une période d'activité éruptive assez soutenue bien que fréquente sur l'Etna. De plus, on ne retrouve dans cet enregistrement aucune incursion vers des niveaux de radon très élevés comme en 2018, ce qui suggère un régime de dégazage du radon très stable. Des variations temporelles significatives sont toutefois visibles, par exemple aux alentours du 7 septembre, mais peuvent difficilement être interprétées avec un jeu de données aussi court. Un nouveau déploiement a été effectué à l'été 2020 et les données en cours d'acquisition permettront surement de progresser dans la compréhension de cette variabilité. La validation technique du concept de mesure et la confirmation d'une résolution temporelle de quelques heures sont d'ores et déjà très prometteuses et permettent d'envisager un suivi assez haute fréquence de l'activité radon avec, qui plus est, une transmission en temps réel en observatoire (Terray *et al.* 2020a).

(a)



(b)

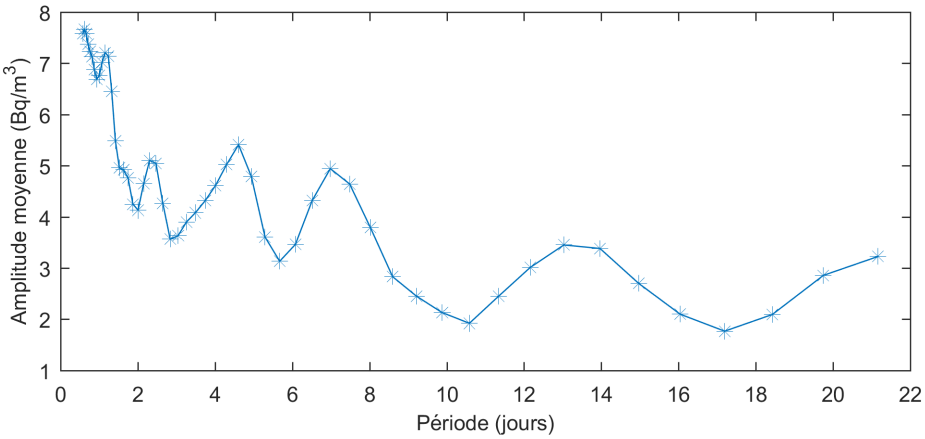


FIGURE 3.16 – (a) Spectre en ondelettes du signal radon enregistré au cours de l'été 2019 au sommet de l'Etna. Le spectre a été calculé en utilisant l'algorithme de tranformation continue en ondelettes de Matlab. Le trait pointillé délimite la zone de l'espace temps-fréquence pour laquelle les résultats ne sont pas significatifs. La magnitude représente l'amplitude de chaque ondelette en Bq m^{-3}. (b) Projection du spectre en ondelettes sur l'axe des périodes.

3.3 Mesure ponctuelle ciblée de ^{222}Rn dans le panache de l'Etna

Les deux méthodes précédemment décrites (dosimétrie passive, dosimétrie électronique) fonctionnent bien mais sont limitées par une faible résolution temporelle qui ne permet pas d'effectuer des mesures d'activités faibles (quelques dizaines de Bq m^{-3}) en un temps court (en moins d'une heure). Or, ces niveaux faibles semblent caractériser le panache volcanique, les niveaux très élevés constituant des exceptions. Afin de pouvoir effectuer une mesure ciblée et précise de l'activité de ^{222}Rn dans un panache, y compris à faible activité, nous avons donc développé une troisième méthode de mesure.

3.3.1 Développement de la mesure directe par scintillation

Cette troisième méthode est basée sur le prélèvement d'un échantillon de gaz dans le panache au moyen d'un sac, suivi de l'analyse de ce gaz par une procédure classique de mesure avec une fiole scintillante. La mesure du ^{222}Rn avec une fiole scintillante a été proposée par le physicien Lucas et fait partie des techniques les plus utilisées pour mesurer le ^{222}Rn dans l'air (Lucas 1957). Le principe de cette mesure est d'introduire le gaz à mesurer dans une fiole dont les parois sont tapissées d'un matériau scintillant (typiquement du sulfure de zinc ou ZnS) et de compter les photons produits lorsque les particules α (émises par la désintégration du ^{222}Rn et de ses descendants ^{218}Po et ^{214}Po) interagissent avec la paroi. Du fait de la nature dynamique du panache qui n'est pas une masse d'air stable, et du fait des niveaux faibles à mesurer, l'utilisation de la technique de scintillation pour la mesure de ^{222}Rn dans un panache volcanique a requis plusieurs développements :

- utilisation d'un système de prélèvement permettant d'effectuer le prélèvement d'air sur une durée étalée (plusieurs minutes).
- réduction de la pollution de la fiole liée à la présence de ^{222}Rn atmosphérique.
- détermination précise du bruit de fond intrinsèque de la fiole scintillante.
- correction des échanges diffusifs de radon pouvant fausser la mesure.

Ces différents développements sont décrits ci-dessous.

3.3.1.1 Prélèvement de l'échantillon de panache

Dans la plupart des procédures d'utilisation des fioles scintillantes, l'échantillon à mesurer est prélevé directement dans la fiole qui a été préalablement mise sous vide. Le remplissage est effectué par équilibration des pressions entre le gaz à prélever et l'intérieur de la fiole, au moyen d'une seringue (ou pique-fiole). La mise à l'équilibre des pressions se produisant en quelques secondes (moins de 10 s), l'échantillon de gaz prélevé est représentatif du milieu de prélèvement à la condition que l'activité de ^{222}Rn varie peu ou lentement dans le temps. Or, les concentrations dans le panache varient rapidement (voir par exemple le travail de revue de Pering *et al.* 2019) à cause notamment des fluctuations de la source et de la dilution en régime turbulent. Par conséquent, un échantillon prélevé pendant quelques secondes est susceptible de conduire à une sur ou sous-estimation de la valeur moyenne de l'activité du panache. Afin de palier cette difficulté, nous avons mis au point une ligne de prélèvement permettant de collecter un volume de panache pendant plusieurs minutes. La ligne que nous avons utilisée est présentée

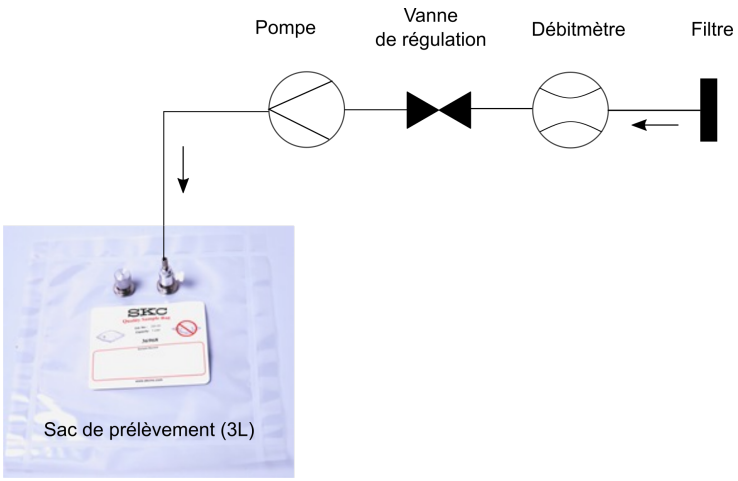


FIGURE 3.17 – Ligne de prélèvement de panache dans un sac étanche. Un filtre est utilisé en entrée afin de ne pas échantillonner d'aérosols radioactifs potentiellement chargés en ^{210}Po (émetteur α de vie longue).

en figure 3.17. Le panache de gaz volcanique est collecté dans un sac de prélèvement en Tedlar (matériau propriétaire) de 3 L à l'aide d'une pompe électrique. Le sac est préalablement vidé afin d'éviter toute contimation par un air extérieur. Le débit d'aspiration est contrôlé par un débitmètre et peut être ajusté grâce à une vanne afin de faire varier la durée du prélèvement entre 1 et 15 min.

3.3.1.2 Pré-contamination de la fiole scintillante

Une fois l'échantillon collecté, le sac est conservé jusqu'à son analyse qui n'a pas besoin d'être effectuée immédiatement après l'échantillonnage grâce à la demi-vie du ^{222}Rn qui est de 3.8 jours. L'analyse est généralement pratiquée le soir à l'hôtel avec une fiole scintillante de 500 ml (de marque Algade). Un vide de 700 hPa est crée dans la fiole à l'aide d'une pompe à vide manuelle puis la fiole est connectée au sac de prélèvement, ce qui entraine son remplissage par le gaz à analyser. Étant donné que le vide créé dans la fiole n'est pas total, une certaine quantité de gaz et donc de ^{222}Rn résiduel est encore présente dans la fiole. En appliquant la loi des gaz parfaits, il vient que :

$$A_{fiole} = A_{ech}\frac{\Delta P}{P} + A_{ini}\frac{P-\Delta P}{P} \tag{3.5}$$

avec A l'activité volumique de ^{222}Rn en Bq m^{-3} (A_{fiole} dans la fiole après le remplissage, A_{ech} dans l'échantillon de gaz à mesurer et A_{ini} dans la fiole avant la mise sous-vide), P la pression d'air extérieure et d'équilibration de la fiole et ΔP la dépression à laquelle est soumise la fiole. Lorsque l'activité dans la fiole avant la mise sous vide est négligeable devant l'activité de l'échantillon, l'équation 3.5 se simplifie et on déduit l'activité de l'échantillon connaissant l'activité mesurée dans la fiole, la pression d'air et la dépression imposée à la fiole. Lorsque l'activité résiduelle dans la fiole n'est pas petite devant l'activité de l'échantillon, ce qui est vraisemblablement le cas pour un échantillon de panache dilué, le second terme du membre de droite de l'équation 3.5 ne peut plus être négligé. Plusieurs approches peuvent être imaginées pour pallier cette difficulté. Une première solution consiste à augmenter le vide de la fiole jusqu'à ce que la pression résiduelle soit négligeable devant la pression extérieure. Nous n'avons

pas retenu cette solution car la pompe dont nous disposons ne permet pas d'imposer une dépression supérieure à 700 hPa. Une seconde solution consiste à mesurer l'activité résiduelle dans la fiole avant l'introduction de l'échantillon mais cette approche n'est pas optimale car elle implique de doubler les temps de mesure. Nous avons plutôt opté pour une troisième approche, décrite ci-dessous.

Sachant que la dépression maximale atteignable avec la pompe à vide manuelle est d'environ 700 hPa dans une atmosphère standard (1013 hPa), on obtient que le gaz résiduel dans la fiole contribue à la quantité de ^{222}Rn dans la fiole à hauteur de 31 % après un remplissage. Afin de s'affranchir de cette contribution, la solution que nous avons privilégiée consiste à effectuer plusieurs pré-contaminations de la fiole avec le gaz prélevé. Ce faisant, le ^{222}Rn résiduel est progressivement dilué. En appliquant l'équation 3.5 plusieurs fois, comme une rélation de récurrence d'une suite arithmetico-géométrique, on obtient finalement :

$$A_{fiole} = (A_{ini} - A_{ech}) \left(\frac{P - \Delta P}{P} \right)^n + A_{ech} \tag{3.6}$$

où n est le nombre de pré-contaminations effectuées. Pour $n = 5$, la contribution du gaz résiduel est alors réduite à 0.3 %.

3.3.1.3 Mesure de l'activité de ^{222}Rn dans la fiole scintillante

Une fois les pré-contaminations effectuées, la fiole est introduite dans le dispositif de mesure, constitué d'un photo-multiplicateur et de son électronique d'alimentation et de traitement de signal. Le dispositif que nous avons utilisé est représenté en figure 3.18. L'étanchéité à la lumière est assurée par un ensemble cylindrique dont les rares ouvertures ont été colmatées. Le système fournit le nombre d'impulsions détectées par périodes de 1 min et identifie également les impulsions arrivées en pseudo-coïncidence temporelle. Le dispositif dispose de deux fenêtres de coïncidence permettant d'identifier et d'éliminer la décroissance des paires rapides ^{220}Rn-^{216}Po ($\tau = 148$ ms) et ^{219}Rn-^{215}Po ($\tau = 1.7810$ ms). Le système de détection a été étalonné grâce à une fiole contenant une atmosphère de référence en ^{222}Rn fournie par Algade. Le rendement obtenu est de $F_c = 65 \pm 5$ cps Bq^{-1} (l'incertitude est donnée pour un facteur d'élargissement de $k = 2$). Pour des activités faibles, de l'ordre de la dizaine de Bq m^{-3} ou de quelques Bq m^{-3}, la durée typique d'une acquisition pour obtenir une précision statistique de 10 % est de l'ordre de 24 h.

3.3.1.4 Correction des échanges diffusifs de radon

Le radon étant un gaz noble à l'état d'atomes isolés dans les conditions usuelles de pression et de température, sa capacité à diffuser à travers les matériaux solides est relativement importante (voir par exemple la compilation récente produite par Jiránek & Kačmaříková 2019). Par conséquent, des échanges diffusifs de radon sont susceptibles de se produire entre l'air extérieur et le sac de prélèvement, ainsi qu'entre l'air extérieur et la fiole scintillante. Il est donc nécessaire de quantifier l'ampleur de ces échanges et le cas échéant, de les corriger.

3.3.1.4.1 Échanges diffusifs au travers de la fiole Les fioles scintillantes utilisées, bien que conçues pour limiter au maximum les transferts de radon avec l'extérieur, ne peuvent pas empêcher totalement la diffusion d'atomes de radon au travers de la fiole, et en particulier au travers du bouchon. L'évolution

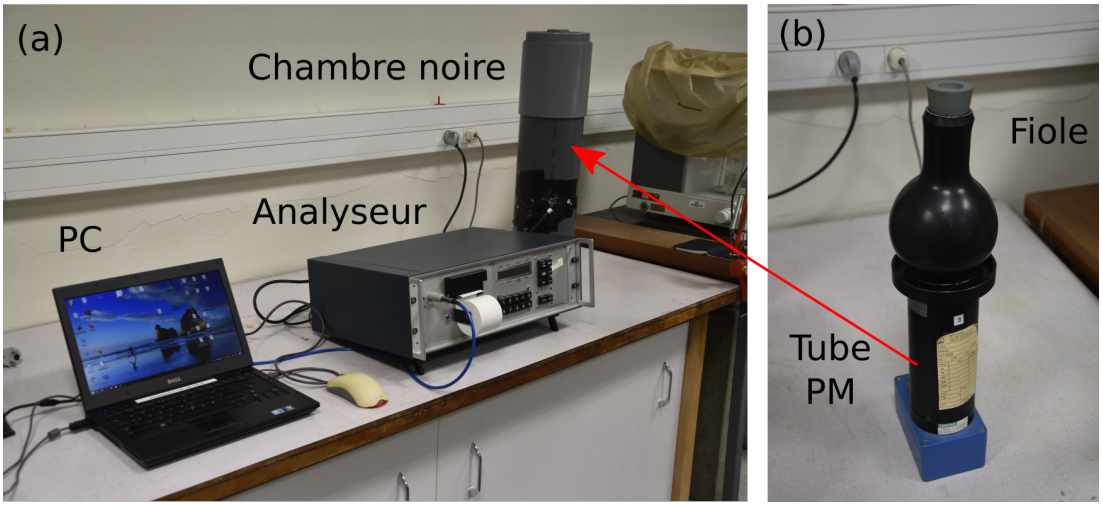


Figure 3.18 – (a) Dispositif de mesure des fioles scintillantes . (b) Détail du montage de détection présent dans la chambre noire et composé d'un tube photo-multiplicateur (tube PM) sur lequel est posé la fiole scintillante.

temporelle de l'activité volumique C_f contenue dans une fiole située dans un milieu d'activité volumique C_{ext} peut être décrite par l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = -\lambda_{\mathrm{Rn}} C_f - \frac{1}{V}\int_{Surf} D\frac{\partial C_p}{\partial r}\mathrm{d}S \tag{3.7}$$

où λ_{Rn} désigne la constante de désintégration de ^{222}Rn, V le volume de la fiole, D le coefficient de diffusion du radon dans le matériau de la fiole, et $\partial C_p/\partial r$ le gradient de l'activité volumique de radon dans la paroi (C_p), exprimé au niveau de la surface interne de la paroi ($r = 0$). En supposant que ce gradient est homogène sur toute la surface de la fiole et qu'il ne dépend pas de l'épaisseur r, l'équation précédente se simplifie en :

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = -\lambda_{\mathrm{Rn}} C_f - \frac{C_f - C_{ext}}{Ve}\int_{Surf} D\mathrm{d}S \tag{3.8}$$

avec e l'épaisseur de la fiole. Ce qui permet finalement de faire apparaitre une constante de temps λ_f telle que :

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = -\lambda_{\mathrm{Rn}} C_f - \lambda_f (C_f - C_{ext}) \tag{3.9}$$

avec

$$\lambda_f = \frac{1}{Ve}\int_{Surf} D\mathrm{d}S \tag{3.10}$$

Étant donnée la forme de l'équation différentielle simplifiée 3.9, il apparait que la diffusion de radon au travers de la fiole va se traduire uniquement par une modification de la constante de temps de la courbe de décroissance (ou de recroissance) exponentielle de l'activité de radon dans le fiole. Il est coutume d'introduire un facteur $\alpha_v = \lambda_f/\lambda_{\mathrm{Rn}} - 1$ qui permet de comparer la constante de temps de diffusion avec celle de décroissance radioactive de ^{222}Rn. Perrier & Girault (2012) rapportent sur un grand nombre de fioles (similaires à celle que nous avons employée pour notre étude) des valeurs de α_v pouvant aller

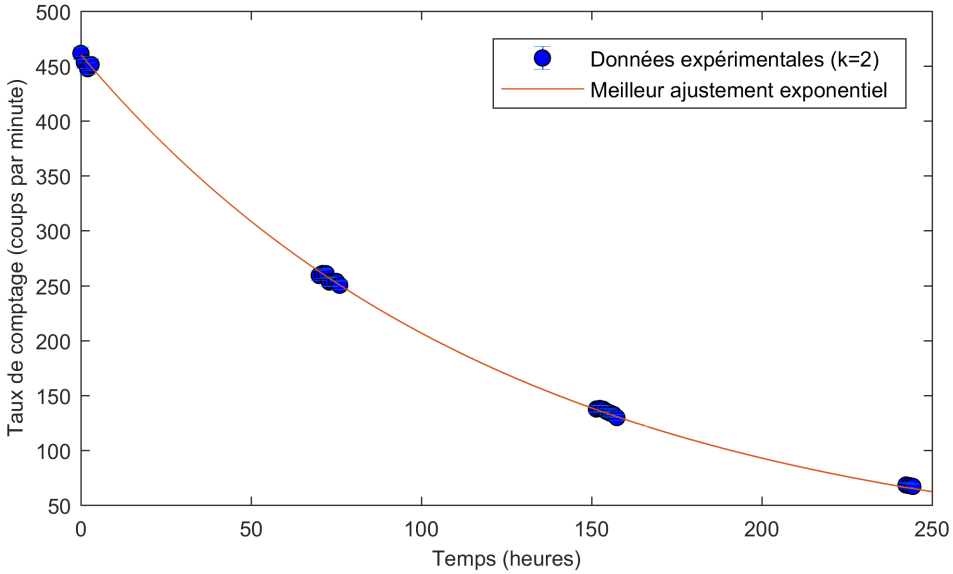


Figure 3.19 – Mesure de décroissance de l'activité de ^{222}Rn pendant plus de 10 jours. Chaque point de mesure correspond à une mesure intégrée sur une heure et l'abscisse de chaque point est le milieu de chaque heure d'acquisition. Les incertitudes de mesure sont données par la loi de Poisson pour un facteur d'élargissement de $k = 2$ (2σ). Le meilleur ajustement affiché est décrit dans le texte.

jusqu'à 33% avec une moyenne de 8%. L'effet de la diffusion peut donc être significatif et biaiser la mesure. Afin de mesurer la constante de temps de diffusion de la fiole scintillante, nous avons introduit une forte activité de radon (de l'ordre de 10 kBq m^{-3}) dans la fiole et nous avons mesuré à plusieurs reprises l'activité dans la fiole pendant plus de 10 jours. L'utilisation d'une très haute activité de radon permet d'obtenir une bonne statistique et de négliger l'activité de radon dans l'air de la pièce. L'équation 3.9 se simplifie davantage :

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = -(\lambda_{\mathrm{Rn}} + \lambda_f)C_f \tag{3.11}$$

et on obtient que l'activité de ^{222}Rn dans la fiole suit une loi exponentielle décroissante simple de constante de temps apparente $\lambda_{\mathrm{Rn}} + \lambda_f$. Il suffit donc de mesurer la valeur de cette constante de temps apparente pour en déduire λ_f, ce qui peut être fait en ajustant les données expérimentales avec une loi exponentielle décroissante. Il est à noter que la détermination de la constante de temps apparente n'a pas besoin d'être effectuée sur des valeurs d'activité. Elle peut très bien être faite sur les taux de comptages bruts puisque les paramètres de calibration n'interviennent que dans la valeur du pré-facteur de l'exponentielle mais pas dans son argument. De la même façon, il n'est pas nécessaire de prendre en compte le fait que chaque mesure est une intégrale de l'activité pendant le temps de comptage. En effet, l'intégrale d'une fonction exponentielle reste une fonction exponentielle de constante de temps égale. Nous avons donc réalisé l'ajustement des données de comptage présentées dans la figure 3.19. La constante de temps apparente ainsi déterminée est de $7.94 \pm 0.07 \times 10^{-3}$ h^{-1} (2σ), et la constante de temps de diffusion est donc de $3.9 \pm 0.7 \times 10^{-4}$ h^{-1}. Ce résultat se traduit par un facteur α_v de 5 ± 1 %, cohérent avec les valeurs déjà reportées dans la littérature.

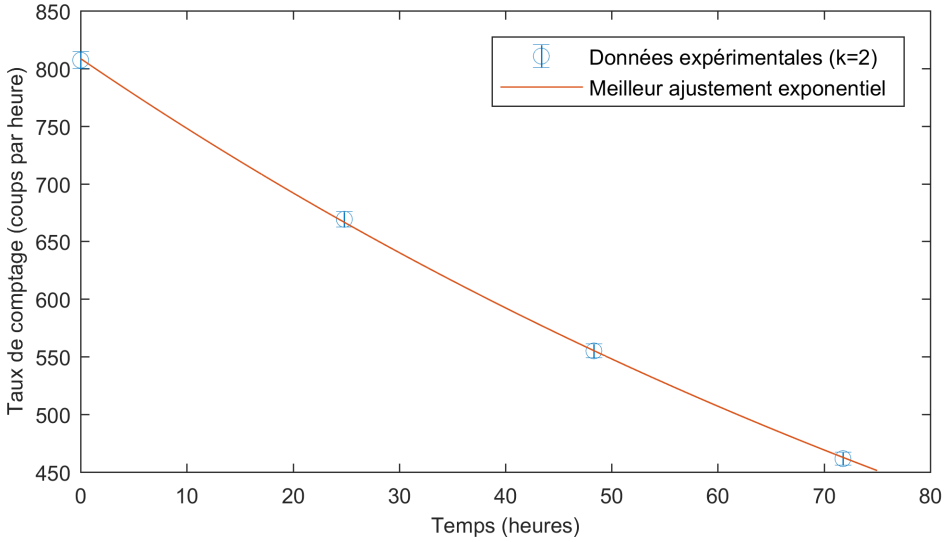


Figure 3.20 – Mesure de décroissance de l'activité de ^{222}Rn contenue dans un sac de prélèvement pendant 3 jours suivant son remplissage initial. Chaque point de mesure correspond à une mesure intégrée sur une heure et l'abscisse de chaque point est le milieu de chaque heure d'acquisition. Les incertitudes de mesure sont données par la loi de Poisson pour un facteur d'élargissement de $k = 2$ (2σ). Le meilleur ajustement affiché est décrit dans le texte.

3.3.1.4.2 Échanges diffusifs au travers du sac de prélèvement La validation de la méthode présentée ici requiert aussi de s'assurer que la perte ou l'apport de radon dans le sac de prélèvement par diffusion n'est pas à même de biaiser le résultat final. La description physique de la diffusion au travers du sac est en tout point similaire à celle faite précédemment dans le cas de la fiole. Afin de quantifier la constante de temps de diffusion du radon dans le matériau du sac, nous avons mesuré la décroissance de l'activité de ^{222}Rn dans un sac de prélèvement. Le sac de prélèvement a été initialement rempli avec un air présentant une très forte activité de ^{222}Rn (supérieure à $10\,\mathrm{kBq\,m^{-3}}$) puis l'on a prélevé à cinq reprises l'air du sac pour mesurer son activité. Les mesures dont le nombre est limité par le volume du sac (3 l) et le volume de la fiole (500 ml) se sont étalées sur trois jours. La constante de temps apparente déterminée par l'ajustement exponentiel est de $7.8 \pm 0.3 \times 10^{-3}\,\mathrm{h^{-1}}$ (2σ). Ce résultat se traduit par un facteur α_v de 3 ± 4 %, qui ne permet donc pas de mettre en évidence une fuite significative de radon du sac. Ces échanges seront donc négligés par la suite.

3.3.1.5 Détermination du bruit de fond intrinsèque de la fiole scintillante

Pour des mesures de faibles activités de radon (de l'ordre de $10\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$), la bonne connaissance du bruit de fond de la fiole scintillante conditionne fortement l'incertitude sur la valeur mesurée. En effet, le taux de comptage dû au bruit de fond peut être supérieur au taux de comptage lié à l'échantillon lui-même. Le bruit de fond dans une mesure de scintillation peut être divisé en plusieurs sources :

1) les évènements liés à la présence d'impuretés émettrices α implantées dans et à la surface du sulfure de zinc (bruit de fond intrinsèque).

2) les évènements liés à la présence d'émetteurs α dans l'air de la fiole (bruit de fond radon).

3) les évènements dus à des artefacts électriques du photo-multiplicateur (bruit de fond externe).

Le bruit de fond externe électronique peut être mesuré et se trouve être négligeable car de l'ordre de quelques coups par jours. Grâce à la procédure de pré-contamination décrite, le bruit de fond radon peut être réduit très fortement. Ne reste donc que le bruit de fond intrinsèque, lié à la présence d'émetteurs α implantés dans le scintillateur. La mesure de ce bruit de fond intrinsèque est cependant délicate car elle ne peut se faire directement sans s'assurer que l'activité de radon dans la fiole est nulle ou négligeable. Une solution consiste à mesurer le bruit de fond de la fiole après l'avoir laissée au repos pendant 5 à 10 demi-vies de ^{222}Rn (soit une durée de 19 à 38 jours) pour s'assurer que le bruit de fond lié au radon a disparu. Cependant cette méthode repose sur l'hypothèse que la diffusion des atomes de ^{222}Rn de l'extérieur vers l'intérieur de la fiole au cours de la période de repos est négligeable. Or, l'étude de l'étanchéité de la fiole a montré que la diffusion d'atomes de radon est un phénomène significatif. Par conséquent, lors de la période de repos, on peut s'attendre à ce que l'activité de radon dans la fiole atteigne progressivement une valeur d'équilibre non nulle contrôlée par l'activité de radon dans l'air extérieur et la constante de temps de diffusion propre à la fiole. Cette valeur d'équilibre peut être calculée théoriquement à partir de l'équation 3.9 en considérant le membre de gauche égal à 0. On obtient alors, à l'état stationnaire :

$$C_f = \frac{\lambda_f C_{ext}}{\lambda_f + \lambda_{\mathrm{Rn}}} \tag{3.12}$$

En prenant pour λ_f la valeur mesurée précédemment ($\lambda_f = 3.9 \pm 0.7 \times 10^{-4}\,\mathrm{h}^{-1}$), on calcule que l'activité à l'équilibre est égale à environ 4.8 % de l'activité extérieure. Pour une activité de ^{222}Rn dans l'air intérieur du laboratoire de $40\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, l'activité de ^{222}Rn attendue dans la fiole est donc de $1.9\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, ce qui correspond à un taux de comptage (dans le cas de notre système) de l'ordre de 0.1 cpm. Cette valeur est inférieure d'un ordre de grandeur à la valeur typique des bruits de fond mesurés dans les fioles (1 cpm), ce qui démontre que la cause majoritaire de bruit de fond mesuré dans une fiole au repos est bien le bruit de fond intrinsèque.

Afin de contraindre le bruit de fond intrinsèque de façon précise, nous avons procédé à la mesure de la fiole après l'avoir laissée au repos pendant une durée d'un mois. Une fois cette période écoulée, six mesures ont été effectuées, étalées sur une durée d'un mois. Les résultats obtenus indiquent une valeur de 1.25 ± 0.06 cpm (l'incertitude donnée à 2σa été calculée à partir de l'écart-type des 6 mesures). Il est à noter que cette incertitude relative d'environ 4 % est nettement supérieure à l'incertitude statistique de type Poisson (1 %), ce qui traduit probablement l'effet de la variabilité du bruit de fond radon dans la fiole au cours du mois. En parallèle nous avons mesuré l'activité en ^{222}Rn dans le laboratoire à l'aide d'un dosimètre électronique (modèle R-Stone) qui a conclu à une valeur moyenne de $35 \pm 6\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$. En appliquant l'équation 3.12, il est alors possible d'estimer que l'activité moyenne dans la fiole était de $1.4 \pm 0.2\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, ce qui correspond à un taux de comptage de 0.08 ± 0.02 cpm. L'ampleur de la contribution du radon diffusé au bruit de fond (0.08 cpm) est donc tout à fait comparable à la variabilité observée du bruit de fond (0.06 cpm), ce qui semble confirmer qu'une partie du bruit de fond est bien liée à la présence de ^{222}Rn dans la fiole. Par conséquent, nous retenons donc une valeur pour le bruit de

fond intrinsèque de :

$$\mathrm{bdf_{int}} = (1.25 \pm 0.06\,\mathrm{cpm}) - (0.08 \pm 0.02\,\mathrm{cpm}) = 1.17 \pm 0.06\,\mathrm{cpm} \tag{3.13}$$

3.3.1.6 Détermination de l'activité de radon et son incertitude

La détermination de l'activité de radon dans la fiole s'exprime traditionnellement de la façon suivante :

$$C_f = \frac{(N_s - N_0) f_p}{t_c F_c n_\alpha(t) V f_d} \tag{3.14}$$

où :

- N_s et N_0 désignent les nombres de coups bruts et de coups dus au bruit de fond pendant la mesure, respectivement.
- f_p désigne le facteur de correction pour la dilution liée à la différence de pression entre l'atmosphère et la fiole sous vide.
- t_c désigne le temps de comptage (exprimé en s).
- F_c désigne le facteur de calibration de la fiole (exprimé en $\mathrm{cps\,Bq^{-1}}$).
- $n_\alpha(t)$ correspond au nombre d'émetteurs α à l'équilibre radioactif, pour un temps écoulé entre le remplissage de la fiole et le début du comptage égal à t. Pour peu que la mesure ne débute que trois heures après le prélèvement, les descendants de vie courte ont atteint l'équilibre radioactif avec ^{222}Rn et on a $n_\alpha = 3$ (^{222}Rn, ^{218}Po et ^{214}Po).
- V désigne le volume de la fiole (exprimé en $\mathrm{m^3}$).
- f_d désigne le facteur de correction lié à la décroissance de ^{222}Rn entre le prélèvement et le comptage.

Dans le cas où la durée du comptage n'est pas négligeable devant la demi-vie de ^{222}Rn, l'ajout d'un autre terme correctif est nécessaire :

$$f_i = \frac{1 - e^{-\lambda_{\mathrm{Rn}} t_c}}{\lambda_{\mathrm{Rn}} t_c} \tag{3.15}$$

D'où :

$$C_f = \frac{(N_s - N_0) f_p}{t_c F_c n_\alpha(t) V f_i f_d} \tag{3.16}$$

L'incertitude sur le résultat final peut être calculée en propageant l'incertitude statistique lié à la mesure de N_s ainsi que les incertitudes systématiques liées à la connaissance imparfaite de F_c et N_0. Les autres paramètres intervenant dans l'équation 3.16 sont connus avec une incertitude négligeable et ne sont pas pris en compte dans le calcul de l'incertitude finale. On obtient donc :

$$u(C_f) = \frac{f_p}{t_c n_\alpha V f_d f_i} \sqrt{\frac{u(N_s)^2 + u(N_0)^2}{F_c^2} + \frac{(N_s - N_0)^2}{F_c^4} u(F_c)^2} \tag{3.17}$$

où $u(v)$ désigne l'incertitude élémentaire sur la valeur v. N_0 est déterminé à partir du bruit de fond intrinsèque à la fiole (1.17 ± 0.06 cpm) et du temps de comptage t_c.

Table 3.4 – Résultats de mesure des échantillons d'air (panaches et blanc atmosphériques) analysés avec la méthode de scintillation solide. Les incertitudes sont données à 2σ. Tous les prélèvements ont duré 15 min.

Date	Type échantillon	Nom	Activité de ^{222}Rn (Bq m^{-3}, 2σ)
25/06/19	Blanc atmosphérique	BLK	7.0 ± 1.7
27/06/19	Panache	NEC	9.7 ± 1.5
04/07/19	Panache	BN1	21.5 ± 2.8
05/07/19	Panache	BN2	12.7 ± 2.0

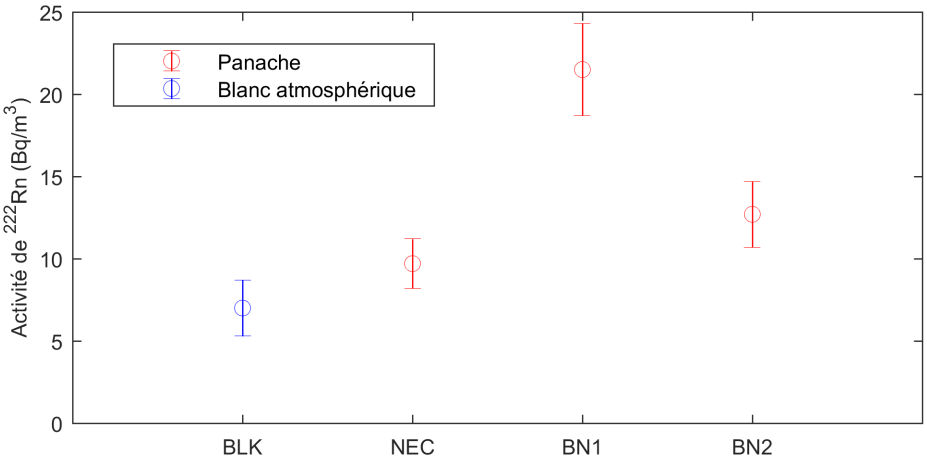


Figure 3.21 – Activité de ^{222}Rn mesurées dans des échantillons d'air prélevés sur l'Etna. Les panaches des cratères Nord-Est (NEC) et Bocca Nuova (BN1 et BN2) ont pu être prélevés ainsi qu'un échantillon d'air atmosphérique en dehors de l'influence du panache. Les incertitudes sont données à 2σ.

3.3.2 Résultats préliminaires

Cette méthode de détermination a été testée sur l'Etna au cours de l'été 2019. Trois échantillons de panache et un échantillon d'air atmosphérique ont pu être collectés et analysés dès le soir même. Les résultats, représentés en figure 3.21 et reportés dans la table 3.4, confirment que la méthode est capable de fournir une mesure avec une précision relative de l'ordre de 15-20 % (2σ) pour un échantillon de panache faiblement actif (10-20 Bq m^{-3}) et de faible volume (3 L), ce qui était l'objectif initial de ce développement.

On peut aussi observer que les activités ponctuelles obtenues avec cette méthode sont assez inférieures aux niveaux révélés par dosimétrie passive et dosimétrie électronique. Dans la zone de prélèvement de l'échantillon de blanc (BLK, mesuré à 7.0 ± 1.7 Bq m^{-3}), la dosimétrie passive indique un niveau moyen pendant l'été 2019 de 61 ± 14 Bq m^{-3} (voir table 3.2). Sur la lèvre sud-est de la Bocca Nuova où ont été prélevés les échantillons BN1 et BN2 (10-20 Bq m^{-3}), les dosimètres passifs et l'ÆR+ indiquent des niveaux moyens entre 60 Bq m^{-3} et 160 Bq m^{-3}(voir table 3.2 et figure 3.13). Les mesures instantanées [a] du ^{222}Rn sont donc inférieures aux niveaux moyens (intégrés sur plusieurs semaines) d'un facteur 5-10.

a. Il s'agit d'un abus de langage dans la mesure où seul le prélèvement est instantané, la mesure requiert quant à elle plusieurs heures.

Cet écart significatif peut s'expliquer par la variabilité journalière du radon. Il est en effet reconnu que la concentration de radon dans l'air de surface présente un cycle diurne (e.g. Zahorowski *et al.* 2004) lié au mélange vertical dans la couche limite atmosphérique (celui-ci est plus élevé dans la journée lorsque le réchauffement du sol déstabilise la couche de surface, et plus faible la nuit lorsque une stratification stable s'installe par refroidissement). Les observations atmosphériques indiquent que la concentration du radon à la surface augmente dans la nuit et atteint un maximum au lever du soleil, diminue jusqu'à une valeur minimale en début d'après-midi puis raugmente progressivement à partir du coucher du soleil (e.g. Chambers *et al.* 2011). Les premiers modèles théoriques de diffusion turbulente du radon dans la couche limite indiquent que le facteur de variation entre la concentration minimale et la concentration maximale est typiquement de l'ordre de 10 (e.g. Jacobi & André 1963; Beck & Gogolak 1979), ce qui est également confirmé par des observations (e.g. Porstendörfer *et al.* 1991). Par conséquent, l'écart entre les mesures ponctuelles effectuées en milieu de journée et les niveaux moyens intégrant la variabilité jour/nuit (facteur 5-10) est tout à fait compatible en ordre de grandeur avec l'amplitude du cycle diurne du radon.

L'existence d'une forte variabilité des niveaux de radon dans l'air atmosphérique a plusieurs conséquences sur la mesure de ^{222}Rn dans les panaches :

1) lorsque l'écart d'activité entre l'atmosphère locale et le panache est relativement faible, ce qui semble être le cas en 2019, le blanc atmosphérique doit être estimé de façon simultanée avec l'activité dans le panache, sans quoi l'écart entre les deux activités peut être dû à une variation temporelle purement atmosphérique. Par conséquent, les échantillons de la figure 3.21, prélevés différents jours, ne peuvent pas être comparés entre eux.
2) le meilleur moment pour mesurer le radon dans les panaches est probablement le milieu de journée lorsque la concentration de radon dans la couche de surface est la plus faible.

3.4 Avantages et inconvénients des différentes méthodes utilisées

Nous avons présenté dans ce chapitre des mesures de radon avec trois résolutions temporelles différentes : résolution de quelques mois avec les dosimètres passifs, résolution de quelques heures avec l'ÆR+ et résolution de quelques minutes avec le prélèvement dans un sac étanche et la mesure dans une fiole scintillante. Ces techniques apportent des informations différentes :

- la dosimétrie passive renseigne principalement sur la variabilité spatiale des émissions de radon au sein du cratère. Du fait de son faible coût, elle peut être déployée en de nombreux points et ainsi fournir une cartographie fine des niveaux de radon dans l'air. Comme on l'a montré dans la section 3.1, la cartographie par dosimétrie passive sur deux niveaux d'altitude (5 cm et 1 m) permet d'identifier les principales source de radon : émission locale par le sol, ou apport d'une source distante. L'excès de radon des gaz magmatiques peut alors être estimé à condition que le régime de vent soit bien connu. De plus, cette technique s'affranchit des fluctuations rapides d'origine météorologique et fait ressortir la variabilité temporelle du radon à très basse fréquence liée à l'activité volcanique. Même si cette variabilité reste à déchiffrer (temps de remontée des gaz, injection de gaz profond, etc.), il serait donc intéressant d'intégrer la dosimétrie passive du radon

dans l'air aux observations régulières mises en œuvre sur les volcans. Sur l'Etna, cela pourrait se faire en assurant un suivi régulier en quelques points d'intérêt (lèvre sud-est de la Bocca Nuova, hotspot de la Voragine, lèvre nord-ouest). Le remplacement des dosimètres pourrait être effectué tous les mois à l'occasion des visites de routine au cratère réalisées par l'observatoire. Par ailleurs, cela serait associé à un coût plus que modeste (un budget annuel de l'ordre de 300 euros pour trois stations).

- la dosimétrie électronique nous renseigne principalement sur la variabilité temporelle du radon dans le panache, avec une résolution de l'ordre de 10 h pour des niveaux moyens de l'ordre de 100 $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$. Cette technique, encore en cours de test, devrait donc nous permettre de (i) mieux comprendre l'influence de la météorologie sur le radon dans l'air au sommet de l'Etna et (ii) corréler les variations de radon avec celles des autres paramètres monitorés afin de déchiffrer l'information que ce gaz apporte. Le coût et l'entretien d'une station de mesure par dosimétrie électronique étant plus conséquent que pour un simple suivi par dosimétrie passive, on pourrait à terme imaginer un déploiement unique dans la zone où le panache est le plus concentré.
- la mesure ponctuelle permet quant à elle de quantifier précisément l'activité de ^{222}Rn dans un panache à un instant donné. Cependant, cette information doit être comparée à un blanc atmosphérique simultané pour pouvoir isoler la teneur en radon du gaz magmatique. La problématique principale associée à ce double prélèvement n'est pas tant logistique que métrologique. En effet, dans l'optique de comparer le ^{222}Rn à des descendants de vie longue (^{210}Pb, ^{210}Bi et^{210}Po) dans le panache, il est préférable d'analyser les différents isotopes dans un même échantillon. Or, la mesure des descendants de vie longue requiert en général la filtration de plusieurs $\mathrm{m^3}$ d'air alors que la mesure de ^{222}Rn par fiole scintillante repose sur un échantillon de 3 l.

Si le ^{222}Rn ne peut être filtré du fait sa nature inerte de gaz noble, ses descendants de vie courte (^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi et ^{214}Po) sont portés par des aérosols et peuvent donc être retenus sur des filtres. Nous avons donc décidé de développer une méthode de mesure indirecte de ^{222}Rn fondée sur la mesure de ses descendants de vie courte. Pour ce faire, nous avons conçu un instrument qui est présenté dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4

DÉVELOPPEMENT INSTRUMENTAUX POUR LA MESURE DES DESCENDANTS DU RADON DANS LES PANACHES VOLCANIQUES

4.1 Motivations et stratégie retenue

La campagne de mesure par dosimétrie passive conduite au cours de l'été 2018 a permis de mettre en évidence la présence d'un fort enrichissement en ^{222}Rn du panache de gaz magmatique, ce qui suggère que les gaz magmatiques peuvent être libérés en un temps suffisamment court pour conserver une fraction importante de ^{222}Rn lors de leur émission dans l'atmosphère. De plus, les activités nettement plus faibles obtenues au cours de l'été 2019 suggèrent qu'un tel enrichissement n'est pas permanent ou tout du moins que sa magnitude présente une importante variabilité, potentiellement liée à l'activité magmatique. Cependant, la seule connaissance des niveaux de radon dans un panache ne permet pas d'aller plus avant dans la compréhension du lien entre l'émission de ^{222}Rn en surface et l'état du système magmatique. En effet, ces niveaux sont largement affectés par des processus externes liés à l'émission et à la dilution du gaz magmatique dans l'atmosphère, et du point de vue de la volcanologie, l'information qu'ils apportent demeure qualitative. Afin de s'affranchir de cet effet, la mesure simultanée de ^{222}Rn et de ses descendants de vie longue (^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po) dans un panache apparait comme une stratégie adaptée.

De par son temps d'intégration de plusieurs mois, la mesure par dosimétrie passive est inapte à une comparaison entre le radon et ses descendants de vie longue. En effet, les activités de ces derniers sont généralement déterminées sur des prélèvements brefs (moins d'une heure). Il en va de même pour la mesure par dosimétrie électronique qui, bien que plus rapide, nécessite tout de même presque une journée pour produire une mesure précise (10 %) lorsque le niveau d'activité est bas (100 Bq m^{-3}). La méthode de mesure ciblée que nous avons présentée dans le chapitre précédent pourrait quant à elle

permettre une mesure simultanée de ^{222}Rn et de ses descendants de vie longue. Cependant, elle présente un défaut principal qui est le faible volume d'air analysé : alors que les mesures de descendants de vie longue sont effectuées sur des filtres représentant plusieurs mètres cubes d'air, le sac de prélèvement utilisé pour mesurer le radon ne contient que 3 litres d'air. Par conséquent, un biais d'échantillonnage important pourrait advenir.

Afin de pouvoir comparer le radon à ses descendants de vie longue dans le panache, une solution avantageuse consiste à tirer profit des descendants de vie courte du radon. Ces descendants, du fait de leurs courtes demi-vies par rapport à leur précurseur (au maximum 26.9 min pour ^{214}Pb), sont a priori proches de l'équilibre radioactif avec ^{222}Rn dans les gaz magmatiques. Par conséquent, l'activité des descendants de vie courte pourrait être un bon indicateur de l'activité de ^{222}Rn dans un panache. Qui plus est, tout comme les descendants de vie longue, les premiers descendants du radon sont probablement attachés aux aérosols du panache, ce qui permet d'effectuer un seul prélèvement permettant de mesurer l'intégralité des descendants sur un même filtre. Ce sont ces considérations qui ont présidé aux études pionnières de la fin des années 1970 (Lambert *et al.* 1976; Polian & Lambert 1979), basées sur cette stratégie analytique.

Contrairement à ^{222}Rn ou aux descendants de vie longue, les descendants de vie courte décroissent très rapidement après l'échantillonnage (typiquement en moins de trois heures), ce qui impose une analyse immédiate du filtre sur le terrain. Bien que des solutions portables de comptage α-β existent dans l'offre commerciale actuelle [a], les contraintes propres à la mesure des descendants de vie courte du radon dans les panaches volcaniques nous sont apparues trop spécifiques et nous ont incité à développer une instrumentation dédiée. Ces contraintes se classent en deux catégories que sont les contraintes de terrain et les contraintes techniques. Les principales contraintes de terrain sont d'avoir un instrument léger, robuste et autonome, à même d'être facilement transporté et opéré au sommet d'un volcan actif. Les contraintes techniques peuvent être résumées par le besoin d'obtenir la plus grande quantité d'information disponible afin de produire un résultat de mesure avec la meilleure incertitude possible, ce qui implique la maitrise en profondeur des différentes composantes de la chaine de mesure [b].

Une partie importante de cette thèse a donc été consacrée au développement de la mesure in situ des descendants du radon dans les panaches volcaniques. L'approche que nous avons retenue repose sur le prélèvement des aérosols du panache sur un filtre, suivi quasi immédiatement de l'analyse des descendants du radon piégés sur ce filtre. Par conséquent, la mesure de l'activité des descendants du radon dans le panache se décompose en deux principaux segments qui sont (i) la filtration et (ii) l'analyse de la radioactivité sur filtre. Ce travail de développement s'est donc articulé autour de trois principaux axes :

- la conception, la réalisation et l'étalonnage d'un instrument de terrain permettant la mesure des descendants du radon piégés sur filtre (ce chapitre).
- l'évaluation des processus de filtration et l'étude des corrections à apporter pour estimer l'activité volumique dans le panache à partir de l'activité mesurée sur filtre (chapitre 5)

a. Voir par exemple le modèle iSolo®de Mirion Technologies.

b. Ces exigences sont rarement satisfaites par les instruments commerciaux, dont une grande partie du fonctionnement est inaccessible à l'utilisateur.

- la mise en place d'un cadre mathématique permettant de décrire de façon unifiée toute la chaine de mesure et de déterminer l'incertitude sur le résultat final (chapitre 6).

Dans le présent chapitre, nous présentons les développements instrumentaux que nous avons conduits afin d'effectuer l'analyse in situ des descendants du radon collectés sur un filtre. Dans un premier temps, le concept instrumental retenu est détaillé à l'aune d'une présentation des émissions nucléaires des descendants de ^{222}Rn et ^{220}Rn. Les principes physiques sous-jacents à l'utilisation des détecteurs choisis sont aussi rapidement introduits. Dans un second temps, l'instrument RAVIOLI (pour Radon Analysis on Volcanoes with In-situ Observations of short-Lived Isotopes) que nous avons conçu est présenté en détails dans toutes ses composantes (détecteurs, électronique et mécanique). Une partie importante du chapitre est ensuite consacrée à l'étalonnage en énergie et en rendement des détecteurs, pour lequel nous avons eu recours à des outils de simulation numérique.

4.2 Concept instrumental et principes physiques de détection

4.2.1 Choix du concept instrumental

Les techniques utilisées pour détecter la désintégration des descendants du radon dépendent en premier lieu des émissions de particules associées à ces évènements de désintégration : particules α dans le cas des désintégrations α, électrons énergétiques dans le cas des désintégrations β^-, photons γ, électrons de conversion, voire rayons X ou électrons Auger (se rapporter au chapitre 1 pour la définition succincte de ces différentes émissions et pour celle des mécanismes associés). Les tables 4.1 et 4.2 recensent les principales émissions qui accompagnent les désintégrations des descendants du radon (^{222}Rn et ^{220}Rn). Pour des raisons de clarté, les émissions liées à la désexcitation d'un noyau fils apparaissent dans la catégorie correspondant au noyau père, ce qui est pleinement justifié puisque du point de vue du détecteur, ces émissions de désexcitation ne peuvent être séparées temporellement des émissions primaires (particules α ou électrons β^-). De plus, les émissions de rayons X et d'électrons Auger ne sont pas inclues dans la table. L'énergie de ces émissions étant plus faible que l'énergie des photons γ et des électrons de conversion, elles sont généralement plus délicates à détecter et moins bien connues. Une analyse rapide des données présentées dans les tables 4.1 et 4.2 démontre la pluralité des approches possibles pour mesurer les activités des descendants du radon. Parmi ces approches, la détection des particules α est indispensable à la mesure de ^{218}Po, ^{214}Po, ^{210}Po et ^{216}Po, qui n'offrent que cette fenêtre d'observation. En revanche, les descendants se désintégrant dans le mode β (^{214}Pb, ^{214}Bi, ^{212}Pb, ^{212}Bi et ^{208}Tl) émettent un électron énergétique et des photons γ. Il est aussi important de souligner que de par sa demi-vie extrêmement courte, le ^{214}Po atteint l'équilibre radioactif avec son précurseur ^{214}Bi en moins d'une milliseconde. Il en va de même pour ^{212}Bi (équilibre atteint avec ^{212}Pb en moins de 2 µs). Par conséquent, les activités de ces radio-isotopes donnent accès aux activités de leur précurseur (^{214}Bi et ^{212}Pb, respectivement), qui peuvent donc être déterminées indirectement.

Au cours de l'initiation du projet instrumental RAVIOLI, il a été décidé de concevoir un instrument capable de pouvoir détecter les trois types d'émissions principales des descendants du radon (particules

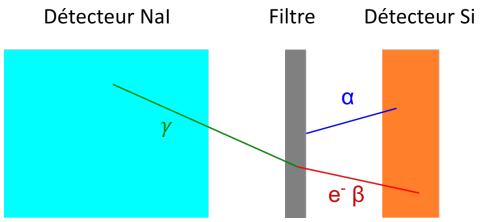


Figure 4.1 – Schéma conceptuel de la détection α-β-γ des descendants du radon sur filtre.

α, électrons β et photons γ) afin de disposer d'un outil polyvalent pouvant s'adapter à différentes situations. Il est clair que parmi ces trois canaux de détections, le canal γ est le moins facile à exploiter en conditions in situ du fait de l'important bruit de fond environnemental et cosmique (un blindage en plomb étant difficilement envisageable pour un instrument léger destiné à être acheminé au sommet des volcans). En revanche, lorsque les activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi sont suffisamment élevées, le canal γ a l'avantage de permettre une détermination directe des activités de ces deux isotopes dans la mesure où les photons γ sont peu très peu sensibles à l'atténuation dans l'échantillon. De façon diamétralement opposée au canal γ, le canal α est quant à lui caractérisé par un très faible bruit de fond (du fait du faible parcours des particules α dans la matière) mais, a contrario, par une problématique d'atténuation du rayonnement dans l'échantillon et dans l'air. À condition de maîtriser la correction de l'atténuation dans l'échantillon, ce canal est idéal pour mesurer les très faibles activités. Enfin, le canal β présente un tableau intermédiaire, avec un bruit de fond largement supérieur au bruit de fond α mais des effets d'atténuation moindres. Afin de pouvoir combiner la détection des paticules α, des électrons β et des photons γ dans un même instrument, nous nous sommes orientés vers la géométrie représentée en figure 4.1, constituée d'un détecteur γ et d'un détecteur α-β de part et d'autre du filtre de prélèvement. Le choix du détecteur γ s'est porté sur un cristal scintillant de NaI, technologie extrêmement classique et robuste pour la mesure du rayonnement γ. En ce qui concerne, la détection α-β, nous avons opté pour un détecteur semi-conducteur en silicium.

Table 4.1 – Données nucléaires principales pour les descendants de ^{222}Rn : demi-vie, transitions avec la probabilité et l'énergie associées (maximum et moyenne dans le cas β^-), raies γ, électrons de conversion et probabilités associées. La colonne transition désigne le type de transition (α ou β^-) ainsi que le niveau de départ du noyau père et le niveau d'arrivée du noyau fils. Les émissions γ et d'électrons de conversion ne sont pas données en correspondance avec la transition nucléaire associée mais sont classées par énergie décroissante. Seules les transitions et les émissions γ et d'électrons de conversion dont la probabilité est supérieure à 5 % sont indiquées (à l'exception de la raie γ de ^{210}Pb). Les incertitudes sont données entre parenthèses.

Noyau	Demi-vie	Trans.	P_{trans}	E_α keV	E_β^{max} keV	E_β^{moy} keV	E_γ keV	P_γ	E_{ec} keV	P_{ec}
^{218}Po	3.071(22) min	$\alpha_{0,0}$	99.92(1)	6114.68(9)						
^{214}Pb	26.916(44) min	$\beta^-_{0,5}$	46.52(37)		667(11)	207(4)	351.932(2)	35.60(7)	261.406(2)	9.26(29)
		$\beta^-_{0,4}$	41.09(39)		729(11)	227(4)	295.224(2)	18.414(36)	204.698(2)	7.22(23)
		$\beta^-_{0,0}$	9.2(7)		1019(11)	337(4)	241.997(3)	7.268(22)	151.471(3)	5.26(16)
									36.8-39.8	10.39(31)
^{214}Bi	19.8(1) min	$\beta^-_{0,21}$	5.642(43)		1066(11)	353(4)	1764.494(14)	15.31(3)		
		$\beta^-_{0,12}$	8.147(28)		1483(11)	493(4)	1238.111(12)	5.831(14)		
		$\beta^-_{0,11}$	17.10(8)		1506(11)	526(4)	1120.287(10)	14.91(3)		
		$\beta^-_{0,9}$	17.494(36)		1540(11)	540(4)	609.312(7)	45.49(19)		
		$\beta^-_{0,4}$	7.45(5)		1892(11)	685(5)				
		$\beta^-_{0,0}$	19.67(20)		3270(11)	1270(5)				
^{214}Po	162.3(12) µs	$\alpha_{0,0}$	99.9895(7)	7833.46(6)						
^{210}Pb	22.23(12) a	$\beta^-_{0,1}$	80.2(13)		17.0(5)	4.3(1)	46.539(1)	4.252(40)		
		$\beta^-_{0,0}$	19.8(13)		63.5(5)	16.3(1)				
^{210}Bi	5.011(5) j	$\beta^-_{0,0}$	99.999 86(2)		1161.2(8)	317(3)				
^{210}Po	138.3763(17) j	$\alpha_{0,0}$	99.998 76(4)	5407.45(7)						

Table 4.2 – Données nucléaires principales pour les descendants de ^{220}Rn : demi-vie, transitions avec la probabilité et l'énergie associées (maximum et moyenne dans le cas β^-), raies γ, électrons de conversion et probabilités associées. La colonne transition désigne le type de transition (α ou β^-) ainsi que le niveau de départ du noyau père et le niveau d'arrivée du noyau fils. Les émissions γ et d'électrons de conversion ne sont pas données en correspondance avec la transition nucléaire associée mais sont classées par énergie décroissante. Seules les transitions et les émissions γ et d'électrons de conversion dont la probabilité est supérieure à 5 % sont indiquées. Les incertitudes sont données entre parenthèses.

Noyau	Demi-vie	Trans.	P_{trans}	E_α keV	E_β^{max} keV	E_β^{moy} keV	E_γ keV	P_γ	E_{ec} keV	P_{ec}
^{216}Po	148(4) ms	$\alpha_{0,0}$	99.9981(3)	6778.4(5)						
^{212}Pb	10.64(1) h	$\beta^-_{0,3}$	4.99(21)		154.6(19)	41.1(5)	238.632(2)	43.6(5)	148.106(2)	30.9(10)
		$\beta^-_{0,2}$	81.7(11)		331.3(19)	93.5(6)			222.24-225.21	5.37(17)
		$\beta^-_{0,0}$	13.3(11)		569.9(19)	171.7(7)				
^{212}Bi	60.54(6) min	$\beta^-_{0,0}$	55.31(9)		2252.1(17)	834.2(7)	727.330(9)	6.65(4)	24.511-27.200	19.06(23)
		$\alpha^-_{0,1}$	25.1(1)	6051.04(3)						
		$\alpha^-_{0,0}$	9.7(1)	6090.14(3)						
^{212}Po	300(2) ns	$\alpha_{0,0}$	100	8785.17(11)						
^{208}Tl	3.058(6) min	$\beta^-_{0,4}$	24.1(2)		1290.5(17)	441.5(7)	2614.511(10)	99.755(4)		
		$\beta^-_{0,3}$	22.1(5)		1523.9(17)	535.4(7)	583.187(2)	85.0(3)		
		$\beta^-_{0,2}$	49.2(6)		1801.3(17)	649.5(7)	510.74(2)	22.5(2)		
							860.53(2)	12.4(1)		
							277.37(2)	6.6(3)		

4.2.2 Principes de fonctionnement des détecteurs utilisés

Décrivons maintenant les principes physiques des détecteurs que nous avons retenus pour effectuer la détection des particules α, des électrons β et des photons γ émis par les descendants du radon. Il faut tout d'abord rappeler que ces trois types de particules se classent dans deux catégories distinctes que sont les particules chargées (particules α et électrons β) et les particules neutres (photons γ), ce qui a une importance dans le choix de la technique de détection retenue.

4.2.2.1 Détection des particules α et des électrons β avec un détecteur semi-conducteur

4.2.2.1.1 Interaction des particules α avec la matière Aux énergies d'émission des descendants du radon, les particules α interagissent principalement avec la matière par collision inélastique (c'est-à-dire ne conservant pas l'énergie cinétique) avec les électrons atomiques. Cette collision désigne en fait l'interaction électromagnétique à faible distance entre la particule α chargée positivement (2+) et les électrons atomiques qui se trouvent à proximité de sa trajectoire. A l'issue de cette interaction, une partie de l'énergie de la particule α est cédée à l'électron. En fonction de la distance d'interaction, l'énergie cédée est plus ou moins importante, et l'électron peut accéder à un niveau d'énergie supérieur (excitation) voire être éjecté de l'atome (ionisation), si l'énergie transmise est suffisante. Cet électron peut à son tour ioniser la matière environnante. D'autres mécanismes existent mais sont largement minoritaires devant la collision inélastique. La perte d'énergie d'une particule lourde et chargée dans la matière est décrite, aux énergies qui nous intéressent, par la formule de Bethe-Bloch :

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A}\frac{z^2}{\beta^2}\left[\ln\left(\frac{2m_e\gamma^2 v^2 W_{\max}}{I^2}\right) - 2\beta^2\right] \tag{4.1}$$

où N_a désigne la constante d'Avogadro (6.022×10^{23} mol^{-1}), r_e le rayon électronique classique (qui vaut 2.818×10^{-13} cm), m_e la masse de l'électron (511 keV/c^2), c la vitesse de la lumière, ρ la densité du matériau traversé (en g cm^{-3}), Z le numéro atomique du matériau, A son nombre de masse, z la charge de la particule incidente (en unité e), β la vitesse réduite de la particule ($\beta = v/c$ avec v la vitesse de la particule), γ le facteur de Lorentz ($\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$), $W_{\max}$ l'énergie maximale transférable en une seule collision et I le potentiel d'excitation/ionisation moyen (généralement déterminé par une approche semi-empirique déduite de mesures de dE/dx pour différents matériaux). D'après la formule de Bethe-Bloch (équation 4.1), la perte d'énergie varie de façon linéaire avec la densité du matériau traversé, raison pour laquelle la perte d'énergie s'exprime généralement sous la forme $(-1/\rho)dE/dx$ (cette grandeur est le pouvoir d'arrêt et s'exprime en MeV cm^2 g^{-1}). La perte d'énergie augmente également avec le numéro atomique, ce qui s'explique simplement par la plus grande densité d'électrons dans un matériau à Z élevé qu'à Z faible. La figure 4.2 représente le pouvoir d'arrêt des particules α dans le silicium ainsi que leur portée, fonction de l'énergie de la particule. Le pouvoir d'arrêt augmente avec l'énergie jusqu'à atteindre un maximum autour de 500 keV puis décroit jusqu'à 100 MeV. La portée d'une particule α typique des émissions des descendants du radon se situe dans la gamme 2×10^{-3}-6×10^{-3} cm, c'est-à-dire 20-60 µm. Il suffit donc d'une très petite épaisseur de silicium pour collecter toute l'énergie d'une particule α.

4.2.2.1.2 Interaction des électrons avec la matière Pour des énergies faibles (inférieures à quelques MeV), comme c'est le cas pour les électrons β émis par les descendants de ^{222}Rn et ^{220}Rn, le mécanisme principal d'interaction d'un électron avec la matière demeure la collision inélastique avec les électrons

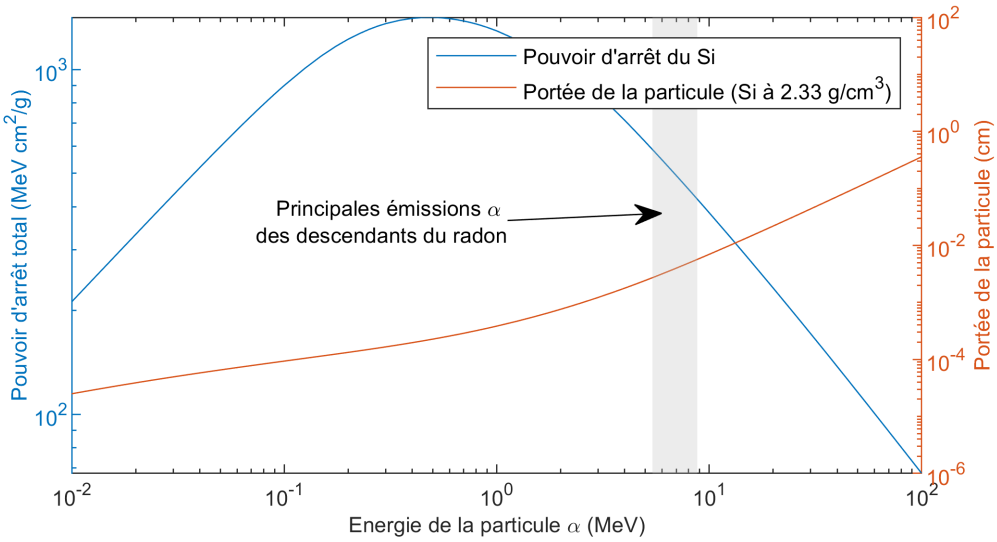


Figure 4.2 – Pouvoir d'arrêt total des particules α dans le silicium et portée associée pour une densité de 2.333 g cm^{-3}. Les données ont été extraites de la base XCOM du NIST (National Institute of Standards and Technology, Berger *et al.* 2011). La portée a été calculée dans la convention CDSA (Continuous Slowing Down Approximation). La plage grisée entre 5.4 MeV et 8.8 MeV correspond aux énergies des principales émissions α des descendants de vie courte de ^{222}Rn et ^{220}Rn (voir les tables 4.1 et 4.2).

atomiques. Dans le cas de l'électron, la formule de Bethe-Bloch s'applique toujours, moyennant plusieurs ajustements. À plus haute énergie, d'autres mécanismes d'interaction peuvent se produire comme l'interaction coulombienne entre l'électron et le champ électrique des noyaux atomiques qui résulte dans la déviation et la décélération de la particule. La particule émet alors un rayonnement électromagnétique de freinage (connu sous son nom allemand de Bremsstrahlung). Cette perte d'énergie par rayonnement devient majoritaire lorsque l'énergie de l'électron dépasse quelques dizaines de MeV.

4.2.2.1.3 Principe de détection avec un matériau semi-conducteur Parmi les différents types de détecteurs à même d'enregistrer un dépôt d'énergie dû au passage d'une particule chargée, nous avons retenu la technique classique fondée sur l'emploi d'un matériau semi-conducteur, en l'occurrence du silicium. La détection de particules chargées avec des matériaux semi-conducteurs repose sur la possibilité de créer et de faire circuler dans ces matériaux des paires électron-trou. Un trou résulte du départ d'un électron de valence dans la bande de conduction, rendu possible par le faible écart séparant les deux bandes électroniques (caractéristique des matériaux semi-conducteurs). Un trou pouvant être comblé par un électron de valence voisin peut se propager de proche en proche et ainsi jouer le rôle de porteur de charge. Dans ces conditions, l'enjeu principal de l'utilisation des semi-conducteurs pour la détection des particules chargées repose sur la capacité à collecter les paires électron-trou formées par le passage de la particule, avant qu'elles ne disparaissent par recombinaison ou piégeage. Pour cela, l'utilisation de matériaux ultra-purs et parfaitement réguliers s'avère nécessaire car la présence d'impuretés et de défauts structurels sont à même d'absorber les paires électron-trou produites (via la création de niveaux énergétiques intermédiaires dans la bande interdite). Une fois ces matériaux obtenus, l'enjeu consiste à

faire circuler les paires électron-trou afin de récupérer un signal électrique en sortie du détecteur.

La solution la plus courante pour y parvenir est de créer une jonction *pn*. Cela consiste à joindre deux matériaux semi-conducteurs de même nature, dont l'un est enrichi en trous et l'autre en électrons. Ces enrichissements sont rendus possibles par l'implantation dans le semi-conducteur d'impuretés particulières à même de céder des électrons (demi-conducteur de type *n*) ou d'accepter des électrons (semi-conducteur de type *p*). En appliquant une différence de potentiel entre les deux éléments de la jonction, les trous sont attirés du côté de l'élément *p* et les électrons du côté de l'élément *n*. On parvient alors à créer une zone dite de déplétion dans laquelle toute paire électron-trou formée par le passage d'une particule chargée sera attirée de part et d'autre de la jonction, générant ainsi un signal électrique. Les principaux matériaux semi-conducteurs utilisés pour la détection de particules chargées sont le silicium et le germanium. De par la taille plus petite de la bande électronique interdite dans le cas du germanium, le maintien de paires électron-trou requiert le refroidissement du détecteur avec de l'azote liquide. À l'inverse, le silicium peut être opéré à température ambiante, ce qui constitue un avantage décisif dans le cadre d'une mesure de terrain. De ce fait, le silicium s'est largement imposé dans les applications de détection et de mesure d'énergie des particules chargées à température ambiante. Les technologies de fabrication actuelles permettent d'obtenir des jonctions *pn* en silicium avec des épaisseurs de déplétion allant jusqu'à quelques mm, même si la plupart des détecteurs du commerce ont généralement une épaisseur de quelques centaines de µm. Ces épaisseurs sont néanmoins suffisantes pour arrêter totalement les particules α aux énergies de la radioactivité naturelle (voir figure 4.2). De plus, ces détecteurs présentent une très bonne résolution en énergie du fait de la faible énergie requise pour créer une paire électron-trou (quelques eV), et donc du grand nombre de charges générées par le passage d'une particule. Ces deux caractéristiques (arrêt total et bonne résolution énergie) expliquent le succès de ces détecteurs pour les applications de spectrométrie α.

4.2.2.2 Détection des photons γ par scintillation solide

4.2.2.2.1 Modes d'interaction des photons γ avec la matière Les photons peuvent interagir avec la matière via quatre mécanismes principaux que sont la diffusion cohérente, l'effet photo-électrique, l'effet Compton et la création de paires. La diffusion cohérente est la modification de trajectoire d'un photon sans perte d'énergie, suite à une interaction avec l'ensemble des électrons d'un atome (diffusion Rayleigh) ou avec un seul d'entre eux (diffusion Thomson). L'effet photo-électrique consiste au transfert intégral de l'énergie du photon à un électron du milieu. L'effet Compton (ou diffusion Compton) désigne la diffusion du photon sur un électron du milieu. Le photon cède une partie de son énergie à l'électron et continue sa propagation dans une nouvelle direction. La création de paires correspond à la production d'une paire électron-positron par interaction avec un noyau. L'énergie du photon est alors transférée à la paire électron-positron ainsi qu'au noyau.

Ces quatre mécanismes ne sont pas équiprobables et leur importance relative dépend notamment de l'énergie du photon γ et du numéro atomique de l'absorbeur. La figure 4.3 représente le coefficient d'atténuation d'un photon γ par l'iodure de sodium (NaI, $Z_{moy} = 32$). Le coefficient d'atténuation

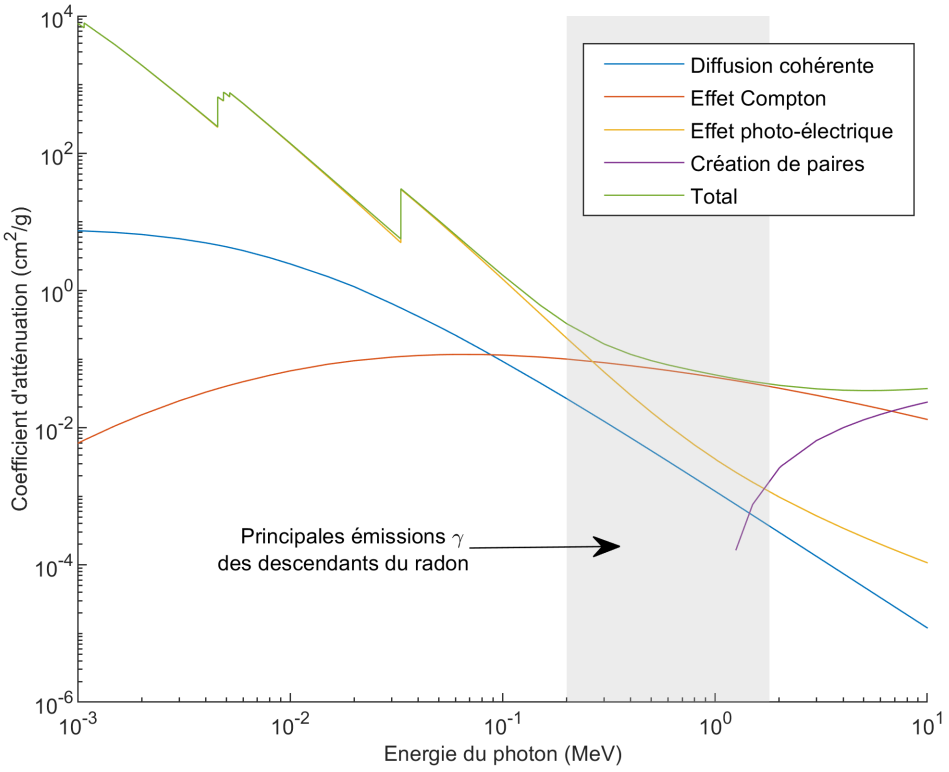


Figure 4.3 – Atténuation des photons γ dans le NaI, processus par processus, en fonction de l'énergie du photon. Les données ont été extraites de la base XCOM du NIST (National Institute of Standards and Technology). La plage grisée entre 200 keV et 1.8 MeV correspond contient les énergies des principales émissions γ des descendants de vie courte de ^{222}Rn (voir la table 4.1).

(exprimé en $cm^2\ g^{-1}$) correspond (à la masse volumique près) au coefficient de la décroissance exponentielle de l'intensité d'un rayonnement γ traversant un milieu absorbant donné. Par conséquent, la courbe de l'atténuation par chaque type de processus en fonction de l'énergie du photon incident indique la probabilité relative de ces différents modes d'interaction. Dans la plage d'énergie des émissions γ des descendants de vie courte de ^{222}Rn, l'effet Compton et l'effet photo-électrique sont du même ordre de grandeur et jouent le rôle principal. À basse énergie (émissions de désexcitation de ^{214}Pb) l'effet photo-électrique est dominant puis cède sa place à l'effet Compton qui domine aux plus hautes énergies (émissions de désexcitation de ^{214}Bi). La diffusion Rayleigh est toujours moins probable et la création de paires devient uniquement significative à haute énergie (au dessus de 1 MeV).

4.2.2.2.2 La scintillation Les principaux modes d'interaction des photons γ avec la matière aux énergies qui nous occupent (effet Compton et effet photo-électrique) entrainent la production de particules chargées dans le milieu absorbant (électrons). Par conséquent, la détection d'un photon γ est ramenée au problème de la détection d'une particule chargée que nous venons de décrire. Ceci étant, l'emploi d'un semi-conducteur (Si) pour la détection γ ne s'avère pas avantageux. En effet, le coefficient d'atténuation

d'un photon γ d'énergie égale à 500 keV dans le silicium est de l'ordre de 8.7×10^{-2} cm^2 g^{-1}, ce qui implique qu'une épaisseur de Si de l'ordre de 5 cm est nécessaire pour stopper intégralement le photon et donc recueillir l'intégralité de son énergie. Or, comme on l'a vu, la capacité d'un matériau semi-conducteur à restituer l'énergie déposée en son sein dépend de la mise en place d'une zone de déplétion. Les différentes techniques de fabrication parvenant au mieux à des épaisseurs de déplétion de quelques mm dans le Si, il est clair qu'un détecteur en silicium ne pourra absorber qu'une mineure partie de l'énergie des photons γ le traversant. L'utilisation d'un semi-conducteur en germanium est quant à elle impossible sur le terrain car elle nécessite un dispositif cryogénique.

Cependant, il existe d'autres types de détecteurs à même de restituer l'énergie déposée par des particules chargées. Le plus populaire pour la détection des photons γ est sans doute la scintillation. La détection d'un photon avec un scintillateur repose sur la propriété de certains matériaux d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont traversés par des particules chargées [c]. Cette lumière peut alors être récupérée et convertie en un signal électrique à l'aide d'un tube photo-multiplicateur. La réponse lumineuse des matériaux scintillants étant pratiquement linéaire en fonction de l'énergie déposée et la réponse électrique d'un tube photo-multiplicateur étant aussi proportionnelle à la quantité de lumière introduite, les systèmes de détection par scintillation sont bien adaptés à la spectrométrie γ. Cependant, l'énergie requise pour produire un photon est plus élevée que l'énergie requise pour créer une paire électron-trou dans un semi-conducteur (typiquement 25 eV à comparer à $\approx$ 3 eV pour le germanium), ce qui explique en partie la moins bonne résolution en énergie des scintillateurs comparés aux semi-conducteurs. Néamoins, les scintillateurs au NaI demeurent un très bon compromis pour la spectrométrie γ en extérieur du fait de leur fonctionnement simple sans dispositif cryogénique.

4.3 L'instrument RAVIOLI

Dans cette section, nous décrivons l'instrument RAVIOLI que nous avons construit sur la base du concept général présenté précédemment. Son développement a commencé en 2017 et se poursuit toujours actuellement. RAVIOLI peut être décrit comme une chaine de mesure comportant plusieurs étages que sont, par ordre successif d'entrée en scène :

1) l'étage de détection constitué des détecteurs dont la fonction est de transformer le dépôt d'énergie des particules incidentes en un signal électrique.
2) l'étage de pré-amplification composé de systèmes électroniques permettant l'amplification et la mise en forme du signal électrique produit dans le détecteur.
3) l'étage de traitement du signal dont le rôle est de détecter l'arrivée des signaux amplifiés dans le canal de sortie des pré-amplificateurs, et de les caractériser, notamment en temps d'arrivée et en amplitude électrique.
4) l'étage d'interface avec l'utilisateur qui consiste à stocker les résultats fournis par l'étage de traitement du signal et à les transmettre à l'utilisateur.

c. Il existe plusieurs familles de matériaux scintillants. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé l'iodure de sodium dopé au thallium qui fait partie de la famille des cristaux inorganiques. Dans ce cas, la production de lumière résulte de la désexcitation de certains niveaux énergétiques formés dans la bande interdite d'un réseau cristallin par l'introduction d'impuretés. Ces niveaux peuvent être peuplés par des trous, résultant de l'interaction entre un électron et la particule chargée, puis libérés lors du passage d'un électron, ce qui entraine l'émission d'un photon lumineux.

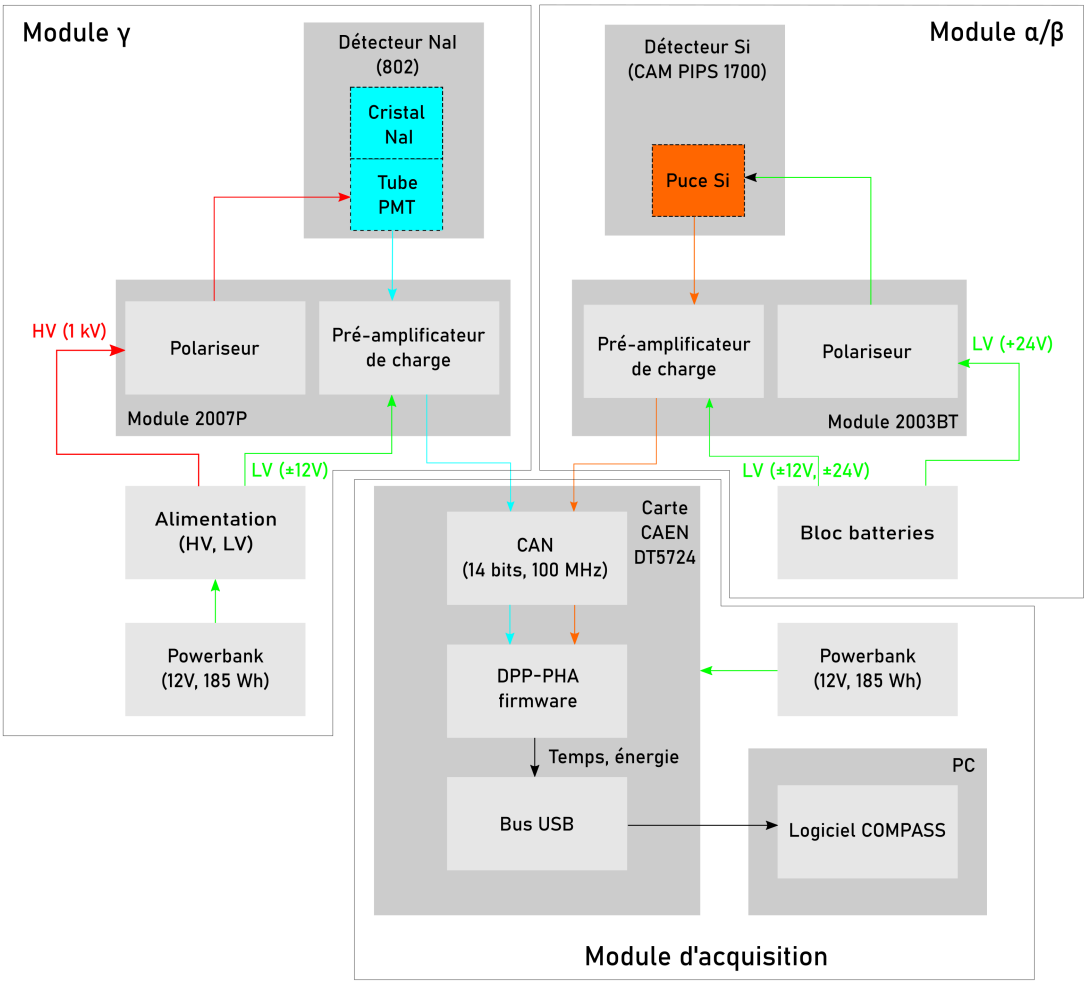


Figure 4.4 – Bloc-diagramme de RAVIOLI.

La figure 4.4 donne la vue d'ensemble de l'instrument RAVIOLI et des différentes fonctions assurées par chacun des étages. Du fait des délais associés au développement *ab initio* de ces différents sous-systèmes, nous avons opté pour la création d'un prototype à partir de composants pris sur étagère.

4.3.1 Détecteurs et pré-amplificateurs

L'étage de détection est constitué de deux détecteurs de particules placés de part et d'autre du filtre à mesurer :

1) un détecteur semi-conducteur en silicium pour la détection des particules chargées (particules α et électrons β).
2) un détecteur scintillant en iodure de sodium dopé au thallium (NaI(Tl)) pour la détection des photons γ.

La table 4.3 résume les différentes caractéristiques des détecteurs et de leurs pré-amplificateurs respectifs. Le détecteur semi-conducteur (Si) a été acheté auprès de la firme Canberra (désormais filiale de Mirion Technologies). Il s'agit d'une technologie PIPS (pour Passivated Implanted Planar Silicon detector), ce

Table 4.3 – Principales caractéristiques des détecteurs et pré-amplificateurs de l'instrument RAVIOLI, telles que fournies par le constructeur.

	Canal α-β	Canal γ
	Détecteurs	
Principe de fonctionnement	Semi-conducteur	Scintillateur
Composition	Si	NaI(Tl)
Modèle	CAMP PIPS 1700®	NAI 802®
Marque	Mirion Technologies (ex Canberra)	
Diamètre actif	46.5 mm	50.8 mm
Épaisseur active	120-320 µm	50.8 mm
Polarisation	24 V	1000 V
Résolution α[a]	70 keV	
Résolution β[b]	30 keV	
Résolution γ[c]		56 keV
	Pré-amplificateurs	
Modèle	2003BT®	2007P®
Marque	Mirion Technologies (ex Canberra)	
Constante de décharge	250 µs	50 µs
Temps de montée	< 28 ns	< 20 ns
Alimentation	±12 V ± 24 V	±12 V
Consommation totale	800 mW	300 mW

a. Fournie par le fabriquant pour une énergie de 5.486 MeV et une polarisation de 24 V.
b. Fournie par le fabriquant pour une polarisation de 24 V.
c. Fournie par le fabriquant pour une énergie de 662 keV.

qui désigne un processus particulier de fabrication de la jonction semi-conductrice pendant lequel les atomes d'impuretés donneurs ou accepteurs d'électrons sont implantés dans le cristal de silicium par un faisceau d'ions. La surface active est de 1700 mm (diamètre de 46.5 mm) pour une épaisseur allant de 120 µm à 320 µm en fonction de le tension appliquée à la jonction (typiquement entre 24 V et 70 V). Le modèle retenu possède une fenêtre spécialement recouverte d'un vernis supplémentaire permettant à la fois une protection contre la corrosion acide de l'air et une barrière contre la luminosité ambiante. Contrairement à la plupart des détecteurs de type PIPS, il peut être utilisé dans des applications où le noir n'est pas garanti. Selon le fabriquant, l'ajout de ce vernis supplémentaire est équivalent en termes d'atténuation à une couche de Si d'épaisseur inférieure à 1.5 µm. Dans RAVIOLI, la tension de polarisation du détecteur a été fixée à 24 V, ce qui correspond à une épaisseur de la zone appauvrie d'environ 120 µm. Cette tension de polarisation permet l'utilisation d'une alimentation électrique uniquement constituée de batteries dans un circuit de décharge. Une telle configuration garantit l'absence de parasites dans le courant injecté dans le pré-amplificateur et donc un signal de sortie stable.

Le détecteur scintillant a également été acheté auprès de la firme Canberra-Mirion. Il s'agit d'un cristal de NaI dopé au Thallium, de dimension de deux par deux pouces (cylindre de diamètre et de hauteur 5.08 cm). Le cristal est couplé à un photo-multiplicateur comportant 10 dynodes et fonctionnant à une différence de potentiel entre la photo-cathode et l'anode de 1 kV. La polarisation a été réglée afin d'exploiter l'intégralité de la gamme de tension de la carte de traitement du signal (voir ci-dessous), en

se basant sur un flux γ ambiant. L'ensemble est protégé de la lumière et des ondes électromagnétiques par un blindage en acier, et il est également conditionné dans une armature en aluminium scellée hermétiquement.

Les systèmes de pré-amplification utilisés en sortie des détecteurs ont également été achetés auprès de la firme Canberra-Mirion qui propose des produits spécialement conçus et éprouvés pour fonctionner avec les détecteurs produits par la marque. La conception et la construction de pré-amplificateurs au laboratoire a été envisagée dans un premier temps mais n'a finalement pas été retenue étant donné le délai associé à ce processus de développement. Les principales caractéristiques techniques des pré-amplificateurs utilisés sont résumées dans la table 4.3. En plus de la pré-amplification des signaux, ces unités assurent également la polarisation des détecteurs.

Enfin, les alimentations électriques de deux détecteurs ont été conçues séparément afin de permettre une utilisation modulaire de l'instrument. L'alimentation du détecteur Si et de son pré-amplificateur consiste en l'assemblage de plusieurs batteries NiMH (de tension élémentaire égale à 1.6 V) permettant de délivrer 5 courants de tension différente : ±12 V et ±24 V (pré-amplificateur) et +4 V (polarisation du détecteur). L'autonomie ainsi atteinte est de 10 h, ce qui est largement suffisant pour une journée de travail sur le terrain. Du côté du détecteur γ, une alimentation à découpage permet de générer la haute tension nécessaire à la polarisation du tube photo-multiplicateur ainsi que la basse tension (±12 V) nécessaire au fonctionnement du pré-amplificateur. Cette alimentation à découpage est elle-même alimentée par une batterie Li-ION dotée d'une sortie en 12 V. L'autonomie théorique est de plusieurs jours.

4.3.2 Électronique de traitement du signal

Afin de définir les spécifications de l'étage de traitement du signal, une première étude des signaux en sortie de l'étage de pré-amplification a été effectuée à l'aide d'un oscilloscope numérique interfacé avec un ordinateur. Cette première étape a permis d'établir la qualité des signaux à la fois en termes de temps de montée et de bruit. Un premier prototype de système automatisé de traitement du signal a été développé dans le cadre du stage de Maxime Vacher (Vacher 2018), en interfaçant l'oscilloscope avec le logiciel Matlab. Le prototype réalisé transférait en temps réel l'intégralité du signal échantillonné vers un espace de stockage en mémoire tampon où l'analyse des signaux était effectuée immédiatement par un programme codé en Matlab. Le programme imaginé comportait deux étapes :

1) recherche d'impulsions par simple comparaison par rapport à un seuil fixe
2) détermination de la hauteur d'impulsion par un algorithme de recherche de maximum.

Cependant, plusieurs défauts sont rapidement apparus :

- saturation de la mémoire vive de l'ordinateur, particulièrement à fort taux de comptage, ce qui compromettait la mesure.
- imprécision de la mesure d'amplitude liée à la fluctuation en tension des échantillons fournis par le convertisseur analogique-digital de l'oscilloscope et à la simplicité de l'algorithme utilisé.

- impossibilité d'adapter le seuil de déclenchement aux variations de la ligne de base du signal, ce qui avait pour conséquence de saturer le programme de traitement (en cas de montée de la ligne de base) ou de devoir volontairement sacrifier une part conséquente des signaux en mettant le seuil de comparaison très haut.

Même si les premiers tests de l'instrument ont été effectués sur l'Etna en juin 2018 avec ce prototype, il a donc été rapidement remplacé par un système de traitement digital produit par la société CAEN, en l'occurrence le numériseur multi-canaux DT5724. Il s'agit d'un numériseur de signal (*hardware*) pouvant être couplé à un micro-programme (*firmware*) permettant la détection et la mesure d'amplitude d'impulsions électriques. Plusieurs logiciels (*software*) permettent l'interfaçage du système avec l'utilisateur. Pour chaque canal, la partie *hardware* est principalement constituée d'un convertisseur analogique-digital d'une résolution de 14 bits et d'une fréquence d'échantillonnage de 100 MHz. La dynamique d'entrée est de 2.25 V (*peak-to-peak*) ou de 500 mV selon la version utilisée pour une impédance d'entrée de 50 Ω. Les signaux numérisés sont continuellement écrits sur une mémoire tampon circulaire qui est analysée par un micro-processeur. Le micro-processeur est équipé d'un *firmware* permettant de détecter l'apparition d'impulsions électriques au sein du signal et de mesurer leur amplitude (*Digital Pulse Processing - Pulse Height Analysis*). Les différents canaux étant synchronisés par une même horloge, il est possible d'analyser les détections en coïncidence. Chaque évènement traité est stocké dans une mémoire vive statique (SRAM) d'une profondeur de 51 kilo-échantillons qui peut ensuite être lue par un ordinateur via une interface USB. Le logiciel que nous avons utilisé pour interfacer le numériseur est le logiciel COMPASS de la marque CAEN. Ce logiciel permet notamment de programmer les paramètres du *firmware*, de lancer une acquisition et de sauvegarder les données.

Le déclenchement sur impulsion (*trigger*) s'effectue à partir d'un signal filtré par un filtre de type RC-CR-CR (ou RC-CR^2). Un tel filtre comporte deux principales composantes :

- un filtre passe-bas de type RC dont le rôle est de supprimer les oscillations du signal à haute fréquence (bruit électronique).
- un filtre dérivatif CR^2 (dérivée seconde) qui permet à la fois de restaurer la ligne de base à un niveau nul (suppression des fluctuations à basse fréquence) et de transformer une impulsion de signal en un signal bi-polaire.

L'action du filtre RC-CR^2 sur un signal est présentée en figure 4.5a. Le système de déclenchement est armé lorsque le signal RC-CR^2 dépasse un seuil fixe (voir figure 4.5c) et le temps de déclenchement correspond au temps auquel le signal filtré repasse par zéro. La mesure de l'amplitude du signal est ensuite effectuée par un filtre trapézoïdal (e.g. Jordanov *et al.* 1994). Le principe d'un tel filtre est de transformer le signal en sortie du pré-amplificateur (exponentielle décroissance dont la constante de temps dépend des caractéristiques du circuit de pré-amplification) en un signal trapézoïdal dont la position du plateau supérieur est proportionnel à l'amplitude du signal. L'effet de ce filtre est illustré par la figure 4.5b.

De façon analogue à ce qui prévaut dans les chaines de traitement analogiques, les filtres numériques doivent être paramétrés pour fonctionner de façon optimale. Le paramètre le plus important est le temps de montée du filtre trapézoïdal (*trapezoid rise time*) qui représente le temps nécessaire au filtre pour

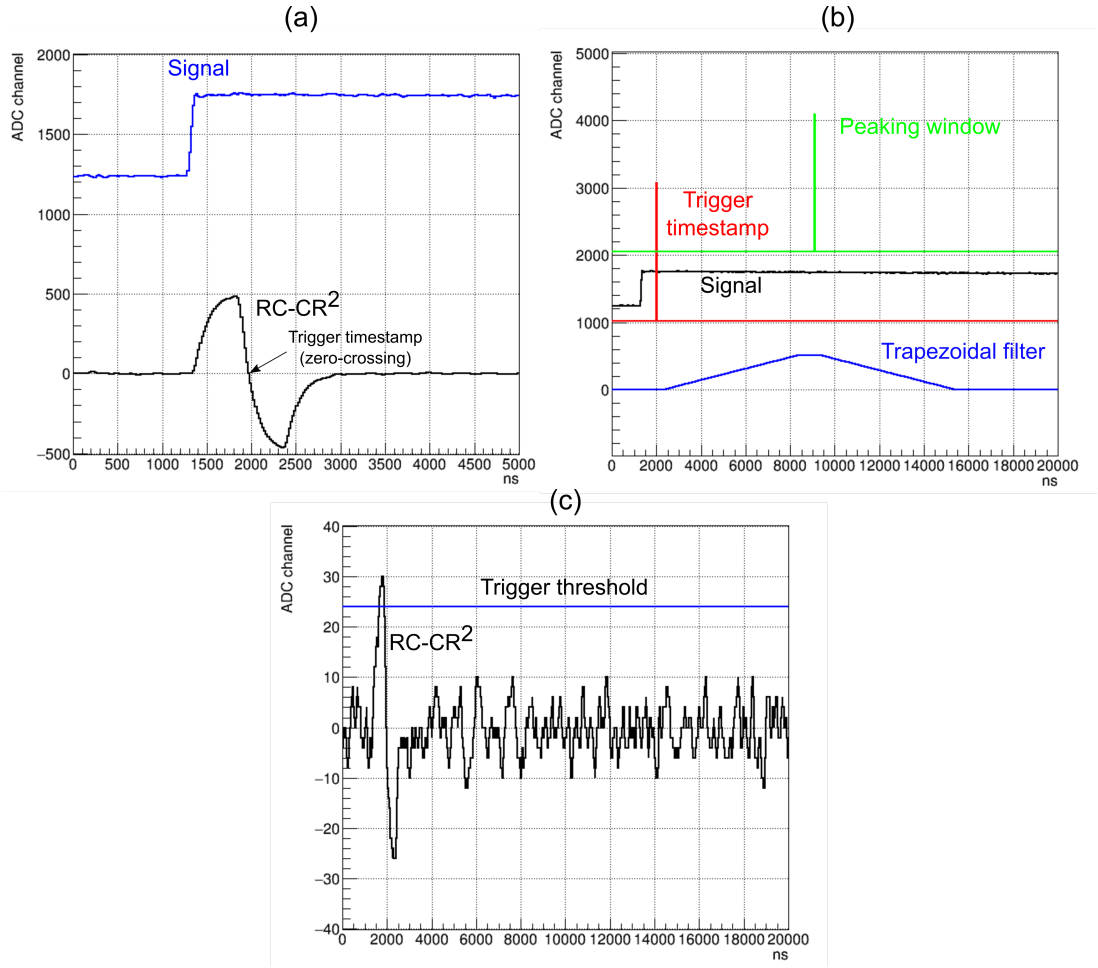


Figure 4.5 – Différentes illustrations du fonctionnement de la carte DT5724. (a) Une impulsion et le signal RC-CR^2 correspondant. (b) Une impulsion et le signal du filtre trapézoïdal, ainsi que le temps de déclenchement (*trigger timestamp*) et la fenêtre de mesure de l'amplitude du pic (*peaking window*). (c) Zoom sur le signal RC-CR^2, avec le seuil de déclenchement (*trigger threshold*) pour une impulsion proche de la limite de déclenchement.

atteindre son plateau supérieur. Ce temps doit être déterminé en faisant un compromis entre la résolution (plus le temps de montée est grand, plus l'estimation de l'amplitude est précise) et le taux de comptage (plus le temps de montée est grand, plus la probabilité d'interférences entre deux détections successives est importante). Dans le cas des faibles taux de comptages ($\leq$ 1 kHz) qui constituent la norme pour les applications de RAVIOLI, le temps de montée peut être réglé à 8 µs, sans augmenter de façon intolérable la probabilité d'interférences entre deux impulsions successives. Qui plus est, le filtre de déclenchement est à même de distinguer la superposition de deux impulsions successives si celles-ci sont séparées d'au moins 600 ns. Dans ce cas, une ou les deux impulsions sont identifiées comme impulsions en empilement (*pile-up*) et peuvent être extraites des données. La principale source de temps mort réside dans la saturation de la mémoire de la carte à fort taux de comptage. Enfin, la consommation nominale de la carte DT7524 est de 1.7 A en 12 V. Une batterie Li-ION de capacité 185 W h délivrant du courant

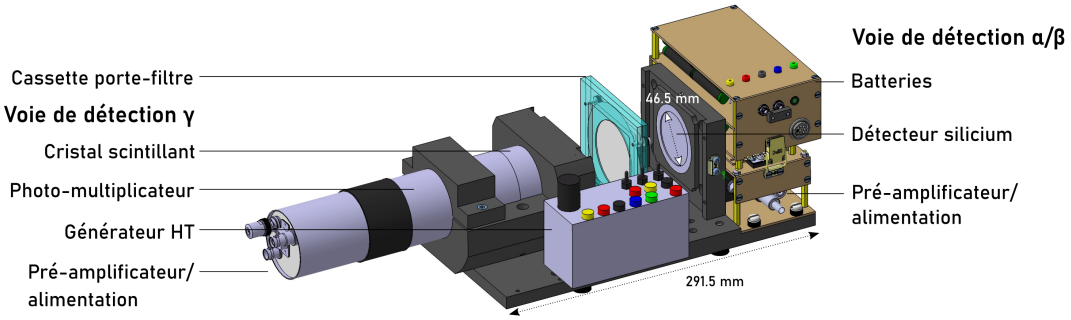


FIGURE 4.6 – Vue d'ensemble du détecteur RAVIOLI.

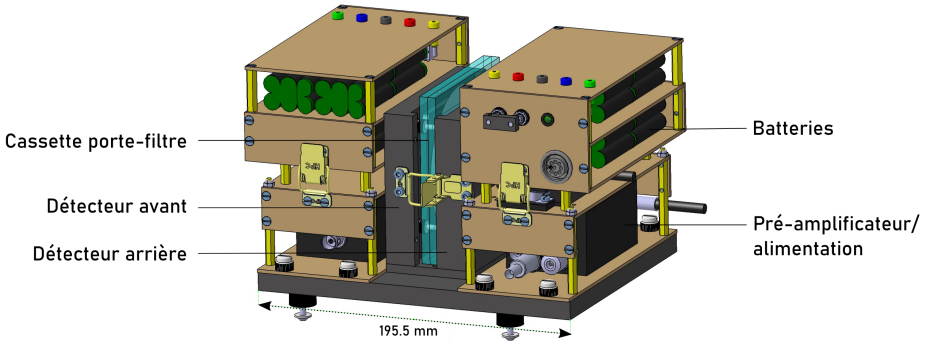


FIGURE 4.7 – Vue d'ensemble du détecteur RAVIOLI double pips.

en 12 V permet d'atteindre une autonomie de 9 h, comparable à l'autonomie du module de détection α-β.

4.3.3 Intégration mécanique

L'intégration mécanique des composantes de l'instrument RAVIOLI est présentée en figures 4.6 et 4.7. Deux configurations ont été développées : une configuration α-β-γ et une configuration α-β double initialement prévue pour accroitre l'efficacité géométrique de détection des électrons β ou évaluer l'enfouissement des particules α. Un système de porte-détecteur coulissant permet de reculer un des deux détecteurs, et d'introduire une cassette porte-filtre entre les deux détecteurs. La distance entre la surface du filtre et la surface du détecteur α-β est de 1.8 ± 0.2 mm afin de minimiser l'atténuation des particules α dans l'air et de maximiser l'efficacité géométrique. La distance entre la surface du filtre et la surface extérieure du détecteur γ est de 3.0 ± 0.5 mm. Les détecteurs et leurs pré-amplificateurs sont logés dans des valises durcies de terrain. La carte de traitement du signal est également logée dans une valise de terrain, mais de façon séparée afin de répartir le poids en plusieurs éléments disjoints. Le poids total d'un dispositif complet est d'environ 7 kg. La figure 4.8 représente l'instrument RAVIOLI à l'œuvre au sommet de l'Etna.

Figure 4.8 – Photographie de l'instrument RAVIOLI en cours de fonctionnement au sommet de l'Etna (août 2020). La valise noire contient les détecteurs et la valise orange contient la carte de traitement du signal.

4.4 Étalonnage des détecteurs par mesure de sources et simulation numérique

4.4.1 Objectifs et stratégie d'étalonnage

Afin de pouvoir déterminer les activités piégées sur un filtre d'aérosols volcaniques grâce à l'instrument RAVIOLI, il est indispensable de connaître les rendements de détection de l'instrument. Les rendements de détection représentent la fraction des évènements de désintégration qui sont finalement détectés et comptabilisés par l'instrument. Une définition simple du rendement de détection est donnée par l'équation suivante :

$$r = \frac{N_{\text{obs}}}{A\Delta t} \tag{4.2}$$

où N_{obs} désigne le nombre d'impulsions produites dans le détecteur (auquel ont été retranchées les impulsions liées au bruit de fond), A désigne l'activité correspondante et Δt la durée d'acquisition. Néanmoins, le rendement de détection n'est pas une caractéristique intrinsèque à chaque détecteur mais dépend de nombreux facteurs. Outre la forme et la composition du détecteur, ainsi que les performances électroniques de la chaine de traitement du signal, les principaux facteurs à prendre en compte dépendent de l'échantillon lui-même, à savoir : le type et l'énergie des particules détectées, la géométrie de l'ensemble échantillon-détecteur et dans certains cas la géométrie et la composition de l'échantillon lui-même. La méthode la plus classique pour étalonner en rendement un détecteur de particules consiste à avoir recours à une source radioactive de référence dont l'activité est précisément certifiée. La mesure

Table 4.4 – Principales caractéristiques des sources radioactives de référence utilisées pour l'étalonnage des détecteurs de RAVIOLI et configurations des mesures expérimentales effectuées.

	Source α	Source γ
	Caractéristiques des sources	
Émetteur	^{238}Pu	^{60}Co
Détecteur	Si	NaI(Tl)
Code	AF-238P-A1	CO60EGSA15
Fournisseur	Eckert & Ziegler	LEA - Orano
Type	Scellée	Scellée
Dépôt	Électro-dépôt	
Diamètre actif	5 mm	3 mm
Demi-vie	87.74 ± 0.03 a	5.2711 ± 0.0008 a
Substrat	Pt	
Couverture	aucune	film plastique
Date de certification	15/07/2020	05/04/2016
Activité certifiée ($k = 2$)	895 ± 30 Bq	44.81 ± 0.70 kBq
Incertitude relative ($k = 2$)	3.4 %	1.7 %
	Configuration de la mesure	
Distance source-détecteur ($k = 2$)		10.7 ± 0.2 mm
Durée de mesure	30 min	15 min

de cette source permet alors d'estimer un rendement de détection et la précision de cette détermination est principalement fonction de l'incertitude sur l'activité de référence. Cependant une telle approche nécessite d'utiliser une source de référence aussi proche que possible des caractéristiques des échantillons que l'on souhaite mesurer et ce pour plusieurs raisons. D'une part, le rendement de détection obtenu avec source de référence ponctuelle sera supérieur au rendement associé à un échantillon de géométrie étalée (comme c'est le cas pour un filtre). De la même façon, le rendement obtenu avec une source de référence fine sera supérieur au rendement obtenu pour un échantillon présentant une certaine épaisseur, si l'épaisseur est suffisante pour arrêter une partie des particules (ce phénomène est l'atténuation). D'autre part, et même si cet effet peut être facilement corrigé, le rendement obtenu avec une source de référence très active sera inférieur au rendement associé à un échantillon très peu actif à cause du temps mort.

Si nous avons conçu l'instrument RAVIOLI avec la perspective de pouvoir analyser à terme les émissions β, ce canal n'a pas étudié au cours de cette thèse. Nous nous sommes donc uniquement penchés sur l'étalonnage en rendement pour la mesure des particules α et des photons γ.

Comme exposé en introduction de ce chapitre, nous avons opté pour une méthodologie permettant l'analyse de tous les descendants du radon (vie courte et vie longue) sur un même filtre d'aérosols volcaniques. De par sa forme et sa nature, un filtre est typiquement une source étalée épaisse, radicalement différente d'une source scellée comme on peut en utiliser pour étalonner un détecteur. Ce changement de géométrie implique notamment, du fait de l'atténuation des particules α dans la matière, des rendements de détection α très différents entre les sources étalons et nos échantillons. Il conviendrait donc d'utiliser des sources de référence à l'activité certifiée qui soient des filtres similaires aux nôtres. La fabrication d'une telle source de référence est non triviale. Il serait par exemple aisé de déposer des gouttelettes

de solution radioactive de concentration connue sur un filtre vierge mais le profil d'enfouissement des émetteurs α obtenu par percolation d'un liquide dans un filtre n'est pas nécessairement similaire à celui obtenu par filtration d'aérosols. Or, la profondeur d'enfouissement de l'émetteur α dans le filtre détermine largement l'atténuation des particules α émises (e.g. Geryes *et al.* 2009b). Par conséquent, l'atténuation α dans un filtre imprégné peut ne pas être représentative de l'atténuation α dans un filtre d'aérosols (e.g. Terray *et al.* 2020c). Afin d'obtenir un filtre de référence adapté, il faudrait donc recourir à la filtration d'un aérosol radioactif d'activité et de distribution en taille connues, produit en utilisant un banc artificiel de génération d'aérosol radioactif (e.g. Monsanglant-Louvet *et al.* 2015). Néanmoins, ces techniques expérimentales de génération d'aérosols radioactifs ont principalement été développées pour des radionucléides de longue période dont les énergies peuvent différer de celles des descendants du radon. Or, le rendement de détection étant fonction de l'énergie de la particule incidente, l'utilisation de tels isotopes imposerait de nombreuses corrections pour déterminer les rendements qui nous intéressent, générant de ce fait une incertitude supplémentaire. Il faudrait donc générer artificiellement un aérosol radioactif enrichi en descendants du radon pour s'affranchir de ce problème. Mais même dans ce cas, il subsisterait une incertitude quant à la représentativité granulométrique de ces aérosols artificiels par rapport à leurs analogues naturels d'origine volcanique. Nous reviendrons en détails dans le chapitre 5 sur ces problématiques liées à la filtration et à l'enfouissement des aérosols volcaniques ainsi que sur l'atténuation du spectre α qui en résulte.

Pour ces différentes raisons, nous avons choisi de nous tourner vers une approche radicalement différente fondée sur la simulation numérique. Les capacités de simulation numérique de l'interaction particule-matière ont été développées principalement depuis les années 1990 et permettent de reproduire de façon tout à fait satisfaisante les résultats de nombreuses expériences de laboratoire (voir ci-dessous pour une description plus fouillée de la simulation numérique et des moyens utilisés dans ce travail). L'intérêt d'avoir recours à une approche numérique est de pouvoir calculer le rendement de détection pour n'importe quelle configuration de mesure en faisant varier à volonté tous les paramètres importants (énergie des particules, géométrie et composition des filtres, enfouissement des particules dans le filtre, distance entre l'échantillon et le détecteur, etc.), à peu de frais. Cette approche a été par exemple proposée par Geryes *et al.* (2009b). Évidemment, l'approche numérique ne peut se passer d'une validation rigoureuse, seul gage de la confiance que l'on peut placer dans les résultats obtenus. Après avoir introduit le code de simulation numérique que nous avons utilisé, nous présentons les validations que nous avons effectuées afin de pouvoir étalonner les mesures α et γ de RAVIOLI avec cet outil. Le traitement spécifique de l'atténuation des particules α dans les filtres de prélèvement fait l'objet de la section 5.3.

4.4.2 Simulation numérique de l'instrument RAVIOLI

4.4.2.1 Outil de simulation GATE

Le besoin de pouvoir quantifier la nature, l'ampleur et le lieu des interactions se produisant entre des particules physiques et un système matériel a conduit à l'élaboration de moyens numériques de simulation de l'interaction particule matière. Qu'il s'agisse d'un corps humain soumis à une irradiation, d'un détecteur traversé par un flux de particules ou d'un volcan soumis à un flux de muons, de nombreux objets étudiés en physique nucléaire et physiques des particules sont le théâtre de nombreuses

interactions avec des particules diverses. Or, si les mécanismes d'interaction pris individuellement sont bien connus, la résultante de toutes les interactions entre un système matériel et des particules de nature, d'énergie, de trajectoire différentes est une fonction éminemment complexe qui dépend de multiples paramètres. Cette complexité résulte à la fois de la grande variété des particules et de leurs mécanismes d'interaction avec la matière mais aussi simplement de la complexité du système matériel étudié, qui peut être due à une géométrie complexe et/ou à une composition hétérogène. Lorsqu'une observable n'est pas accessible facilement à la mesure, la seule méthode de détermination possible reste souvent la simulation numérique. Elle repose sur l'usage d'algorithmes aléatoires de type Monte-Carlo couplés à une description probabiliste des mécanismes fondamentaux d'interaction. En effet, les paramètres d'une interaction entre une particule et un atome de matière sont largement aléatoires et par conséquent le parcours d'une seule particule dans la matière ne peut pas être prédit de façon déterministe. En revanche, les lois de probabilité décrivant les interactions sont bien connues et on peut donc réaliser une expérience aléatoire consistant à simuler le parcours d'une particule dans un système matériel. La méthode de Monte-Carlo intervient alors en multipliant cette expérience aléatoire un grand nombre de fois et en enregistrant à chaque itération l'observable d'intérêt (par exemple l'énergie déposée). D'après le théorème central limite, la somme de ces expériences aléatoires converge vers la loi de probabilité de l'observable en question. En conséquence, la simulation numérique permet de déterminer la loi de probabilité de l'observable recherchée avec une précision d'autant plus grande que le nombre d'itérations est important.

Plusieurs codes numériques ont été développés pour simuler l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière. Les plus connus sont MCNP (*Monte-Carlo N-Particle transport*) et GEANT (*GEometry ANd Tracking*), développés respectivement au laboratoire américain de Los Alamos et par la collaboration internationale GEANT, issue de la communauté du CERN. Dans le cadre ce travail, nous avons choisi d'utiliser le code GATE (Jan *et al.* 2004). Ce code, dont le nom signifie *GEANT4 Application for Emission Tomography*, est un code basé sur GEANT4, dont la structure a été adaptée afin de répondre aux besoins spécifiques de la physique médicale. Le principal atout de cet outil pour notre travail est de bénéficier des performances de GEANT4 (modèles physiques validés et possibilités très larges de définition des géométries) tout en offrant une interface simplifiée et facile d'utilisation. Les travaux effectués au cours de cette thèse ayant uniquement consisté en une utilisation de GATE sans aucun développement spécifique, nous ne détaillons pas ici le fonctionnement bas niveau du code (le fonctionnement de GEANT4) et nous nous contentons de décrire l'architecture externe d'une simulation GATE. La préparation d'une simulation, telle que celles que nous avons réalisées, requiert la construction d'un fichier d'instructions (ou macro), qui sont ensuite interprétées par GATE et transmises aux étages inférieurs du code. Ces macros s'organisent de la façon suivante :

1) Définition de la géométrie et de la composition du volume englobant l'espace simulé (*world*).
2) Définition de la géométrie et de la composition de tous les éléments de matière présent dans le théâtre de simulation, incluant les détecteurs et tout autre élément nécessaire (filtre, protection des détecteurs, etc.) .
3) Définition des *actors*. Il s'agit de programmes dont le rôle est de récupérer l'information recherchée sur les interactions particule-matière (par exemple l'énergie déposée dans un volume donné) ou

bien d'agir sur la simulation (par exemple en supprimant certaines particules indésirables pour réduire le temps de calcul). Ce choix détermine la nature et le format de l'information qui sera renvoyée à l'utilisateur à la fin de la simulation.

4) Choix des modèles physiques utilisés par le code. Ces modèles physiques désignent les mécanismes d'interaction qui sont considérés par GATE et la façon dont ils sont simulés.

5) Définition des caractéristiques de la source incluant principalement le type, l'énergie, la zone et la direction d'émission des particules.

6) Choix du moteur aléatoire et définition du nombre d'évènements à simuler (*events*). Dans la terminologie de GEANT4, un *event* désigne un évènement initial de création d'une particule primaire et de toutes les interactions qui s'en suivent. Une simulation (ou *run*) est constituée d'une série d'*events* indépendants. Le nombre d'évènements simulés détermine la précision statistique du résultat final.

4.4.2.2 Définition de RAVIOLI dans GATE

Ainsi, la simulation numérique est associée à de nombreux paramètres ajustables. Parmi ces différents paramètres, les caractéristiques des éléments de matière revêtent une importance particulière. En effet, c'est de leur bonne adéquation au système réel que l'on cherche à simuler que dépend la justesse des résultats numériques obtenus. Pour des raisons évidentes de connaissance imparfaite des systèmes étudiés, il est souvent nécessaire d'effectuer des hypothèses et des approximations pour en décrire les composantes. Ces simplifications peuvent éventuellement s'avérer trop fortes, c'est pourquoi la validation de la simulation numérique par l'expérience est indispensable. Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour une description extrêmement sommaire du système instrumental, en particulier pour les détecteurs dont les informations à notre disposition sont extrêmement limitées. Comme on peut le voir sur la figure 4.9, le détecteur Si a simplement été modélisé par deux cylindres superposés, représentant respectivement la fenêtre de protection ainsi que le volume sensible de semi-conducteur, entourés d'une bague métallique représentant la monture du détecteur. De même, le détecteur NaI a simplement été décrit par l'agencement de plusieurs couches représentant le cristal scintillant (NaI), le réflecteur MgO, une isolation sous vide et le blindage en aluminium. La représentation des filtres est décrite dans la section 5.3 lorsque nous étudions l'enfouissement des aérosols dans les supports filtrants (chapitre 5). Elle consiste typiquement en un cylindre de densité homogène déterminée à partir du volume total du filtre et de sa masse. Cette approximation qui consiste à représenter un milieu fortement hétérogène (un enchevêtrement de fibres) par un milieu homogène d'une densité moyenne comprise entre celles des fibres et celle de l'air interstitiel a été validée par Geryes *et al.* (2009a). Plusieurs sources de référence ont aussi été mesurées avec RAVIOLI et ces mesures ont également été simulées dans GATE. La représentation de ces sources dans GATE est fournie au fur et à mesure du texte quand ces sources sont décrites. Le volume général de la simulation (*world*) est constitué d'air dont la densité peut varier en fonction des paramètres atmosphériques (pression, température et humidité relative).

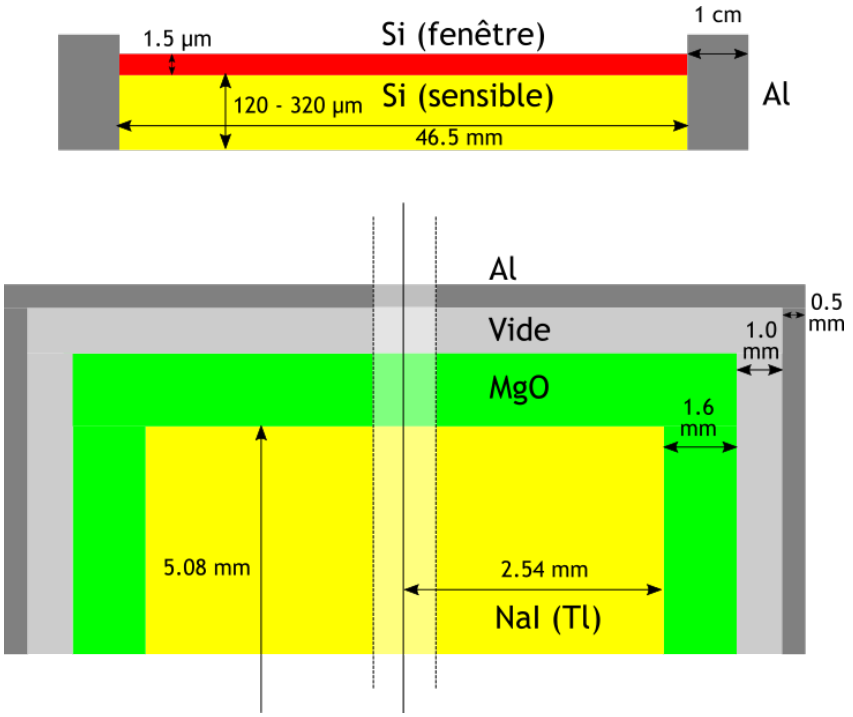


Figure 4.9 – Représentation des détecteurs de RAVIOLI dans la simulation GATE. Les dessins ne sont pas à l'échelle.

4.4.2.3 Définition des *actors* et traitement de l'information associée

Deux principaux types d'*actors* ont été utilisés dans le cadre de nos travaux : *EnergySpectrumActor* et *PhaseSpaceActor*. L'*EnergySpectrumActor* a été utilisé avec la fonction *EdepHisto* afin de récupérer l'énergie déposée dans le volume sensible du détecteur lors de chaque évènement (*event*). Le résultat final est un histogramme de l'énergie déposée. Cependant, le spectre en énergie produit par GATE n'est pas directement comparable aux données expérimentales. En effet, l'énergie déposée dans le volume sensible et récupérée par l'*EnergySpectrumActor* correspond à l'énergie cédée au volume par toutes les particules générées au cours de l'*event*. La physique du détecteur lui-même, qu'il s'agisse du phénomène de scintillation ou de la jonction semi-conductrice, ainsi que la collecte des charges électriques ne sont pas simulées [d]. Il en va de même pour les chaines électroniques attachées aux détecteurs. Par conséquent, la fonction *EdepHisto* fournit une mesure extrêmement résolue de l'énergie déposée et ne prend pas en compte les fluctuations associées à l'imparfaite résolution des détecteurs réels et de l'électronique associée. Si l'on souhaite comparer la simulation à l'expérience du point de vue des spectres en énergie, la variabilité de l'énergie collectée associée à cette résolution totale ($\sigma_{\text{total}}(E) = \sigma_{\text{det}} + \sigma_{\text{elec}}$) doit donc être ajoutée artificiellement aux données de la simulation. Bien que GATE intègre la possibilité de simuler la présence d'une chaine de traitement du signal, nous avons préféré effectuer cette opération hors ligne. Pour ce faire, nous avons utilisé l'algorithme de Box-Mueller (déjà utilisé par Casanovas *et al.* 2012).

d. Bien qu'il soit possible d'étudier ces phénomènes par simulation Monte-Carlo, une telle entreprise aurait dépassé largement le cadre de ce travail de thèse et n'aurait pas apporté de plus-value particulière dans la mesure où la résolution totale peut-être déterminée expérimentalement.

Les valeurs de résolution utilisées sont déterminées lors de la validation de la simulation numérique par comparaison aux données expérimentales. Le second *actor* utilisé est le *PhaseSpaceActor* qui permet d'obtenir la description de toutes les particules entrées dans le volume sensible des détecteurs au cours de la simulation. Cette liste comporte notamment le type de particule entrante, son énergie, sa position et sa direction d'entrée, son mécanisme de production ou encore sa généalogie dans l'arbre des particules produites à partir de la particule primaire.

4.4.2.4 Modèles physiques

Dans le cadre de l'instrument RAVIOLI, les principaux mécanismes d'interaction sont d'une part, l'ionisation pour les particules α et les électrons secondaires (dont les électrons Compton) et d'autre part, l'effet photo-électrique, la diffusion Compton et la création de paires pour les photons γ. Afin de représenter ces différents phénomènes, l'usage de la librairie électro-magnétique standard *emstandard opt3* est particulièrement recommandé. Cette librairie, issue de GEANT4, regroupe un grand nombre de modèles physiques et est particulièrement adaptée aux applications de suivi des électrons et des hadrons en l'absence de champ magnétique. En particulier, la représentation de l'ionisation est plus fine que dans les librairies utilisées en physique des hautes énergies où la perte continue d'énergie à très basse énergie est simplifiée afin de ne pas accroître inutilement le temps de calcul.

4.4.2.5 Source de particules et statistique de simulation

La source de particules a été paramétrée à partir des propriétés d'émission des descendants du radon. Pour l'étalonnage en rendement dans le canal α, les émetteurs que nous avons considérés sont : ^{218}Po, ^{214}Po, ^{210}Po, ^{216}Po, ^{212}Bi et ^{212}Po. Nous avons aussi eu à considérer le cas de ^{238}Pu pour la validation de la simulation numérique. Ces émetteurs ont simplement été représentés par l'émission de particules α à l'énergie correspondante. Pour l'étalonnage en rendement dans le canal γ, nous nous sommes uniquement penchés sur le ^{214}Bi, parmi les descendants de ^{222}Rn, et sur ^{60}Co pour la validation de la simulation numérique. Ces deux émetteurs sont caractérisés par l'émission simultanée de plusieurs photons γ de sorte que nous avons eu recours au processus *RadioactiveDecay*. Ce processus permet de simuler la désintégration d'un noyau radioactif et donc d'émettre plusieurs photons lors d'un même évènement de désintégration. La géométrie de la source est fonction du type de configuration simulé qui est soit la mesure d'un fitre soit la mesure d'une source de référence et les directions d'émission des particules α ont été tirées avec un modèle isotrope. Enfin, le choix du nombre d'évènements simulés est important car il détermine la précision statistique qui sera associée au résultat final. La plupart des simulations que nous avons effectuées ont une taille comprise entre 100000 et 1 millions d'évènement, ce qui permet d'atteindre des précisions statistiques inférieures à 1 %. Compte-tenu des incertitudes associées aux mesures expérimentales des sources de référence (plusieurs %), une telle statistique est donc suffisante pour caractériser la justesse du résultat numérique.

4.4.3 Validation du modèle numérique

Afin de valider le modèle numérique présenté, nous avons eu recours à des sources radioactives de référence de géométrie et d'activité connues. Ces sources ont été mesurées dans l'instrument RAVIOLI et

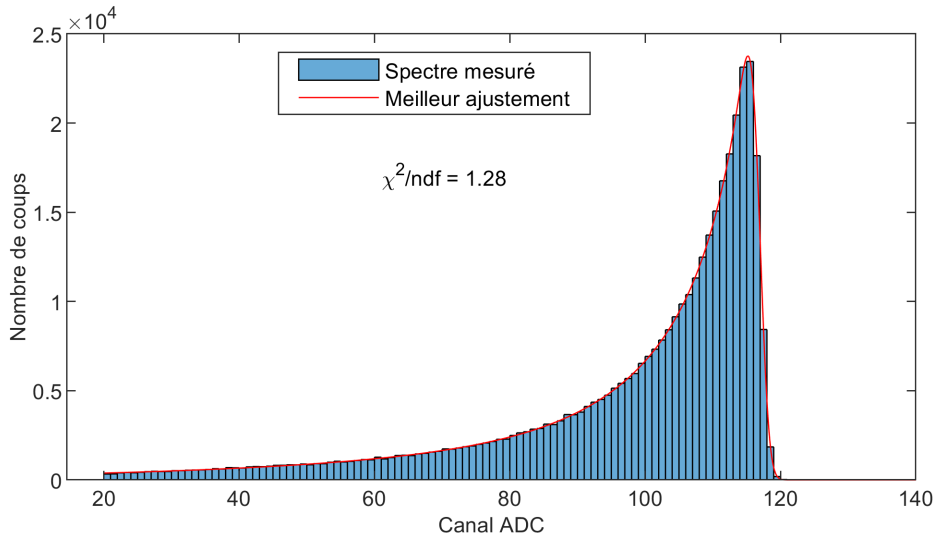


Figure 4.10 – Spectre obtenu expérimentalement par la mesure d'une source radioactive de référence de ^{238}Pu dans RAVIOLI (voir table 4.4 pour plus de détails sur la source et la configuration de mesure). Le meilleur ajustement du spectre obtenu par une fonction mathématique de type EMG double (*Exponentially Modified Gaussian*, e.g. Bortels & Collaers 1987; Pommé & Caro Marroyo 2015) est également présenté, ainsi que la valeur du χ^2 réduit. Le rendement de détection dans la fenêtre 20-120 ADCch est de 41.7 ± 1.4 ‰.

les résultats obtenus ont été comparés aux prédictions apportées par la simulation numérique. Nous avons utilisé une source de ^{238}Pu pour l'étalonnage du détecteur α-β et une source de ^{60}Co pour l'étalonnage du détecteur γ. Les caractéristiques des sources utilisées ainsi que les configurations de mesure sont décrites dans la table 4.4. Ces mêmes configurations ont ensuite été reproduites par simulation numérique.

4.4.3.1 Cas du détecteur α-β

4.4.3.1.1 Estimation du décalage du spectre vers les basses énergies Le spectre en énergie mesuré avec la source radioactive de ^{238}Pu est présenté en figure 4.10. Afin de pouvoir comparer les données obtenues expérimentalement et les données obtenues par simulation, la première étape consiste à effectuer l'étalonnage en énergie du détecteur. En effet, l'histogramme brut obtenu en sortie de l'instrument est exprimé en unités ADC (voir figure 4.10). Dans le cas de la mesure α de RAVIOLI, l'étalonnage en énergie est problématique du fait que le détecteur n'a pas été conçu pour être opéré sous vide. Par conséquent, une partie significative de l'énergie des particules α est perdue dans l'air avant leur entrée dans le détecteur et l'étalonnage en énergie ne peut pas être déterminé expérimentalement en mettant en rapport la coordonnée du pic mesuré à l'énergie des émissions α de ^{238}Pu (5499 et 5456.3 MeV). Afin de pouvoir étalonner le détecteur en énergie il est donc nécessaire de déterminer l'ampleur du décalage du spectre vers les basses énergies lié au trajet des particules α dans quelques mm d'air. L'approche que nous avons retenue consiste à estimer le décalage vers les basses énergies en ayant recours à la simulation numérique. Dans cette optique, le coefficient d'étalonnage en énergie n'est plus considéré comme une constante du problème mais comme un paramètre variable dépendant de la simulation numérique. Ce

paramètre ne peut donc être déterminé définitivement qu'une fois la simulation validée.

Dans un premier temps, nous avons mené une étude de sensibilité du modèle numérique afin de déterminer les paramètres influençant le plus la position du pic α. Nous avons opté pour une approche OFAT (*One Factor At a Time*) qui consiste à faire varier chaque paramètre un à un. Si cette technique ne permet pas d'estimer la réponse du modèle numérique à la co-variation de plusieurs paramètres, son principal avantage est de déterminer les paramètres ayant le plus d'impact. Plusieurs paramètres susceptibles d'avoir une influence sur le rendement de détection et la position du pic α ont été identifiés :

- distance source – détecteur (distance source – pips)
- épaisseur de la zone appauvrie du détecteur PIPS
- diamètre actif du détecteur PIPS
- épaisseur de la fenêtre de protection du détecteur PIPS
- diamètre du dépôt actif de la source
- densité de l'air
- librairie électro-magnétique standard de GEANT4
- seuil de coupure électronique
- *SingleScattering* OFF/ON [e]

Pour chaque paramètre, les valeurs explorées sont résumées dans la table 4.5. Chaque simulation a été effectuée avec un nombre d'évènements égal à 1 million. La figure 4.11 représente la position du pic du spectre déterminé pour chaque simulation effectuée. La coordonnée du pic du spectre généré par la simulation de référence est d'environ 4950 keV. Cette valeur est bien inférieure à l'énergie des particules α émises par ^{238}Pu (5499.03 keV 5456.3 keV), ce qui suggère que le décalage en énergie est de l'ordre de $\Delta E = 500$ keV. On constate sur la figure 4.11 que les paramètres pour lesquels la gamme de valeurs testées engendre des variations significatives de la position du pic sont (par ordre décroissant d'importance) l'épaisseur de la fenêtre du détecteur PIPS, la distance source-détecteur, la densité de l'air et la représentation des processus de diffusion dans la simulation numérique. La table 4.5 liste l'ampleur des variations associées à chacun de ces quatre paramètres. Les variations associées aux autres paramètres n'ont pas pu être déterminées avec la statistique disponible, et sont donc inférieures à 1 keV, ce qui permet de les considérer comme négligeables. Les deux paramètres ayant le plus d'effet sont la distance source-détecteur et l'épaisseur de la fenêtre de protection. Si l'incertitude sur la distance source-détecteur peut être estimée, l'épaisseur de la fenêtre est seulement garantie par le constructeur pour être inférieure à 1.5 µm de Si et nous ne disposons pas d'un intervalle de confiance pour la valeur de ce paramètre. Par conséquent, nous avons choisi de ne pas prendre en compte ce paramètre dans la détermination de l'incertitude de la position du pic. Dans la mesure où la réponse de la simulation

e. Afin d'économiser du temps de calcul, la diffusion élastique est généralement représentée dans GEANT4 par un modèle de diffusion multiple (*multiple scattering*) qui calcule la résultante de plusieurs évènements de diffusion simple (*single scattering*) sans les simuler explicitement. Dans la mesure où la rétro-diffusion des particules α sur le support de la source peut contribuer à augmenter le rendement de détection, il est important de s'assurer que la simulation n'est pas trop sensible au choix de représentation de la diffusion élastique.

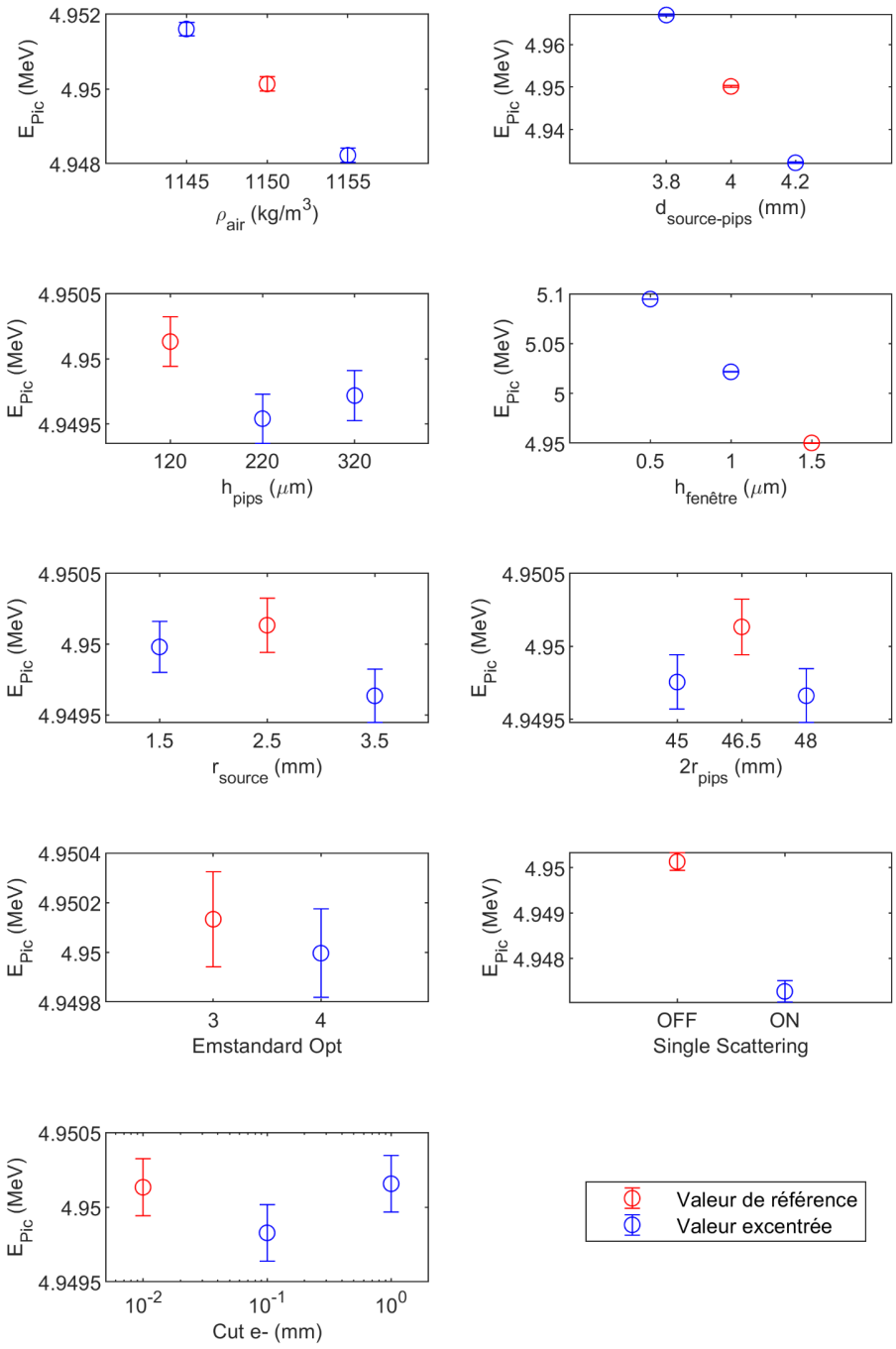


Figure 4.11 – Coordonnée en énergie du pic α déterminé par simulation numérique pour plusieurs valeurs des paramètres de simulation. Chaque panneau correspond à un paramètre de la simulation numérique, le point rouge correspond au résultat de simulation obtenu lorsque le paramètre est fixé à sa valeur de référence et les points bleus correspondent aux résultats de simulation obtenus lorsque les paramètres sont modifiés. Les échelles verticales sont différentes d'un panneau à l'autre afin d'apprécier les varitions causées par la modification de chaque paramètre. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes résultant de l'ajustement des spectres simulés par une fonction analytique de type EMG double ou triple (données pour un intervalle de confiance de 95 %).

Table 4.5 – Définition et résultats de l'analyse de sensibilité de la simulation numérique pour la position du pic du spectre de ^{238}Pu. La colonne variation désigne l'ampleur de la variation de la coordonnée du pic par rapport à la valeur de référence. Le coefficient linéaire représente la réponse du pic simulé en fonction de la variation d'un paramètre d'entrée de la simulation. n.s. désigne une variation non significative et n.a. signifie que le calcul du coefficient linéaire n'est pas applicable.

Paramètre	Valeurs		Position du pic (keV)	
	Référence	Testées	Variation (%)	Coefficient linéaire
$d_{\text{source-pips}}$	4 mm	3.8 - 4.2	∓ 0.34 %	-87 keV mm^{-1}
h_{pips}	120 µm	220 - 320	n.s.	n.s.
$2r_{\text{pips}}$	46.5 mm	45 - 48	n.s.	n.s.
h_{fenetre}	1.5 µm	0.5 - 1	$+1.5 - 2.9$ %	-145 keV µm^{-1}
r_{source}	2.5 mm	1.5 - 3.5	n.s.	n.s.
ρ_{air}	1150 mm	1145 - 1155	∓ 0.04 %	-0.3 keV hPa^{-1}
emstandard	*opt3*	*opt4*	n.s.	n.s.
cut e^-	1×10^{-2} mm	0.1 - 1	n.s.	n.s.
SingleScattering	OFF	ON	-0.06 %	n.a.

Table 4.6 – Rendements de détection de ^{238}Pu déterminés expérimentalement et par simulation numérique. Toutes les incertitudes sont données à 2σ. Les incertitudes sur les rendements expérimentaux incluent par ordre d'importance : l'incertitude sur l'activité de la source de référence et l'incertitude statistique sur le nombre total de désintégrations observées (type Poisson). Les incertitudes sur les rendements obtenus par simulation correspondent uniquement à l'incertitude statistique sur le nombre d'évènements de dépôt d'énergie recensés (type Poisson).

	Valeur	Incertitude statistique	Incertitude totale
Rendement expérimental	41.7 %	±0.1 %	±1.4 %
Rendement simulé	41.3 %	±0.1 %	

apparait linéaire en fonction de la distance source-détecteur dans la gamme de paramètres explorés, nous pouvons utiliser la formule de propagation des incertitudes suivante :

$$\sigma(E_{\text{pic}})^2 = \left(\frac{\mathrm{d}E_{\text{pic}}}{\mathrm{d}d_{\text{source-pips}}}\right)^2 \sigma(d_{\text{source-pips}})^2 \tag{4.3}$$

et nous obtenons que la position du pic est de 4950 ± 17 keV. Cette valeur permet de dériver le coefficient d'étalonnage en énergie du détecteur (42.33 ± 0.15 keV/ADCch).

4.4.3.1.2 Comparaison des rendements La table 4.6 rapporte la valeur du rendement expérimental ainsi que celle du rendement obtenu pour la simulation de référence. De plus, la figure 4.12 représente les rendements de détection obtenus pour chaque simulation effectuée. On constate que tous les rendements obtenus par simulation sont en très bon accord avec le rendement expérimental. Aucune valeur des paramètres d'entrée de la simulation n'entraine l'obtention d'un rendement de détection incompatible avec la valeur expérimentale. Par conséquent, il n'est pas possible de contraindre plus précisément la valeur des paramètres d'entrée à l'aide de la comparaison des rendements. Le rendement de détection déterminé par simulation peut donc au mieux être utilisé avec une incertitude type égale à l'incertitude expérimentale (de valeur relative égal à 3.4 %). Afin de réduire cette incertitude, il serait nécessaire de valider la simulation avec une source de référence étalonnée en activité de façon plus précise.

4.4.3.1.3 Comparaison des spectres en énergie Afin de pousser plus loin la comparaison entre l'expérience et la simulation, nous avons initié un travail de comparaison des spectres en énergie. La

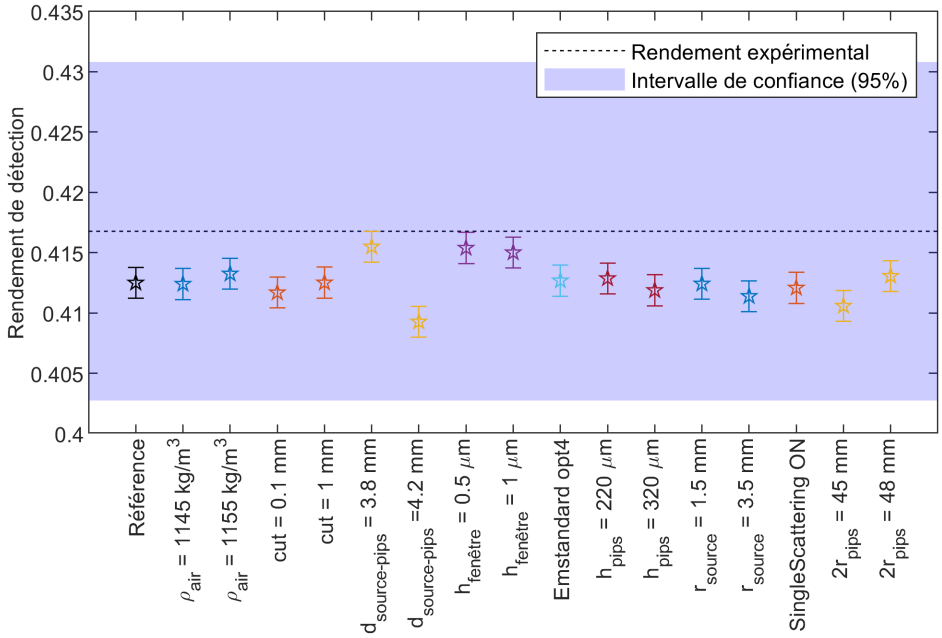


FIGURE 4.12 – Détermination du rendement de détection simulé dans GATE en fonction de la valeur des paramètres d'entrée utilisés. Le rendement expérimental mesuré et son incertitude sont également représentés pour comparaison.

figure 4.13 compare le spectre expérimental après recalage et le spectre de la simulation de référence. Comme on peut le constater sur la figure 4.13, les deux spectres présentent un bon accord même si le résidu présente des valeurs importantes (jusqu'à 100 %) au niveau du sommet du pic et de la descente à droite. Cet écart est principalement lié au fait que la simulation ne prend pas en compte la résolution totale de la mesure. En ajoutant au spectre simulé un bruit gaussien de largeur fixe, nous avons observé qu'un bien meilleur accord entre les deux spectres est obtenu pour un bruit constant de FWHM égal 90 keV. Cette valeur est proche de la valeur indiquée par le constructeur un utilisant une électronique différente de la nôtre (70 keV). Toutefois, la réalisation d'un test statistique de type χ^2 indique que les deux spectres ne sont pas compatibles pour un seuil de signification de $\alpha = 0.05$. Cet écart entre le spectre simulé et le spectre expérimental pourrait provenir de multiples causes comme la description trop simpliste du système réel dans la simulation ou le fait de négliger la variation de la résolution en fonction de l'énergie (cela revient à considérer que la cause principale de l'élargissement spectral est la résolution de l'électronique). Dans la mesure où l'expérience et la simulation donnent des rendements de détection compatibles compte tenu des incertitudes que nous pouvons atteindre, nous n'avons pas poussé notre réflexion plus loin à ce sujet. L'optimisation de la simulation numérique de façon à reproduire le spectre expérimental de façon plus précise constitue donc une perspective de recherche future.

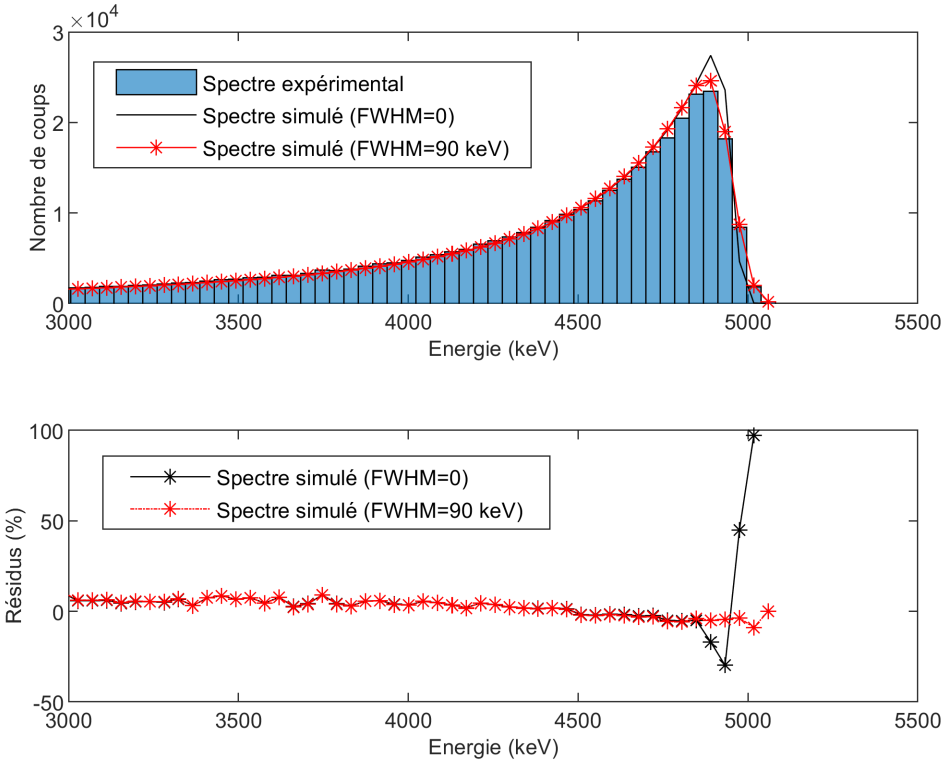


Figure 4.13 – Comparaison des spectres en énergie obtenus expérimentalement et par simulation dans le cadre de la mesure de la source de ^{238}Pu. La simulation utilisée est la simulation de référence. Les deux spectres simulés affichés correspondent au spectre brut sans prise en compte de la résolution du détecteur et le spectre simulé aprés ajout d'un bruit gaussien constant de FWHM égale à 90 keV.

4.4.3.2 Cas du détecteur γ

Le spectre en énergie de la source de ^{60}Co obtenu expérimentalement est représenté en figure 4.14. Notons tout d'abord que dans le cas du détecteur γ, l'étalonnage en énergie peut être effectué de façon directe et indépendante de l'étalonnage en rendement. En effet, l'atténuation des photons γ dans l'air est beaucoup plus faible que celle des particules α et il n'est donc pas nécessaire d'effectuer une correction pour cet effet. Plusieurs constats découlent de l'observation du spectre en énergie. Premièrement, les deux raies γ principales du ^{60}Co (1173 keV et1332 keV) apparaissent de façon très nette. Ces deux pics (photo-pics) correspondent au dépôt total de l'énergie du photon initial émis par la source. On note aussi la présence du pic somme à 2506 keV qui correspond au dépôt d'énergie simultané des deux photons γ émis lors de la désintégration d'un noyau ^{60}Co [f]. La résolution en énergie du détecteur est suffisante pour séparer ces différents pics, ce qui permet de calculer leur largeur à mi-hauteur respective (*FWHM - Full Width at Half Maximum*). Les valeurs obtenues pour ces trois pics (5.1 % pour les deux pics

f. La cascade de désexcitation du noyau de ^{60}Ni produit par désintégration d'un noyau de ^{60}Co se déroule par l'émission d'un photon à 1173 keV suivie de l'émission d'un photon à 1332 keV.

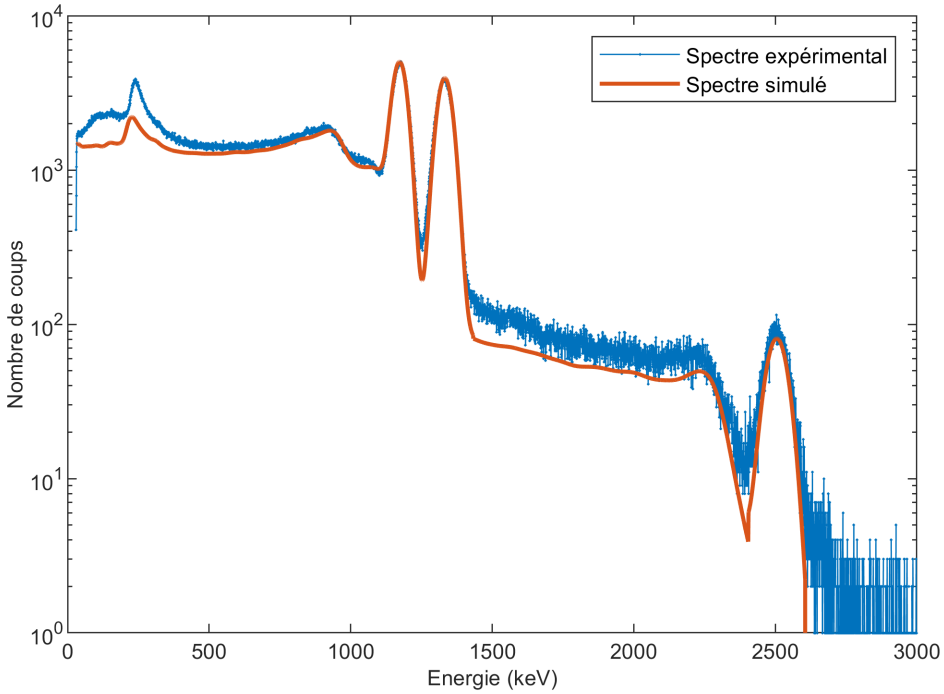


Figure 4.14 – Comparaison des spectres en énergie d'une source de ^{60}Co mesurée dans RAVIOLI, obtenus expérimentalement et par simulation numérique. Le spectre expérimental a été acquis pendant un quart d'heure et cumule environ 4.8 millions d'évènements. Le spectre numérique a été obtenu en simulant 10 millions de désintégrations d'atomes de ^{60}Co et cumule environ 1.7 millions d'évènements de dépôt d'énergie dans le volume sensible. L'effet de la résolution en énergie du détecteur a été pris en compte dans la simulation en convoluant le spectre en énergie déposée avec une distribution gaussienne de largeur donnée par la loi 4.4.

principaux et 3.6 % pour le pic somme) permettent de déterminer une loi de résolution de forme tout à fait classique :

$$\mathrm{FWHM}(E) = 1.63E^{0.51} \tag{4.4}$$

Deuxièmement, on constate aussi que l'énergie déposée se répartit en d'autres régions du spectre, conformément à la pluralité des mécanismes d'interaction entre les photons γ et la matière. Outre les deux photo-pics qui correspondent au dépôt unique de toute l'énergie d'un des deux photons γ initiaux, et au pic somme associé, un grand nombre de photons déposent une partie seulement de leur énergie dans le cristal, ce qui conduit à la formation d'un fond Compton [g]. On note également la présence d'un pic de rétrodiffusion à 240 keV qui correspond aux photons diffusés à 180 deg (la probabilité de rétrodiffusion est maximale aux grands angles et est associée à une perte d'énergie maximale). Les rendements de détection associés aux photo-pics, au pic somme et à la totalité du spectre sont rapportés dans la table 4.7. Le rendement de détection total est de 19.9 ± 0.3 % et les photo-pics constituent uniquement un

g. Le fond Compton du spectre correspond à la survenue d'une diffusion Compton du photon initial : soit dans le détecteur avec échappement du photon diffusé hors du détecteur (dans ce cas, seule l'énergie cédée aux électrons du cristal est captée par le détecteur) soit hors du détecteur mais suivie de la détection du photon diffusé par le scintillateur.

Table 4.7 – Rendements de détection de ^{60}Co déterminés expérimentalement et par simulation numérique. Toutes les incertitudes sont données à 2σ. Les incertitudes sur les rendements expérimentaux incluent par ordre d'importance : l'incertitude sur l'activité de la source de référence, les incertitudes sur les paramètres de l'ajustement des pics par un modèle gaussien (voir ci-dessous pour plus de détails) ou l'incertitude statistique sur le nombre total de désintégrations observées (type Poisson) et l'incertitude sur le calcul du temps mort. Les incertitudes sur les rendements obtenus par simulation correspondent uniquement à l'incertitude statistique sur le nombre d'évènements de dépôt d'énergie simulés (type Poisson).

Zone du spectre	Rendement expérimental	Rendement simulé
Spectre total ($E > 30$ keV)	19.9 ± 0.3 %	17.16 ± 0.03 %
Photo-pic à 1173 keV	2.34 ± 0.04 %	2.34 ± 0.01 %
Photo-pic à 1332 keV	2.00 ± 0.04 %	2.02 ± 0.01 %
Pic somme à 2505 keV	0.059 ± 0.002 %	0.058 ± 0.002 %

cinquième environ du rendement global.

Le spectre obtenu par simulation numérique est également représenté sur la figure 4.14. Les deux spectres présentent des formes tout à fait comparables mais le spectre simulé sous-estime significativement le spectre expérimental. Cette sous-estimation s'enracine notamment à basse énergie au niveau du pic de rétro-diffusion et en dessous) mais aussi au niveau des fonds Compton situés entre le pic de rétro-diffusion et les photo-pics, et entre les photo-pics et le pic somme. À l'inverse, l'amplitude des photo-pics semble correctement reproduite. Ces différentes observations suggèrent que la cause de cet écart entre l'expérience et la simulation pourrait provenir de la mauvaise représentation dans la simulation des interactions se produisant à l'extérieur du détecteur. En effet, la simulation considère uniquement le détecteur et la source de façon simplifiée, et ne prend pas en compte de nombreux éléments de matière présents dans l'environnent direct et susceptibles d'interagir avec les photons, par exemple en les diffusant vers le volume sensible. Les photo-pics ne seraient pas affectés de façon importante par ce biais car ils correspondent essentiellement à des photons interagissant exclusivement et intégralement avec le cristal scintillant. Cependant, l'évaluation de cette hypothèse requiert un travail de simulation plus poussé qui aurait dépassé les limites de ce travail de thèse. Par conséquent, nous nous sommes volontairement limités à l'étalonnage en rendement du détecteur pour les photo-pics (parfois appelé rendement photo-électrique [h]).

La principale difficulté que nous avons eue à surmonter pour comparer les rendements expérimentaux et simulés concerne la détermination de ligne de base sous les pics du spectre expérimental. Il est en effet nécessaire de supposer la forme de cette ligne de base afin de pouvoir déterminer l'aire des pics par ajustement d'un modèle gaussien. Comme on peut le constater sur la figure 4.14, il est délicat de supposer une forme simple pour la ligne de base. Cette ambiguïté est particulièrement marquée pour le pic à 1173 keV qui se situe sur le front Compton associé au pic voisin. Par conséquent, nous avons estimé la ligne de base à partir de la simulation numérique, en éliminant artificiellement les évènements de dépôt total d'énergie. Cette ligne de base a ensuite été soustraite aux données expérimentales et les

h. L'usage du qualificatif photo-électrique constitue un abus de langage dans la mesure où le dépôt total d'énergie du photon dans le détecteur n'est pas exclusivement dû à une unique interaction de type photo-électrique mais peut aussi résulter d'une succession de diffusions Compton confinées dans le détecteur, suivies d'une interaction photo-électrique finale.

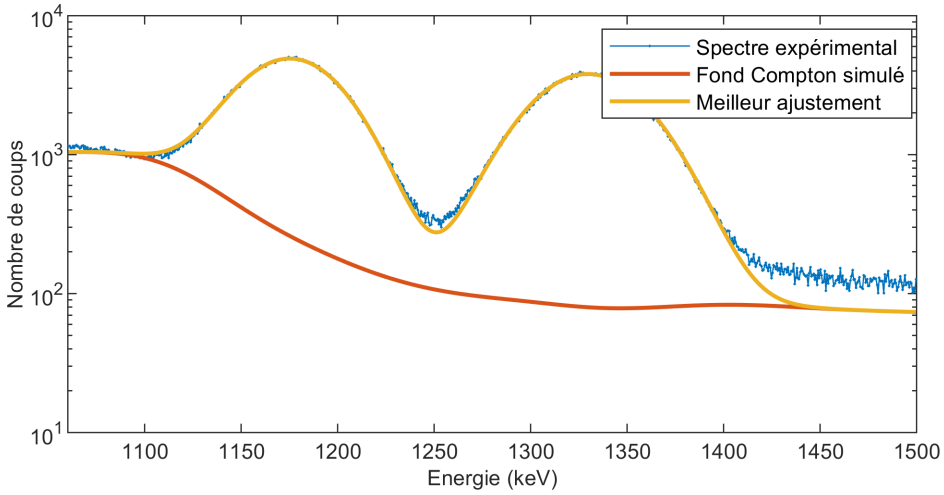


Figure 4.15 – Ajustement des deux photo-pics du ^{60}Co par la somme de deux gaussiennes et d'une ligne de base déterminée par simulation numérique (voir texte).

deux pics ont été ajustés par la somme de deux modèles gaussiens (voir figure 4.15). Afin de s'assurer que ce procédé n'entraine pas un biais important, nous avons modifié la ligne de base obtenue par simulation de façon à la faire coïncider avec le spectre expérimental dans la plage 1060-1100 keV ou dans la plage 1450-1500 keV (par ajout d'un facteur multiplicatif ad-hoc). Les paramètres de l'ajustement ainsi obtenus sont compatibles compte tenu des incertitudes sur les valeurs trouvées initialement. De plus, le photo-pic à 1332 keV a été ajusté en utilisant un modèle de ligne de base linéaire et les résultats obtenus sont aussi compatibles avec les estimations précédentes. Ces comparaison croisées valident donc l'utilisation de la ligne de base obtenue par simulation. Quant aux rendements de détection simulés, ils peuvent être directement extraits des résultats de simulation en comptant le nombre d'évènements avec un dépôt total d'énergie dans le volume sensible. Les valeurs de rendement obtenues par simulation sont également reportées dans la table 4.7. Les rendements expérimentaux associés aux photo-pics et au pic somme présentent un très bon accord avec les rendements obtenus par simulation. L'accord obtenu est meilleur que 2 % pour les trois pics. De plus, ces écarts sont inférieurs aux incertitudes sur les valeurs expérimentales, ce qui suggère que les incertitudes systématiques associées à la simulation sont inférieures à 2 %.

4.4.4 Conclusion

Le très bon accord entre les rendements expérimentaux mesurés pour des sources étalons et les rendements simulés via GATE, confirme que la simulation numérique peut être utilisée pour étalonner les détecteurs (α et γ). Les résultats que nous avons obtenus valident également le choix des options physiques de la simulation ainsi que les hypothèses de représentation des détecteurs. Cependant, la problématique de l'analyse de source étalée épaisse doit être prise en compte pour étendre l'approche numérique à la mesure de filtres d'aérosols. Même si la dégradation de la mesure α sur filtre a fait l'objet de nombreuses études (voir par exemple la thèse de Geryes 2011, entièrement consacrée à ce

thème), nous allons revisiter cette problématique dans le chapitre suivant afin de proposer une méthode de correction ne nécessitant aucun a priori sur l'enfouissement des particules d'aérosol.

CHAPITRE 5

ÉTUDE DE LA FILTRATION DES AÉROSOLS VOLCANIQUES

5.1 Introduction

Dans le chapitre 4 nous avons présenté l'instrument développé au cours de cette thèse afin de pouvoir déterminer les activités des descendants de vie courte du radon sur le terrain, presque immédiatement après leur prélèvement sur filtre. Avant de nous intéresser à l'utilisation de RAVIOLI pour la mesure des aérosols radioactifs, il convient de se pencher sur les problématiques liées à leur échantillonnage. Si la filtration des particules d'aérosol est un sujet de recherche très bien documenté (e.g. Renoux & Boulaud 1998; Vendel *et al.* 2009) du fait de ses nombreuses applications tant industrielles que scientifiques, elle n'est souvent pas la préoccupation principale des études consacrées aux panaches volcaniques. Pourtant, plusieurs phénomènes sont susceptibles de biaiser les résultats obtenus s'ils ne sont pas correctement pris en compte. Deux phénomènes principaux, qui ont nécessité un traitement particulier au cours de cette thèse, peuvent être mis en avant :

1) l'efficacité de filtration des aérosols en général, volcaniques en particulier. Concrètement, il s'agit d'estimer la probabilité de captation par le filtre des aérosols porteurs des descendants du radon. Cet aspect fait l'objet de la section 5.2.

2) l'enfouissement des aérosols radioactifs dans les filtres et l'atténuation du rayonnement α qui en résulte. Cette problématique est abordée dans la section 5.3.

A l'issue de ces deux études nous présentons une synthèse des avantages et des inconvénients associés à différents types de filtres dans l'optique d'une mesure des descendants du radon dans les panaches volcaniques.

5.2 Étude spécifique de l'efficacité de filtration

5.2.1 Distribution en taille de l'aérosol volcanique et des descendants du radon

Les descendants du radon, contrairement aux atomes de ^{222}Rn, ne sont pas des gaz rares. Ces radio-isotopes correspondent à divers éléments chimiques métalliques (Po, Pb, Bi) qui font partie de la catégorie des métaux pauvres, située entre les métaux de transition et les métalloïdes dans la classification périodique des éléments. De ce fait, ils sont susceptibles d'interagir chimiquement avec leur environnement de manière beaucoup plus poussée que le radon lui-même et donc de se fixer aux particules d'aérosol.

La granulométrie des aérosols d'origine volcanique a fait l'objet de nombreuses études dont Watson & Oppenheimer (2001) puis Mather *et al.* (2003) ont publié une synthèse exhaustive. La distribution en taille des aérosols volcaniques est le plus souvent multimodale, ce qui suggère la coexistence de divers processus de formation. Trois principaux modes sont généralement distingués :

1) un mode fin compris entre 0.1 et 2 µm qui correspond au mode d'accumulation (Whitby 1978) et résulte de la condensation des gaz volcaniques lors de leur émission dans l'atmosphère. Les composés gazeux à la température du magma subissent un refroidissement extrêmement rapide qui se traduit pas une conversion gaz-particule, suivie de la coalescence rapide des noyaux solides ou liquides ainsi formés.
2) un mode plus grossier (*coarse mode* en anglais), souvent composé de particules silicatées formées lors de la fragmentation du magma et/ou de l'érosion des conduits volcaniques (Mather *et al.* 2003; Martin *et al.* 2008).
3) un mode ultra-fin (< 20 nm) a également été observé dans les panaches de plusieurs volcans, dont celui de l'Etna (Ammann & Burtscher 1990). Ce mode de nucléation correspond vraisemblablement aux premiers noyaux de condensation formés lors du refroidissement des gaz magmatiques, avant qu'ils ne coalescent et rejoignent le mode d'accumulation.

Les composés produits par le dégazage des magmas sont donc vraisemblablement portés par des aérosols du mode d'accumulation ou du mode de nucléation. Si l'on écarte le mode grossier qui relève d'autres processus (fragmentation, érosion), la taille des particules qui transportent les descendants du radon d'origine magmatique est donc susceptible de couvrir a minima deux ordres de grandeur. De surcroît, la spécificité des descendants de vie courte du radon, qui peuvent être dégazés directement par le magma ou bien produits ultérieurement par la désintégration de ^{222}Rn, complexifie le problème.

On distingue généralement deux fractions de descendants du radon dans l'air : la fraction libre et la fraction attachée. La fraction attachée désigne les atomes de descendants liés à des aérosols. La fraction libre désigne au contraire les atomes non liés, ceux-ci étant le plus souvent portés par des agrégats (ou clusters) moléculaires ayant une taille de l'ordre de quelques nanomètres. Au sens strict du terme, de tels agrégats constituent aussi des aérosols, dits aérosols nanométriques. Par conséquent, une telle définition des fractions libre et attachée est par nature ambiguë. En pratique, nous retiendrons donc que la distinction principale entre ces deux fractions s'opère par la taille des corps auxquels les descendants

du radon sont liés. Il n'existe pas de norme établie quant à la valeur du seuil de taille qui fait frontière entre la fraction libre et la fraction attachée. Néanmoins, on retrouve régulièrement une valeur de 5 nm que nous pouvons retenir comme ordre de grandeur (e.g. Ramamurthi & Hopke 1989; El-Hussein & Ahmed 1995; Huet *et al.* 2001).

Dans ce cadre, la répartition en taille des aérosols porteurs des descendants du radon est contrôlée par deux processus antagonistes que sont l'attachement et le détachement. Le processus d'attachement désigne le fait qu'un atome présent dans la fraction libre peut à tout moment être adsorbé sur un aérosol de taille plus importante, passant ainsi dans la fraction attachée. Ce processus englobe à la fois des mécanismes généraux d'agrégation des aérosols entre eux et des mécanismes spécifiques aux descendants du radon. En effet, il a été observé que les atomes de descendants du radon acquièrent une charge électrique à l'issue des évènements de désintégration (e.g. Wieclawik & Perrin 1969). Des effets électriques peuvent alors influer sur la mobilité des descendants ainsi que sur leur attachement. A contrario, à la suite des désintégrations se produisant dans la chaine des descendants de vie courte, un atome qui se trouvait initialement attaché peut éventuellement être détaché de son aérosol par effet de recul, et donc repeupler temporairement la fraction libre. La probabilité de détachement dépend alors à la fois de paramètres nucléaires tels que l'énergie de recul et la direction de propagation (largement aléatoire) mais également de la morphologie et de la composition de l'aérosol porteur ainsi que de la position initiale du noyau au sein de la particule solide ou liquide.

Les études portant sur les descendants de vie courte du radon dans les panaches de gaz volcanique étant très peu nombreuses et très limitées, nous ne disposons d'aucune estimation de la répartition entre fraction libre et fraction attachée dans un panache. Dans l'air atmosphérique extérieur, la fraction libre évolue typiquement dans la gamme 0-20 % et la fraction attachée est quant à elle principalement portée par le mode d'accumulation (e.g Reineking & Porstendorfer 1990; El-Hussein & Ahmed 1995; Gründel & Porstendörfer 2004). Dans le cas d'un panache volcanique, la très forte concentration particulaire (de l'ordre de 10^6-10^7 cm^{-3} au niveau du mode d'accumulation et en dessous, Ammann & Burtscher 1990; Martin *et al.* 2009) fournit de nombreux supports pour l'attachement de la fraction libre. On peut donc s'attendre à ce que les descendants du radon dans les panaches volcaniques soient majoritairement portés par la fraction attachée. En revanche, la question de savoir si celle-ci est majoritairement portée par des aérosols du mode de nucléation ou du mode d'accumulation demeure ouverte. Même s'il apparait logique que les descendants du radon d'origine magmatique soient portés par le mode d'accumulation, en raison de la coagulation rapide des noyaux de condensation, on ne peut toutefois pas exclure la présence d'atomes adsorbés sur des aérosols nanométriques (< 20 nm).

5.2.2 Physique de la filtration et efficacité de collecte

5.2.2.1 Filtres à fibres vs. membranes filtrantes : que choisir pour collecter l'aérosol volcanique ?

Dans le cadre de l'étude de la composition chimique et de la granulométrie des aérosols volcaniques, la filtration est la technique la plus simple à mettre en œuvre et la plus répandue pour collecter la phase particulaire en vue d'analyses géochimiques et en imagerie électronique (MEB, microsonde). Deux principaux types de filtre sont généralement utilisés en volcanologie : les filtres à fibres et les membranes filtrantes. Les filtres à fibres sont des objets constitués d'un enchevêtrement désordonné de fibres

cylindriques. Les fibres utilisées peuvent être issues de différents matériaux organiques (e.g. acétate de cellulose) ou inorganiques (e.g. verre, quartz). Dans un filtre à fibres, les pores, c'est-à-dire les espaces libres entre les fibres, présentent une distribution en taille fortement hétérogène et de moyenne élevée. A l'inverse, les membranes filtrantes désignent des filtres composés de polymères poreux (e.g. à base de PTFE ou de polycarbonate) traités de façon à obtenir des diamètres de pore très fins (jusqu'à 0.1 µm pour certaines membranes) et homogènes (e.g. Théron *et al.* 2017).

Le choix du filtre utilisé est un paramètre crucial et se trouve au cœur de la définition du protocole de prélèvement. Pour une utilisation optimale, le filtre doit satisfaire aux exigences suivantes (parfois contradictoires) :

- la perte de charge imposée par le filtre ne doit pas être trop importante car les aspirateurs que nous sommes contraints d'utiliser sur le terrain ont une puissance limitée. En effet, la perte de charge conditionne les débits d'aspiration qu'une pompe donnée pourra fournir et par conséquent, la quantité de radioactivité qui sera collectée sur le filtre.
- l'efficacité de piégeage doit être proche de 100 %, en particulier dans la gamme de taille 10-1000 nm. En effet, Gründel & Porstendörfer (2004) ont montré que, dans l'air extérieur, les descendants du radon sont fixés principalement à des particules dans cette gamme de taille, similaire à celle attendue pour l'aérosol volcanique (e.g. Mather *et al.* 2003).
- le filtre doit préférentiellement piéger les aérosols en surface plutôt qu'en profondeur afin de minimiser l'atténuation des particules α et donc préserver un rendement de détection maximal.
- le filtre doit présenter une certaine robustesse afin que ses performances ne soient pas affectées au cours du prélèvement. Cela inclue la résistance à des températures importantes ($> 100\,°C$) que l'on peut rencontrer lors de l'échantillonnage de panaches émis par des évents localisés, ou bien de fumerolles de haute température. Cette robustesse comporte également une bonne tenue du filtre dans les conditions humides et acides des panaches de gaz volcanique.
- la radioactivité du filtre doit être négligeable aussi bien en β qu'en α afin de ne pas compromettre la mesure des descendants du radon dont l'activité attendue est faible.
- enfin, le matériau du filtre doit pouvoir se prêter à la mesure des éléments traces afin d'apporter une information géochimique supplémentaire à celle de la radioactivité. Cette mesure implique une mise en solution des éléments traces, ce qui nécessite généralement d'effectuer une dissolution chimique du filtre ou d'avoir recours à un procédé de bain (*leaching*) dans le cas des matériaux très résistants comme le PTFE. Le blanc de filtre doit donc être extrêmement propre afin de pouvoir mesurer précisément la composition des aérosols en éléments traces et ultra-traces.

Historiquement, l'analyse de la radioactivité des panaches volcaniques a toujours été faite en utilisant des filtres à fibres en acétate de cellulose (type Poelmann-Schneider bleu), depuis les travaux pionniers de Lambert *et al.* (1976) jusqu'aux travaux récents de Gauthier *et al.* (2016). De tels filtres constituaient donc, en dépit de certains défauts dont une composition chimique un peu chargée en éléments traces (Gauthier *et al.* 2016), un candidat naturel pour notre étude. Nous nous sommes donc intéressés à déterminer quelle était l'efficacité de filtration de tels supports de prélèvement.

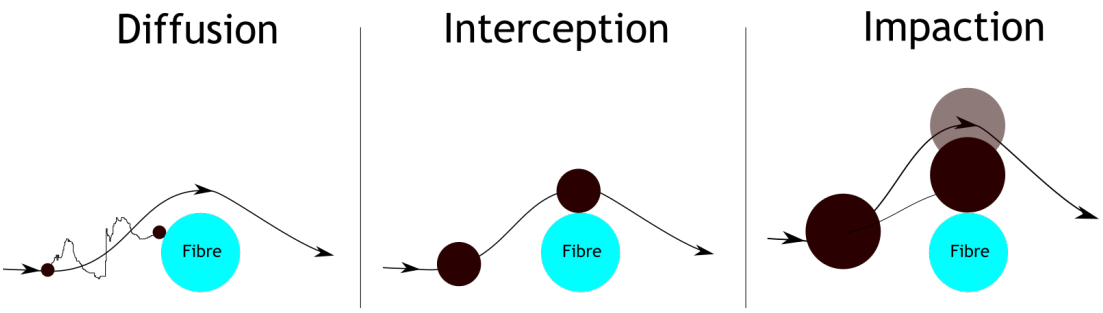


FIGURE 5.1 – Schéma de principe (d'après Renoux & Boulaud 1998) des trois mécanismes de filtration principaux à l'œuvre dans les filtres à fibres et les membranes filtrantes.

5.2.2.2 Mécanismes de filtration

Les études théoriques et expérimentales de la filtration ont permis d'identifier les mécanismes microscopiques à l'origine de l'effet filtrant (voir par exemple le livre de Renoux & Boulaud 1998). Originalement étudiés dans le cas des filtres à fibres, il a été montré que ces mécanismes s'appliquent également aux membranes filtrantes (Liu & Lee 1976). Ces mécanismes sont au nombre de 3 pour les aérosols de taille inférieure à 10 µm et sont représentés en figure 5.1 :

1) la diffusion brownienne, par laquelle la trajectoire d'un aérosol peut dévier de la ligne de courant suivie par le flux d'air et croiser une fibre sur laquelle l'aérosol se fixe.
2) l'interception, phénomène purement géométrique par lequel un aérosol entre en contact avec une fibre lorsque la distance de sa ligne de courant à la fibre devient inférieure à son rayon.
3) l'impaction inertielle qui correspond à la collision frontale avec une fibre d'un aérosol qui à cause de son inertie de masse n'a pas suivi la ligne de courant.

A ces mécanismes peuvent également s'ajouter des effets électriques lorsque les aérosols et/ou les fibres sont chargées. Enfin, ces trois mécanismes détaillent uniquement la façon dont les aérosols entrent en contact avec les fibres au sein du filtre : une fois en contact, l'adhésion entre les aérosols et les fibres s'effectue principalement par des interactions de type van der Waals. L'importance relative de ces mécanismes est fonction notamment de la taille des aérosols. Dans l'annexe D, nous détaillons les formules permettant de calculer l'efficacité unitaire de collecte de chaque mécanisme, c'est-à-dire la probabilité de collecte d'un aérosol par une fibre. A partir de ces efficacités de collecte unitaires, il est alors possible de calculer l'efficacité de collecte totale (probabilité de collecte d'un aérosol par une fibre, tous mécanismes confondus). Ces formules sont illustrées en figure 5.2 où les efficacités unitaires des trois mécanismes, ainsi que l'efficacité totale, sont représentées en fonction du diamètre des aérosols. Toutes choses étant égales par ailleurs, la diffusion brownienne est le phénomène majoritaire à petite taille (typiquement quelques dizaines de nanomètres) et l'impaction inertielle est le phénomène majoritaire aux grandes tailles (typiquement de l'ordre du micromètre et au dessus), l'interception dominant aux tailles intermédiaires.

De ce fait, les filtres à fibres de porosité hétérogène avec des pores de diamètre élevés sont a priori peu efficaces pour l'interception des aérosols les plus fins, cette faible efficacité étant généralement

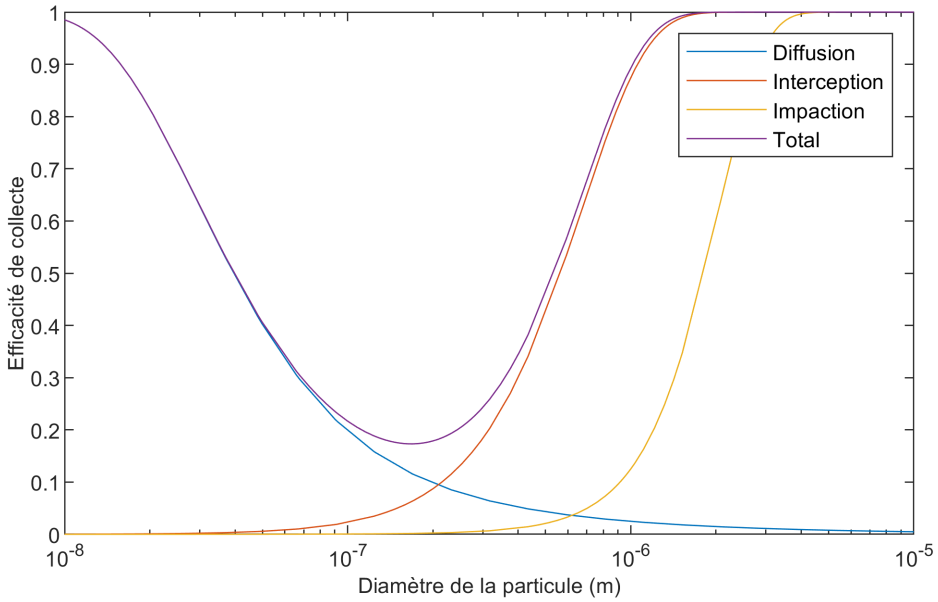


Figure 5.2 – Efficacité de collecte d'un filtre en fonction du diamètre des particules. Les efficacités unitaires de collecte pour les trois mécanismes principaux (diffusion, interception et impaction) sont représentés, ainsi que l'efficacité totale. Les courbes ont été tracées à partir des équations fournies dans l'annexe D pour une épaisseur de filtre de 300 µm, une compacité de 30 % (volume occupé par les fibres), une vitesse de fluide de 0.3 m s^{-1} et des particules de densité 1. Ces valeurs sont proches de celles attendues pour les filtres à fibres d'acétate de cellulose que nous avons étudiés.

compensée par une épaisseur importante permettant d'augmenter la probabilité de captation de l'aérosol via le mécanisme de diffusion. A contrario, dans le cas des membranes filtrantes qui présentent une porosité plus fine, la plupart des particules sont arrêtées par interception et impaction à la surface de la membrane. Cela n'exclut pas néanmoins que les aérosols les plus fins puissent pénétrer au cœur de la membrane où ils sont retenus par le mécanisme de diffusion brownienne.

5.2.2.3 Efficacité des filtres utilisés au cours de cette thèse

Comme nous l'avons rappelé précédemment, les filtres à fibres en acétate de cellulose sont historiquement la matrice préférentielle pour le prélèvement et l'analyse des aérosols radioactifs d'origine volcanique. La caractérisation physique de tels filtres nous a permis de déterminer leur géométrie et leur porosité totale (c'est-à-dire le pourcentage du volume total non occupé par les fibres), reportées dans la table 5.1. Les courbes d'efficacité calculées à partir de paramètres proches des caractéristiques des filtres en acétate de cellulose (figure 5.2) montrent que, pour des tailles d'aérosols entre 20 nm et 1 µm, l'efficacité de collecte n'atteint jamais 100 % et peut même être aussi faible que 20 % pour des particules de 200 nm comme celles correspondant à l'entrée du mode d'accumulation fréquemment observé dans les aérosols volcaniques (Mather *et al.* 2003). Cette prédiction théorique suggère donc un échantillonnage incomplet de l'aérosol volcanique, à même de biaiser les résultats de notre étude. Néanmoins, le peu d'informations disponibles sur l'efficacité de collecte réelle de ces filtres nous a incité à développer un

Table 5.1 – Caractéristiques des filtres en acétate de cellulos (CA) et des membranes (PTFE) utilisées au cours de cette thèse. Les incertitudes sur la densité apparente et la porosité totale découlent uniquement de l'incertitude sur l'épaisseur du filtre (toutes les incertitudes sont données à 2σ).

Nom α	CA	PTFE
Type	Filtre à fibres	Membrane filtrante
Fournisseur	CAMFIL	Sterlitech
Taille des pores	inconnue	1 µm
Diamètre	90 mm	82 mm
Épaisseur	225 ± 10 µm	90 ± 10 µm
Masse	513 mg	183 mg
Formule chimique	$C_2H_4O_2$	C_2F_4
Densité du matériau	1.3 g cm^{-3}	2.2 g cm^{-3}
Densité apparente	0.358 ± 0.016 g cm^{-3}	0.390 ± 0.011 g cm^{-3}
Porosité totale	72.5 ± 1.2 %	82.3 ± 2.3 %

protocole expérimental permettant d'accéder à ce paramètre.

Afin de déterminer l'efficacité de collecte des filtres en acétate de cellulose, nous avons effectué des mesures de la distribution en taille des aérosols sub-microniques en amont et en aval du filtre. Pour ce faire, nous avons eu recours au spectromètre de mobilité électrique (SMPS) du Laboratoire de Météorologie Physique de Clermont-Ferrand (LaMP). Cet instrument permet la mesure de la distribution en taille des aérosols dans la gamme de diamètres 10-600 nm, pour laquelle l'efficacité de collecte des filtres à fibres chute fortement (voir la figure 5.2). L'expérience a été effectuée à Clermont-Ferrand sur le toit du LaMP (air atmosphérique prélevé à une dizaine de mètres au-dessus du sol) et en utilisant le même matériel de prélèvement que sur les volcans, afin de se rapprocher au plus près des conditions qui sont celles des prélèvements de panaches. Le SMPS que nous avons utilisé est opéré en suivant les recommandations de Wiedensohler *et al.* (2012) et les données brutes ont été inversées pour obtenir les distributions en taille grâce au code libszdist (Picard David 2018). Un seul spectromètre étant disponible, nous avons alterné la mesure en amont et en aval du filtre toutes les dix minutes. La concentration totale vue par le SMPS est représentée en figure 5.3 tout au long de l'expérience.

On constate sur cette figure que les concentrations mesurées en aval du filtres sont significativement inférieures aux mesures en amont, ce qui s'explique par la captation d'une partie des aérosols sub-microniques. En revanche, les concentrations totales en aval sont non nulles, démontrant que l'efficacité de collecte du filtre est bien inférieure à 100 % pour cette gamme granulométrique d'aérosols. On remarque également que la concentration en amont du filtre varie rapidement au cours de l'expérience, probablement à cause de la variabilité météorologique, ce qui implique d'interpoler les concentrations en amont du filtre pendant les périodes de mesure en aval (voir figure 5.3). L'efficacité de collecte peut alors être déduite en comparant la concentration mesurée en aval du filtre à la concentration interpolée en amont. De plus, cette procédure peut être appliquée à chaque classe granulométrique distinguée par le SMPS de façon à quantifier la variation de l'efficacité de collecte avec la taille des aérosols. La figure 5.4 représente la distribution en taille des aérosols étudiés au cours de l'expérience (concentration normalisée associée à chaque classe granulométrique). Cette distribution est clairement bimodale avec un mode principal à 20 nm (mode de nucléation) et un mode secondaire à 100 nm (mode d'accumulation).

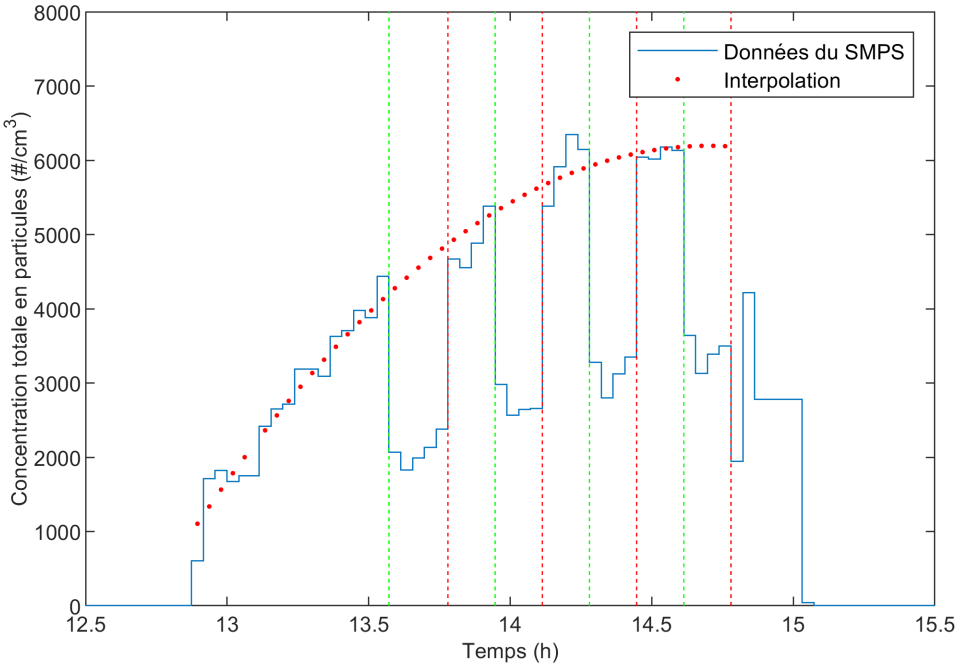


FIGURE 5.3 – Concentration totale en particule dans la gamme 10-600 nm, mesurée par le SMPS, en amont ou en aval d'un filtre en acétate de cellulose soumis à un flux d'air atmosphérique. Les traits vert indiquent le passage de la position du SMPS de l'amont à l'aval du filtre, et les traits rouge de l'aval à l'amont. La courbe en pointillés rouge représente l'interpolation des concentrations mesurées en amont du filtre pendant toute l'expérience.

Sur cette même figure 5.4 est également représentée la pénétration [a] des aérosols qui suit quant à elle le schéma attendu avec un maximum dans la zone 50-100 nm, correspondant à une efficacité de collecte minimale d'environ 30 %. La pénétration diminue ensuite rapidement jusqu'à la taille maximale accessible par l'instrument (600 nm) où elle atteint un niveau de 20-30 %. Cependant, les mesures dans la gamme de taille haute sont peu fiables dans la mesure où les concentrations des aérosols sont très faibles. On observe d'ailleurs sur la figure 5.4 une nette corrélation entre la concentration et la variabilité de notre estimation de la pénétration : plus la concentration est grande, plus la détermination de la pénétration est reproductible. En résumé, ces premiers résultats confirment que l'efficacité de collecte des filtres à fibres en acétate de cellulose utilisés pour étudier les panaches volcaniques est loin d'être totale pour les aérosols sub-microniques, conformément aux prédictions théoriques montrées dans la figure 5.2. Même si la distribution en taille de l'aérosol atmosphérique à Clermont-Ferrand diffère surement de celle d'un panache volcanique, et même si, par conséquent, ces résultats ne sont pas directement extrapolables aux panaches, ce constat n'en appelle pas moins à une grande prudence quant à la signification des mesures (notamment extensives comme les concentrations dans l'air) obtenues à partir de ces filtres.

a. La pénétration désigne la fraction d'aérosols non retenus par le filtre, elle est complémentaire à l'efficacité de collecte.

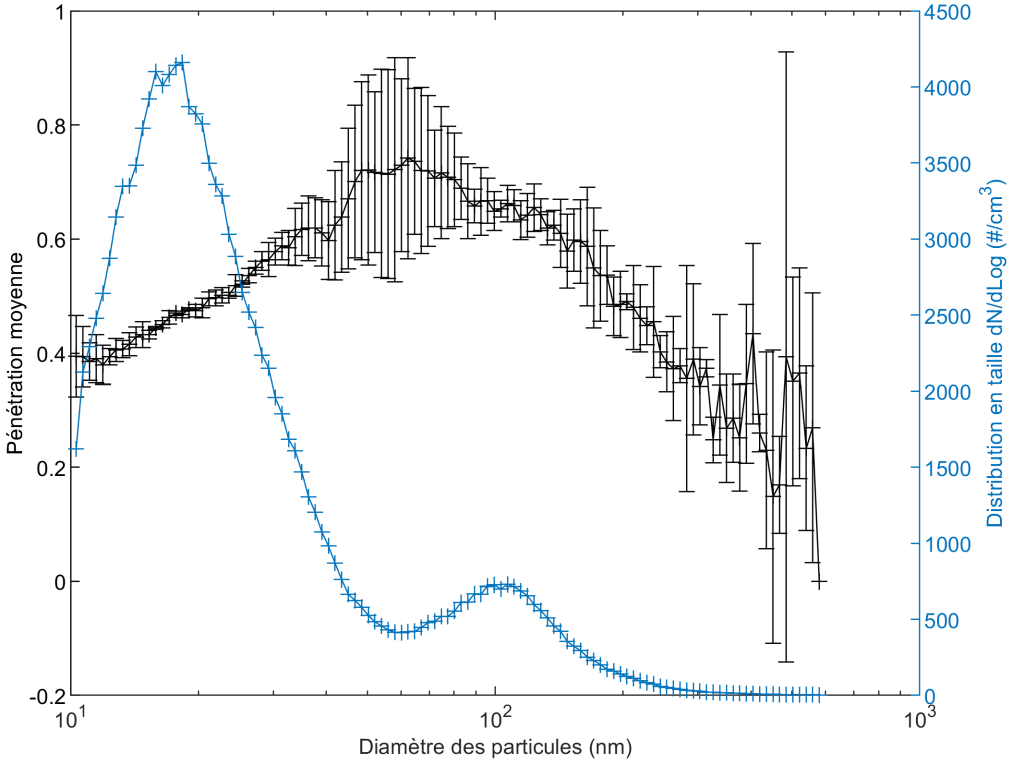


Figure 5.4 – Distribution en taille normalisée des aérosols atmosphériques analysés lors de l'expérience, et courbe de pénétration déduite des mesures effectuées en amont et en aval du filtre. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type des estimations effectuées à partir des quatres périodes de 10 min. Les intervalles de taille correspondant à chaque classe granulométrique (chaque point des courbes) ne sont pas de largeur égale mais grandissent avec la taille des aérosols de façon à être régulièrement espacés sur une échelle logarithmique : dLog désigne la largeur constante des intervalles dans l'espace logarithmique (ici égale à 1/64). La distribution en taille normalisée s'obtient en divisant la concentration dans chaque classe granulométrique (dN) par dLog.

Table 5.2 – Mesures de ^{210}Po dans le panache de l'Etna avec un impacteur en cascade, telles que rapportées par (Terray, Luca 2017). s.l.d. : sous la limite de détection.

Étage de l'impacteur	$d_{50\,\%}$	Activité volumique de ^{210}Po
1 à 6	$\geq 1.1\,\mu m$	s.l.d.
7	$0.7\,\mu m$	$10.3\,mBq\,m^{-3}$
8	$0.4\,\mu m$	$21\,mBq\,m^{-3}$
9	$< 0.4\,\mu m$	$63.1\,mBq\,m^{-3}$

Afin de pouvoir estimer l'ampleur des erreurs potentiellement associées à l'utilisation de ces filtres, nous nous sommes intéressés au cas de ^{210}Po. En effet, Terray, Luca (2017) a rapporté des mesures de la distribution en taille des aérosols radioactifs de ^{210}Po dans le panache de l'Etna, prélevés à l'aide d'un impacteur en cascade (voir la table 5.2). La totalité des atomes de ^{210}Po sont portés par des aérosols de taille sub-micronique, la majorité étant concentrée sur des aérosols de taille inférieure à 400 nm. Dans la gamme de taille 100-400 µm, l'efficacité de collecte moyenne déduite des mesures effectuées avec le SMPS est de 52 %. Cela signifie donc que les mesures de l'activité volumique de ^{210}Po dans les panaches volcaniques, effectuées avec des filtres en acétate de cellulose, pourraient être sous-estimées d'un facteur deux. Ce résultat, qui demande à être confirmé, pourrait avoir d'importantes conséquences sur le bilan du ^{210}Po dans l'atmosphère. En effet, sur la base des flux de ^{210}Po émis par les volcans, Lambert *et al.* (1982) a calculé que 50-60 % du ^{210}Po atmosphérique provient des panaches de gaz. Du fait de la non prise en compte des problématiques d'efficacité de collecte lors de ces études pionnières, il est probable que les flux volcaniques rapportés par ces auteurs soient sous-estimés, ce qui signifierait une part encore plus importante des émissions volcaniques au contenu en ^{210}Po de l'atmosphère. Du point de vue de la volcanologie, les conséquences potentielles de la correction de l'efficacité de collecte, sont plus difficiles à imaginer. En effet, la majorité des études volcanologiques de la radioactivités des gaz sont basées sur les déséquilibres radioactifs. Or, pour ce qui est des autres descendants de ^{222}Rn présents dans les panaches volcaniques (descendants de vie courte, ^{210}Pb et ^{210}Bi), nous ne disposons d'aucune information quant à la distribution en taille de leurs aérosols porteurs. Par conséquent, même s'il semble raisonnable de supposer qu'une sous-estimation équivalente s'applique, et que les valeurs des déséquilibres ne sont pas affectées, des études dédiées seront nécessaires pour s'en assurer [b].

Quoi qu'il en soit de cet éventuel fractionnement lors du prélèvement des panaches volcaniques, ce résultat montre que les filtres à fibres en acétate de cellulose, pourtant utilisés jusqu'en 2017, y compris dans le cadre de notre étude, ne sont pas parfaitement adaptés à l'étude des aérosols volcaniques. Afin de bénéficier d'autres moyens de filtration assurant une meilleure efficacité de collecte, nous nous sommes tournés vers d'autres matrices, à savoir des filtres en fibres de verre (de type GF-A, marque Whatman) et surtout des membranes filtrantes en polytétrafluoroéthylène (ou PTFE, plus communément appelé Téflon). Si ces membranes ne sont pas recommandées pour les prélèvements atmosphériques de longue durée et haut débit du fait de leur encrassement rapide, elles se prêtent bien à des prélèvements courts et de bas débits comme ceux effectués dans les panaches volcaniques. De plus, leur proprété importante et leur absence de réactivité avec l'acidité des gaz volcaniques en ont fait des outils privilégiés des géochimistes étudiant les aérosols volcaniques (e.g., Zreda-Gostynska *et al.* 1993; Allen *et al.* 2000; Mather *et al.* 2004, 2006; Martin *et al.* 2011; Sawyer *et al.* 2011; Menard *et al.* 2014; Zelenski *et al.* 2014). Nous avons utilisé au cours de cette thèse des membranes en PTFE de la marque Sterlitech (voir table 5.1) présentant une taille de pore nominale de 1 µm. Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer la mesure de l'efficacité de collecte de ces membranes, comme nous avions pu le faire pour les filtres en cellulose. Ceci étant, les données rapportées par Zíková *et al.* (2015) indiquent que la pénétration des aérosols à travers plusieurs membranes PTFE dans la gamme 20-300 nm est extrêmement réduite. En effet, la pénétration maximale mesurée par ces auteurs est de 3.7 % pour une taille de pore de 2 µm et de

b. Dans le cas où les différents descendants de ^{222}Rn seraient portés par des aérosols de distributions en taille différentes, un fractionnement pourrait être engendré par la filtration.

8 % pour une taille de pore 3 µm. La pénétration n'a pas pu être mesurée pour les membranes présentant une taille de pore de 1 µm car celle-ci se situait en dessous de la limite de détection atteinte par leur dispositif expérimental. Même si les membranes utilisées dans cette étude ne sont pas strictement les mêmes que celles que nous avons utilisées, ces mesures confortent l'utilisation des membranes en PTFE pour la retention quasi-totale des aérosols des panaches volcaniques. Par ailleurs, cette étude indique également que les filtres en fibre de verre (Whatman GF-A) présentent une pénétration extrêmement faible avec une valeur maximale de l'ordre de 0.07 % à 80 nm.

5.3 Enfouissement de l'aérosol volcanique dans les filtres et les membranes et conséquences sur la mesure des descendants du radon

L'étude théorique et expérimentale décrite dans la section 5.2 suggère que les aérosols sont susceptibles de traverser les matrices de prélèvement, au moins dans le cas des filtres en acétate de cellulose. Dans ces conditions, il est prévisible qu'une partie des particules restent également enfouies au cœur du filtre, notamment si la diffusion brownienne est le mécanisme de captation principal. Or, nous avons vu dans le chapitre 4 que les sources épaisses et étalées, du fait de l'atténuation des particules α dans la matière, ont des rendements de détection plus faibles que ceux obtenus à partir de sources minces ponctuelles telles que celle utilisée pour la calibration de RAVIOLI. Il convient donc de déterminer le profil d'enfouissement des aérosols dans la matrice filtrante afin de pouvoir connaitre le rendement de détection propre à chaque échantillon. Nous décrivons dans cette section une méthode originale reposant sur la modélisation des spectres enregistrés par RAVIOLI à l'aide de l'outil GATE afin d'accéder à cette information. Cette étude est présentée sous forme d'un article intitulé « A simulation-driven spectrometric method to determine alpha particle attenuation in air filters », à soumettre début 2021.

5.3.1 Introduction

The radioactivity of aerosol particles from atmospheric or indoor air is often measured on filters where airborne particulate matter can be easily accumulated. This approach allows very high sensitivity thanks to the concentration on a small surface of the whole particulate matter content of large volumes of air. Filters are hence widely used for air monitoring or low radioactivity environmental studies. In most cases, alpha radioactivity is direclty measured by introducing the filter inside an alpha counter or spectrometer. While this method is convenient because it does not require any sample preparation, it also has an important drawback known as alpha self-absorption or alpha attenuation (e.g. Higby 1984). It has been indeed shown that α particles emitted by filtrated radioactive aerosols can partly or even totally lose their energy by interaction with filter fibers (Moore *et al.* 1993), other nuclide-carrying aerosol particles (Pickering 1984) and filtrated particulate matter (Moore *et al.* 1993; Huang *et al.* 2002). This ultimately prevents their detection and modify the overall efficiency of the measurement. Attenuation of α particles in filters can consequently be responsible for an underestimation of the actual activity by several tens of percent (Luetzelschwab *et al.* 2000; Geryes & Monsanglant-Louvet 2011).

For the needs of radioactivity monitoring, α attenuation in air filters has been extensively studied in relation with various experimental parameters such as the filter type (Moore *et al.* 1993), filtration velocity (Higby 1984; Geryes *et al.* 2008), aerosol particle size and shape (Pickering 1984), or dust loading (Geryes & Monsanglant-Louvet 2011). Correction factors and tables have been proposed by comparing the total and the attenuated α activities on a large set of filters covering different filter types, filtration velocities, and dust loading (e.g Higby 1984; Luetzelschwab *et al.* 2000; Geryes & Monsanglant-Louvet 2011). However, due to the diversity in filters and sampling conditions, such studies can not unfortunately cover all possible configurations.

In order to address this issue, numerical approaches have been developed by several groups. They rely on Monte-Carlo simulation of α particles interaction with matter and allow one to compute the α energy spectrum and attenuation factor for any filtration configuration. Different softwares have been used for this purpose, including dedicated tools (Siiskonen & Pöllänen 2004) or broader-scope codes like MCNPX (Geryes *et al.* 2009a). Thanks to the versatility of these numerical frameworks, any measurement geometry and any filter composition and density (possibly including sampled particulate matter) can be treated making the numerical approach very attractive. Its only but serious counterpart regards the need of accurately constraining the various parameters involved in running a simulation. While filters density and composition are generally well known and constant, the depth distribution of aerosol particles inside the filter is much more variable and complex to assess. Yet, α particle depth-of-emission strongly controls its attenuation within the filter. Consequently, the numerical approach requires an estimation of the depth-distribution of α emitters within the filter. Such an estimate can be for instance obtained from peeling measurement (Geryes *et al.* 2009a) or numerical simulation of the filtration process (Geryes 2011). However, these solutions are too time-consuming to be fully adapted for the treatment of a large number of filters with variable α attenuation. Alternatively, the depth profile can be estimated with a simple trial-and-error method, comparing the experimental and simulated energy spectra until a good match is found (Siiskonen & Pöllänen 2011). The main drawback of this latter strategy is the need of a prior knowledge of the depth-distribution and some kind of intelligence (either human or artificial) in order to converge.

In this article we present a new method to infer a likely depth-distribution of aerosol particles from the shape of the alpha energy spectrum. This method needs no prior knowledge about the depth-distribution and is not based on any random exploration of the solution space, making it much more straightforward and robust than the trial-and-error method of Siiskonen & Pöllänen (2011). This method relies on the decomposition of the measured alpha energy spectrum with a combination of simulated spectra corresponding to different depths of α emission within the filter. It is then possible to determine the alpha attenuation coefficient from the inferred depth-distribution. The method has been developed using samples loaded with radioactive emitters and validated using an external estimation of the attenuation based on γ spectrometry.

Table 5.3 – Characteristics of filters used in this study. The uncertainties on apparent density and bulk porosity only derive from the uncertainty on the filter thickness (all expressed for a coverage factor of $k = 2$).

Filter code α	CA	PTFE
Type	Fibrous filter	Membrane filter
Provider	CAMFIL	Sterlitech
Pore size	unknown	1 µm
Diameter	90 mm	82 mm
Thickness	225 ± 10 µm	90 ± 10 µm
Mass	513 mg	183 mg
Chemical formula	$C_2H_4O_2$	C_{2F4}
Pure density	1.3 g cm^{-3}	2.2 g cm^{-3}
Apparent density	0.358 ± 0.016 g cm^{-3}	0.390 ± 0.011 g cm^{-3}
Bulk porosity	72.5 ± 1.2 %	82.3 ± 2.3 %

5.3.2 Experimental and numerical methods

5.3.2.1 Filters

Two different types of filters were used in this study. The first one is a cellulose acetate fiber filter (Poelman-Schneider, blue type, from the CAMFIL Company, France, referred to as CA in the following). This filter was chosen because it has long been employed to characterize the radioactivity of volcanic plumes (Polian & Lambert 1979; Le Cloarec & Pennisi 2001; Gauthier *et al.* 2016) which is the field of study of the authors. Cellulose acetate filters are also frequently used in the frame of air monitoring (e.g. Monsanglant-Louvet *et al.* 2015). The second one is a polytetrafluoroethylene membrane filter from the Sterlitech Company, USA (referred to as PTFE in the following). PTFE membranes are not suited for high volume samplers due to their rapid clogging and high pressure drops but are rather used in low-volume applications requiring a high filtration efficiency. As a consequence, these filters are increasingly used for scientific applications like volcanology. Table 5.3 gives the characteristics of both filters in terms of geometry (thickness, diameter), chemical composition, apparent density and bulk porosity. For both filters, the chemical formula of cellulose acetate ($C_2H_4O_2$) and PTFE (C_2F_4) were simply used. Apparent density was obtained by measuring the volume and the mass of each filter, and porosity was calculated by comparing the apparent density with the density of pure cellulose acetate and polytetrafluoroethylene.

5.3.2.2 Radioactive aerosols sampling

The study was performed using a natural radioactive aerosol of ^{222}Rn short-lived daughters (^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi and ^{214}Po). Such radioactive aerosol is naturally produced by the adsorption of airborne ^{222}Rn daughters on aerosol particles or even by nucleation of aerosol particles on free daughter atoms. It is thus always present at measurable levels in standard air, hence making an alternative solution for laboratories that are not equipped with a radioactive aerosol generation facility (e.g. Monsanglant-Louvet *et al.* 2015). Among the four short-lived ^{222}Rn daughters, ^{218}Po and ^{214}Po are alpha emitters and can be used to study alpha attenuation in air filters. Filter sampling was performed in a ^{222}Rn rich underground cave, located in the historical center of Clermont-Ferrand, in order to collect high activities of ^{222}Rn daughters (hundreds of Bq per filter) in a short-time (a few minutes) with a vaccuum pump providing

a flow rate of only $2\,m^3\,h^{-1}$. During sampling operations, we measured a typical radon activity of $600\,Bq\,m^{-3}$ with an electronic dosimeter (ÆR+ from Algade company). Such radon activities are easily found in caves with little ventilation, which makes our methodology easily reproducible.

5.3.2.3 Nuclear measurements

The two alpha emitters (^{218}Po and ^{214}Po) are both short-lived radionuclides (3.08 minutes and 164 µs half-lifes, respectively). Because ^{218}Po - the first ^{222}Rn daughter - is not supported by radioactive decay on the filter which cannot retain gaseous radon, any attempt to measure its activity must be made within at most 15 minutes after sampling. While a filter can be measured by alpha counting or alpha spectrometry right after sampling in order to derive ^{218}Po apparent activity (i.e., underestimated because of alpha attenuation), determination of actual ^{218}Po activity requires radiochemical separation and alpha spectrometry. This cannot be achieved in such a short timelapse, making the use of ^{218}Po unsuitable for the direct determination of alpha attenuation. Contrastingly, the shortest-lived ^{214}Po reaches radioactive equilibrium with ^{214}Bi in a few ms. Due to the relatively long half-life of ^{214}Bi (27 minutes), both ^{214}Po apparent and actual activity remain measurable for three to four hours after sampling. Therefore, determination of ^{214}Po attenuation using radiochemical techniques could be envisaged in favorable conditions but mostly remains impossible, especially when filters are taken in remote locations. Nevertheless, the whole ^{214}Po activity in the filter can be indirectly determined by measuring the activity of ^{214}Bi with a gamma spectrometer. This indirect measurement relies on the radioactive equilibrium between ^{214}Bi and ^{214}Po activities (immediately achieved) and on the negligible attenuation of ^{214}Bi 609 keV gamma rays by the filter. Because ^{218}Po is not associated to any significant γ emission, an attenuation-independant estimation of its activity remains impossible so that we only consider ^{214}Po in this study. In order to get rid of ^{218}Po in the filter, we started the filter measurement 15 min after sampling (i.e., 5 periods of ^{218}Po) in order to have a $\approx$ 30-fold reduction of its initial activity.

To measure the alpha spectrum of the filter, we used a silicium detector of 46.5 mm active diameter (Canberra CAM PIPS 1700) polarized at 24V. The filter was positioned with a mechanical holder parallel to the Si detector and at a distance of 1.8 ± 0.2 mm (the space between the filter and the detector surface is occupied by air). The gamma spectrum of the filter was also measured in the same time with a sodium iodide scintillator (NaI (Tl)) coupled with a photo-multiplier (Canberra NaI 802 2x2). The device was positionned at the rear of the filter, at a distance of 3 mm. Both detectors were connected to their pre-amplifier (Canberra 2003BT and 2007P, respectively), which outputs were read by a digital spectroscopy system (CAEN DT7524) connected to a computer. The whole device was easily transported in a portable field case ($45 \times 26 \times 15$cm).

5.3.2.4 Monte Carlo simulations

Alpha attenuation in the filter was simulated using the GATE code (Jan *et al.* 2004). GATE is an opensource code designed for Monte-Carlo simulations in medical imaging and radiotherapy. It is based on GEANT4 code developped at CERN for the simulation of particle interaction with matter (GEANT4 Collaboration 2003). A GATE simulation requires the definition of a geometry (including material characteristics), a source (type, energy and position), a physics set (list of physical interactions simulated),

and an actor (indicating the information to be retrieved). Following the work of Geryes *et al.* (2009a), we did not try to reproduce the intertwining of fibers but rather defined the geometry of the filter as an homogeneous cylinder filled with cellulose acetate or PTFE, using apparent densities and compositions indicated in table 5.3. Moreover, we assumed the alpha attenuation due to aerosol particles is negligible compared to the attenuation occuring by interaction with the filter itself. This assumption is justified by the low mass of collected aerosol particles : considering a likely concentration of accumulation-coarse mode particles of $100\,\mu g\,m^{-3}$ and $0.5\,m^3$ of sampled air, we obtain a particulate mass of $50\,\mu g$, that is to say only 0.01 % of the total mass of the filter. However, in conditions of high dust loading this assumption should be obviously revised.

The detector geometry was defined as two adjacent cylinders of 46.5 mm diameter. The first cylinder (see figure 4.9, page 157) corresponds to the protection layer of the detector. According to the constructor, this window is responsible of an alpha attenuation equivalent to 1.5 µm of Si. Because its real composition and thickness are unknown, its thickness was set to 1.5 µm and it was filled with pure Si, so as to reproduce the alpha energy attenuation specified by the constructor. The second cylinder corresponds to the sensitive volume of the detector. Based on detector specifications, it has a 100 µm thickness for 24V polarization. The detector was positioned parallel to the filter surface at a distance of 1.8 mm. The detection environment was filled with air at the density corresponding with local P-T conditions ($1150\,g\,m^{-3}$). The source was set to emit alpha particles of 7833.46 keV (^{214}Po) in a random anisotropic direction of space. In Geant4 environment, an emission of primary particle (here an α particle) is called an event. We assumed that the deposition of radioactive aerosols is horizontally homogeneous (no radial variation and no azimuthal variation due to cylindrical symmetry). Therefore, for each event in the simulation, the horizontal position of alpha emission was randomly chosen following uniform radial and azimuthal distributions. In order to assess the effect of alpha emission depth on alpha attenuation, different depths were defined in the simulation. The filter was virtually cut in 5 µm-thick slices, which approximately corresponds to the geometrical diameters of both CA fibers and bigger aerosol particles. Indeed, increasing the vertical resolution below 5 µm would likely yield an unsupported precision, because most of the density heterogeneity is expected to occur at a micrometric spatial scale (due to the porosity and aerosol particles). For each simulated slice, a run was performed considering that the whole amount of alpha emitters is contained within the slice (in which they have a uniform vertical distribution). Another run was finally performed considering alpha emission entirely originates from the surface of the filter. In total, 19 and 46 runs were processed for each filter (CA and PTFE, respectively), i.e. 65 runs in total. The physics package was set to be *emstandard option 3*, which is a GEANT4 package adapted to electron and hadron tracking in matter. An energy actor was defined to retrieve the total energy deposited in the sensitive volume of the Si detector for each alpha emission event. For each run, 100 000 alpha particles were launched and tracked. At the end of each run, the actor generated an energy histogram corresponding to the alpha energy deposited in the detector per event. The resolution of the detector was taken into account in offline mode, by convolution of the simulated alpha spectrum with a fixed 90 keV gaussian noise using the Box-Mueller algorithm described in Casanovas *et al.* (2012). The simulation procedure was validated using a ^{238}Pu reference source. The measured efficiency was determined at

Table 5.4 – Results of nuclear measurements of CA and PTFE filters. Uncertainties are given for a coverage factor of $k = 2$ and mostly originate from counting statistics and fit uncertainties. The filters were not collected the same day, therefore it is not possible to compare the two filters in terms of filtration efficiency.

Filter code α	CA	PTFE
^{214}Po counting rate	$1.379 \pm 0.009 \times 10^3$ cpm	$6.41 \pm 0.04 \times 10^3$ cpm
^{214}Bi activity	$4.7 \pm 0.3 \times 10^3$ dpm	$15.9 \pm 0.7 \times 10^3$ dpm
^{214}Po detection efficiency	29.4 ± 1.9 %	40.0 ± 0.2 %

41.7 ± 1.4 % (2σ) by counting the source with the silicium detector. The detection efficiency simulated with GATE was in good agreement with this value, averaging 41.3 ± 0.1 % (2σ). The 1 % relative difference between the two approaches (i.e. 0.4/41.3) is smaller than the 2σrelative uncertainty on the source reference activity (3.4 %), which can then be considered as the confidence interval length to apply to the simulated efficiencies.

5.3.3 Experimental and numerical results

5.3.3.1 Experimental ^{214}Po spectra and attenuation

Experimental ^{214}Po spectra obtained for each filter type (CA and PTFE) are represented in figure 5.5. The two spectra were normalized (see figure caption) in order to be comparable in terms of shape. It clearly appears that, even if the two spectra peak at the same energy (7400 keV), their shape is very different. The PTFE spectrum is much sharper than the CA spectrum which presents a prominent low-energy tail. This feature can be interpreted as a much more important alpha attenuation for CA with respect to PTFE membranes. Along with the α spectrum, the γ spectrum is simultaneously acquired with the NaI(Tl) scintillator, allowing direct determination of ^{214}Bi through its 609 keV ray (figure 5.6). Both ^{214}Po counting rate (alpha) and ^{214}Bi activity (gamma) measured for each filter are reported in 5.4. From these two values, detection efficiency can be derived since ^{214}Po is in radioactive equilibrium with its parent ^{214}Bi. It can been readily seen that the overall efficiency for CA is significantly smaller compared to the PTFE filter, with an efficiency difference of nearly 10 %.

5.3.3.2 Results of GATE simulations

For both filter types, the detection efficiency (figure 5.7) and energy spectrum (figure 5.8) obtained from GATE simulations are drawn as a function of α-emission depth. The ^{214}Po detection efficiency clearly decreases with the depth of emission inside the filter, starting from 41 % at the surface for both filters and droping down to 26 % for PTFE and 0 % for CA at the bottom of the filter. Both filters show a very similar decreasing pattern, as expected since the mass and electronic densities of the two materials are very close (see table 5.3). Nevertheless, detection efficiency for CA filters decreases faster, which can be interpreted as the result of a slighlty higher Z/A ratio for CA material compared to PTFE (0.5 for O and H, 0.47 for F). Regarding the energy spectra represented in figure 5.8, it appears that the spectrum shape is strongly modified by the depth of emission in the filter. For both types of filters, energy spectra for the surface layer are identical, as expected for negligible α attenuation. In marked contrast, energy spectra related to inner layers display a similar general pattern for both types of filters,

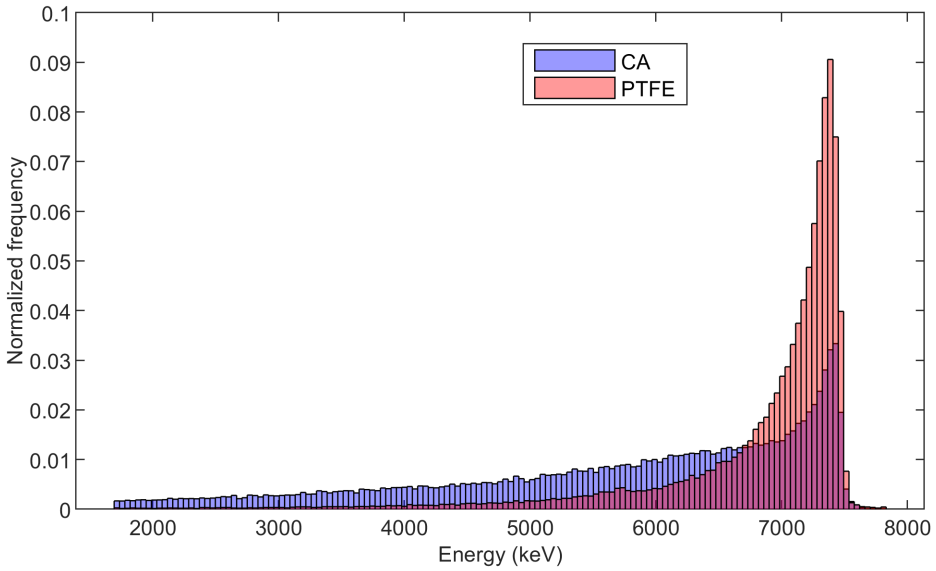


Figure 5.5 – Comparison of ^{214}Po spectra measured on CA and PTFE filters. The two spectra have been normalized to the total number of counts. The peak position ($\approx$ 7400 keV) is significantly below the α particle initial energy for ^{214}Po (7833 keV), because of attenuation in the air layer between the filter and the detector. The good agreement in peak positions for the two filters suggests that the counting geometry is well preserved between two consecutive measurements.

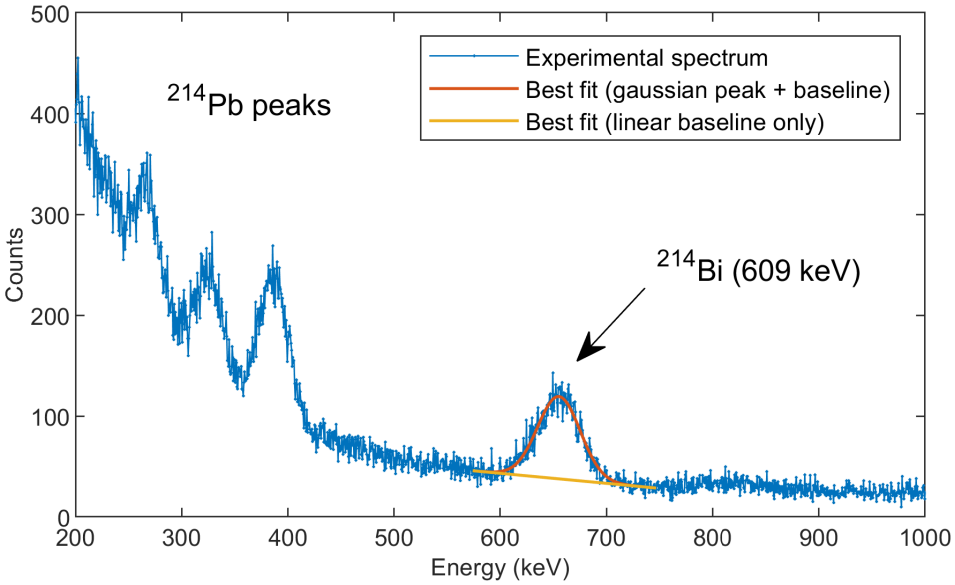


Figure 5.6 – Gamma energy spectrum measured for PTFE membrane in the region 200-1000 keV. The 609 keV peak of ^{214}Bi is clearly present as well as the three peaks of ^{214}Pb (242 keV, 295 keV and 352 keV). ^{214}Bi activity in the filter was determined by fitting the 609 keV peak with a gaussian curve on a linear baseline.

with spectra peaking at lower energy values for deeper layers and low-energy tails becoming more and more prominent. However, significantly different behaviors can be observed between the two filter types. Noteworthy, peak positions are located at higher energy in PTFE membranes compared to CA filters. Again, this can be explained by a higher Z/A ratio for CA material, and thus by a higher $\mathrm{d}E/\mathrm{d}x$ (according to Bethe-Bloch formula).

Simulated values for detection efficiencies reach a maximum of 41.5 % for the surface layer in each type of filters (figure 5.7). This is in strong agreement with the experimental detection efficiency for PTFE membranes (table 5.4), hence suggesting that α emission mainly arises from the surface and/or the very first layers of the filter. Contrastingly, the 29.4 % efficiency determined for CA filters cannot be explained by α emission from the shallowest layers. According to the simulation (figure 5.7), such a low efficiency implies that α emission is rooted in deeper layers inside the filter, and a depth of 60 µm can be tentatively proposed. The same conclusion can be drawn from energy spectra. While the sharp PTFE experimental spectrum (figure 5.5) is very similar to the simulated spectrum for surface emission (figure 5.8), the flatten CA experimental spectrum (figure 5.5) suggests the contribution of both surface and deep layers. These observations are coherent with the physical nature of the two studied filters and the associated filtration mechanisms (e.g. Renoux & Boulaud 1998) : while particles entrapment mostly occurs at the surface for membrane filters (PTFE), a significant part of aerosols is stopped at depth in fibrous filters like CA.

5.3.4 Determination of alpha attenuation from alpha spectrum

5.3.4.1 Methodology

The contrasted energy spectra obtained for both CA and PTFE filters, either experimental (see figure 5.5) or simulated (see figure 5.8), suggest to take advantage of the spectral information in order to determine the depth profile of α particle emission and, therefore, the global detection efficiency of ^{214}Po. To do so, we developed a simple algorithm based on the decomposition of the experimental energy spectrum on the base of individual-layer simulated energy spectra. Since the contributions of each layer to the global spectrum are independent one from each other, this decomposition is linear and can be written as :

$$\boldsymbol{h}_{\mathrm{obs}} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{w} \tag{5.1}$$

where $\boldsymbol{h}_{\mathrm{obs}}$ refers to the measured global energy spectrum (in counts per energy channel), $\boldsymbol{w}$ refers to the number of ^{214}Po decays in each layer of the filter and $\boldsymbol{G}$ refers to the simulated efficiencies for each layer and each channel. $\boldsymbol{h}_{\mathrm{obs}}$ and $\boldsymbol{w}$ are vectors of dimension n_{ch} (number of channels in the experimental spectrum) and n_{layers} (number of layers simulated in the filter), respectively. $\boldsymbol{G}$ is a matrix of dimension $n_{\mathrm{ch}} \times n_{\mathrm{layers}}$. In our case, n_{layers} is 19 for PTFE and 36 for CA (the total number of layers is 47 but the last 11 layers have a null detection efficiency, see figure 5.7) , and n_{ch} is 140. Such a linear problem is found to be ill-posed for several reasons. First, this is an overdetermined problem with more equations than unknowns, which implies that an exact mathematical solution may not exist. Such an issue is easily bypassed by searching for a decomposition vector that best reproduces the data $\boldsymbol{h}_{\mathrm{obs}}$, instead of the exact

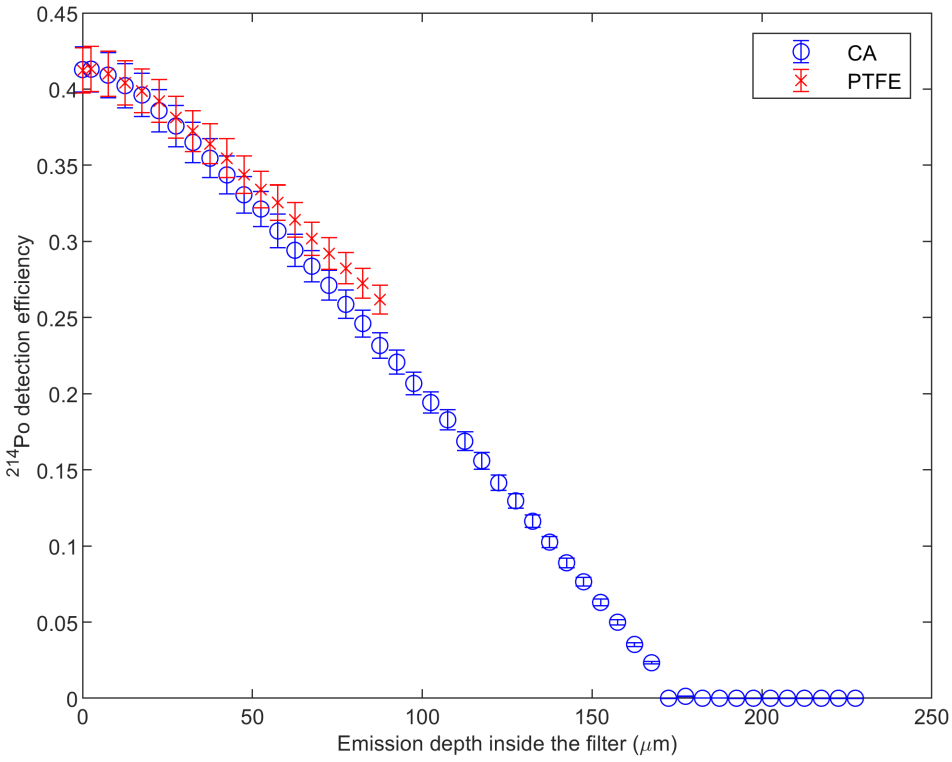


Figure 5.7 – GATE-simulated ^{214}Po detection efficiency for different depths of emission inside CA and PTFE filters. Each point correspond to a 5 µm-thick layer of emission inside the filters, except for the first point that represents the surface layer. Uncertainties (2σ) derive from the relative uncertainty of the reference measurement used for the code validation (relative uncertainty of 3.4 %). The detection efficiency values are calculated by integration of the simulated spectrum over the energy region used for experimental efficiency determination (1680-7770 keV).

solution. This best solution can be obtained through classical least-square minimization :

$$\boldsymbol{w}_s = (\boldsymbol{G}^T \boldsymbol{C_d} \boldsymbol{G})^{-1} \boldsymbol{G}^T \boldsymbol{C_d}^{-1} \times \boldsymbol{h}_{\text{obs}} \tag{5.2}$$

where $\boldsymbol{C}_d$ refers to the covariance matrix of the data, ^{T} to the tranpose matrix and $^{-1}$ to the inverse matrix. In the present case, $\boldsymbol{C}_d$ can be assumed diagonal since the binned count numbers are independent random variables. Each diagonal term of $\boldsymbol{C}_d$ is equal to the variance of the count number in the corresponding bin of the spectrum. Moreover, since only one radionuclide is considered here, the number of counts per bin is a Poisson random variable and therefore the diagonal terms of $\boldsymbol{C}_d$ are simply equals to the bin counts :

$$\boldsymbol{C}_d(i) = \boldsymbol{h}_{\text{obs}}(i) \tag{5.3}$$

Second issue, the problem is also ill-posed because the matrix $\boldsymbol{G}$ is badly conditionned meaning that a small variation in $\boldsymbol{h}_{\text{obs}}$ can induce an important variation of the solution $\boldsymbol{w}_s$ (condition number of ≈ 200). Contrary to the above-mentioned issue, this feature does not come from the over-determination

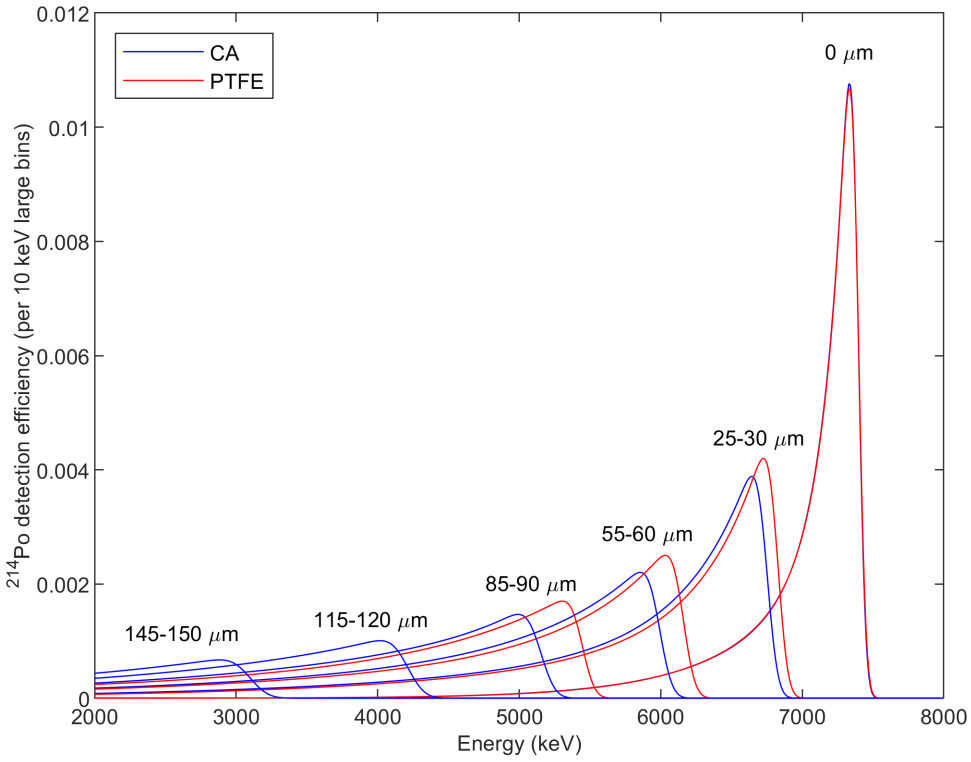


Figure 5.8 – GATE-simulated ^{214}Po spectra for a few selected depths of emission inside CA and PTFE filters (0 µm, 25-30 µm, 55-60 µm, 85-90 µm, 115-120 µm and 145-150 µm). The two last layers are drawn only for CA filters since PTFE filters have a maximum thickness of 90 µm. The depth of emission is indicated on top of the maximum region of each spectrum.

of the mathematical problem but instead from the important overlapping between the different simulated energy spectra. As a consequence, the inverse problem given by equation 5.2 might be very sensitive to random fluctuations in $\boldsymbol{h}_{\text{obs}}$ and overfitting may be observed, resulting in a non-physical solution. For instance, $\boldsymbol{w}_s$ can be composed of positive and negative values with important fluctuations (see the top panel of figure 5.9b). In order to address this issue, a Tikhonov regularization was performed following :

$$\boldsymbol{w}_s = (\boldsymbol{G}^T \boldsymbol{C}_d \boldsymbol{G} + \boldsymbol{\Gamma}^T \boldsymbol{\Gamma})^{-1} \boldsymbol{G}^T \boldsymbol{C}_d^{-1} \times \boldsymbol{h}_{\text{obs}} \tag{5.4}$$

where $\boldsymbol{\Gamma}$ is the Tikhonov regularization matrix. In this work, $\boldsymbol{\Gamma}$ was chosen to be equal to $\lambda \boldsymbol{D}_2$ where λ is a real number and $\boldsymbol{D}_2$ is the finite difference operator of order 2. $\boldsymbol{D}_2$ is such that $\boldsymbol{D}_2 \boldsymbol{w}_s$ corresponds to the variations of the depth profile between consecutive layers. This choice is based on the prior knowledge that the solution might be regular and present small finite differences between its components. Depth-distribution of aerosol particles in filters is indeed known to follow a smooth continuum (e.g. Higby 1984) and therefore, the depth-profile of α emission from ^{214}Po should also present a continuous shape. The addition of the regularization matrix in equation 5.4 forces the solution $\boldsymbol{w}_s$ to be more regular than the solution obtained by the standard approach (equation 5.2). However, there is no prior knowledge

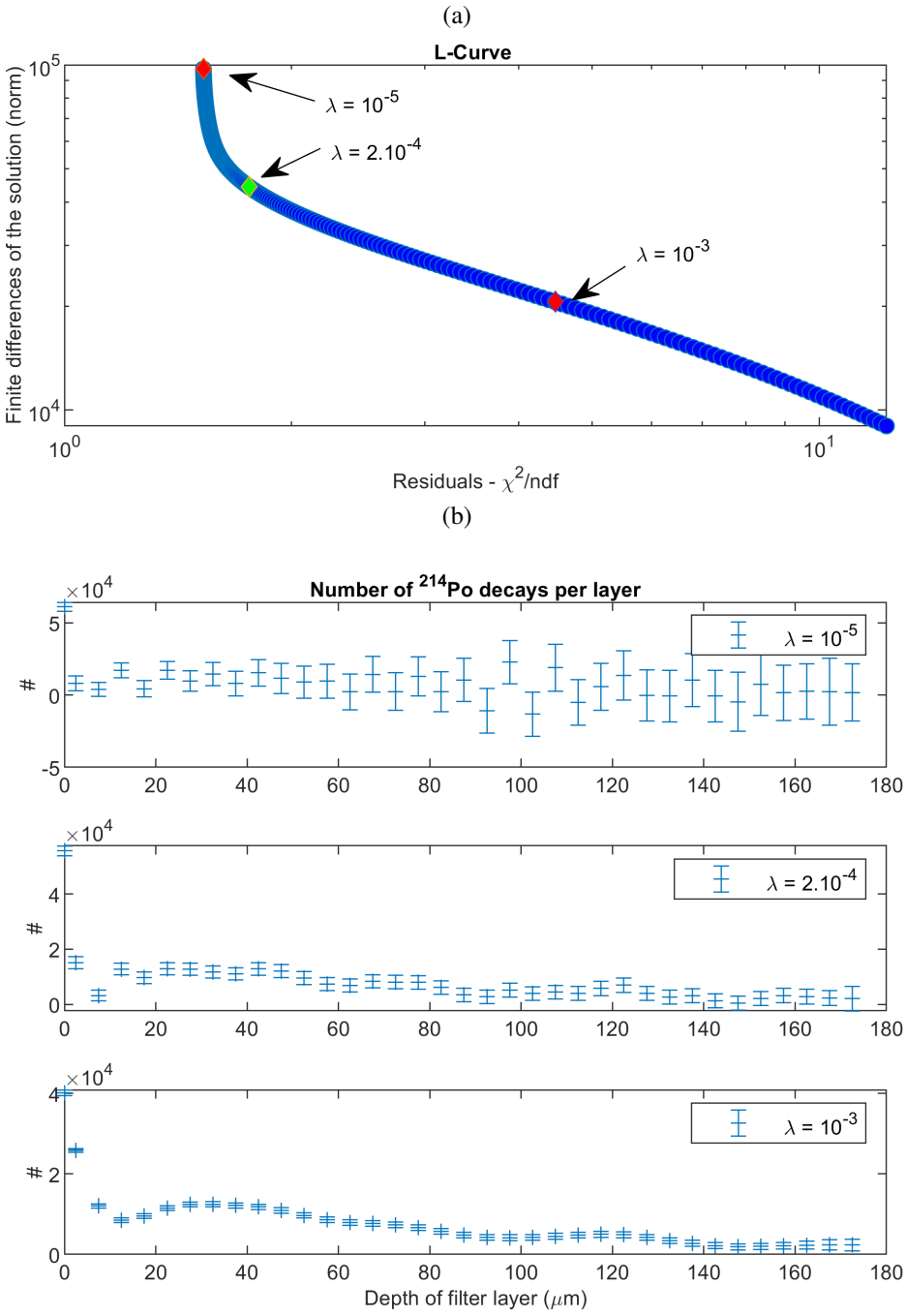


Figure 5.9 – Results of the decomposition of the measured energy spectrum on the base of the simulated spectra for CA filter. (a) L-Curve for the regularization of the linear problem described by equation 5.4. The three diamonds correspond to different values of the regularization parameter λ for which the solutions are highlighted in (b). (b) Solutions of the linear inversion for different values of λ. The solutions are expressed in number of decays per filter layer (10 µm thick).

Table 5.5 – Comparison of ^{214}Po detection efficiency for CA and PTFE filters determined from ^{214}Bi γ measurement or from α spectrum inversion. The 2σuncertainties are derived from both counting statistics and the fit procedure for the ^{214}Bi-based determination, and from the overall 3.4 % uncertainty on the reference source activity for the α spectrum inversion. Note that this latter value is much more important than the uncertainty given by equation 5.7 (typically 0.5 %, relative).

^{214}Po detection efficiency	CA	PTFE
by γ measurement of ^{214}Bi	29.4 ± 1.9 %	40.0 ± 2.0 %
by α spectrum inversion	31.9 ± 1.1 %	41.1 ± 1.5 %

on what should be the value of λ. This value must be chosen in order to allow a good compromise between the regularity of the solution and the residuals between the original data and the reconstructed spectrum. A low value of λ will generate a poorly regular solution with minimal residuals (5.9b, top panel). Contrastingly, a high value of λ may give a very regular depth-profile (5.9b, bottom panel) but lead to an important misfit with the experimental data. In order to choose the value of λ, the L-curve approach was implemented. It simply consists in solving equation 5.4 for many values of λ and plotting a regularity proxy (e.g., the norm of the finite differences of the solution components, $|\boldsymbol{D}_2\boldsymbol{w}_s|$) as a function of the misfit (e.g., the reduced χ^2). This process is illustrated in figure 5.9 for the case of CA filters. An inflexion point is clearly visible in the L-curve (see figure 5.9a) and indicates the λ value associated to the best compromise ($\lambda = 2.10^{-4}$). The corresponding depth-profile of α emission is plotted in figure 5.9b (middle panel), alongside with two end-member solutions obtained for either small or high values of λ. The associated uncertainties can be obtained from the data standard-deviation using the following formula :

$$\boldsymbol{C}_w = \boldsymbol{G}^{-\boldsymbol{g}}\boldsymbol{C}_d(\boldsymbol{G}^{-\boldsymbol{g}})^T \tag{5.5}$$

where $\boldsymbol{G}^{-\boldsymbol{g}}$ is the generalized inverse of $\boldsymbol{G}$, i.e. $(\boldsymbol{G}^T\boldsymbol{C}_d\boldsymbol{G} + \boldsymbol{\Gamma}^T\boldsymbol{\Gamma})^{-1}\boldsymbol{G}^T\boldsymbol{C}^{-1}$. This estimate only includes the statistical source of uncertainty. The detection efficiency r can be finally calculated using the simulated detection efficiencies :

$$r = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_{\text{layers}}} \boldsymbol{w}_s(i)} \boldsymbol{r}_{\text{simu}}^T \boldsymbol{w}_s \tag{5.6}$$

where $\boldsymbol{r}_{\text{simu}}$ is a vector representing the simulated detection efficiencies for each layer of the filter. The uncertainty on r can be then calculated using the covariance matrix of the depth-profile $\boldsymbol{C}_w$:

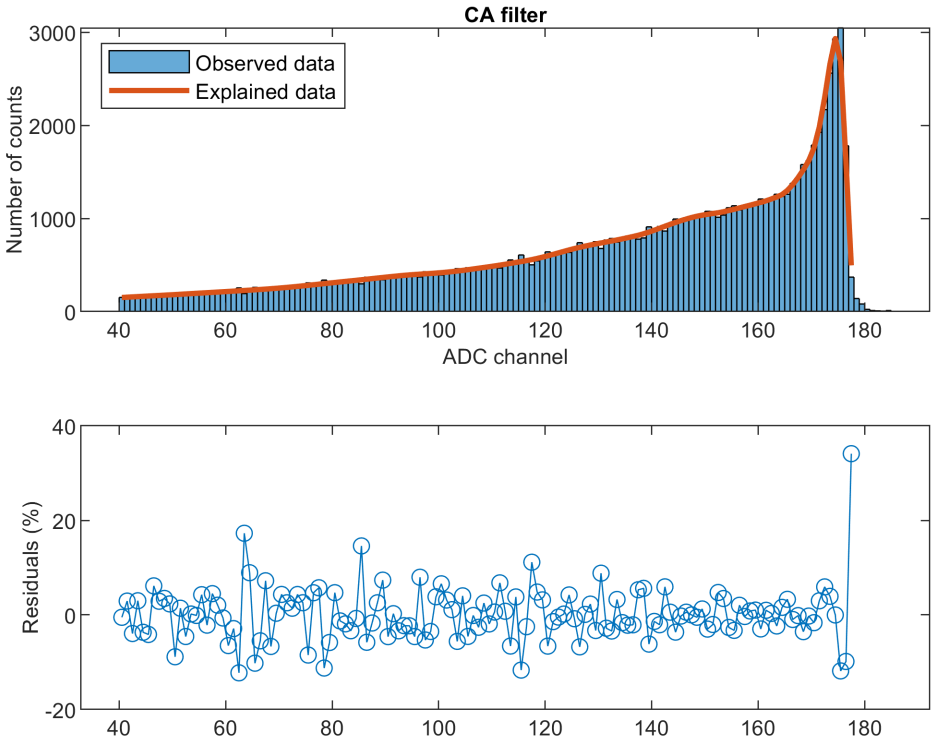
$$\sigma_r = (\boldsymbol{r}_{\text{simu}}^T\boldsymbol{C}_w\boldsymbol{r}_{\text{simu}})^{0.5} \tag{5.7}$$

In order to evaluate the effect of λ on the detection efficiency, a value of r was calculated for each value of λ tested in the L-curve. It was found that the standard deviation is equivalent to the uncertainty determined from equation 5.7, i.e. of the order of a few 0.1 % of detection efficiency.

5.3.4.2 Results

This method was applied to both CA and PTFE filters taken in the underground cave of Clermont-Ferrand. Results are reported in table 5.5 and plotted in figure 5.10 and 5.11. Figure 5.10 compares the reconstructed energy spectra with the measured spectra for both filters. It can be observed that a good agreement is obtained in both cases, with residuals typically lower than 10 %. Exceptions include the low-energy region of PTFE spectrum and the right-sided tail of CA spectrum, for which residuals

(a)



(b)

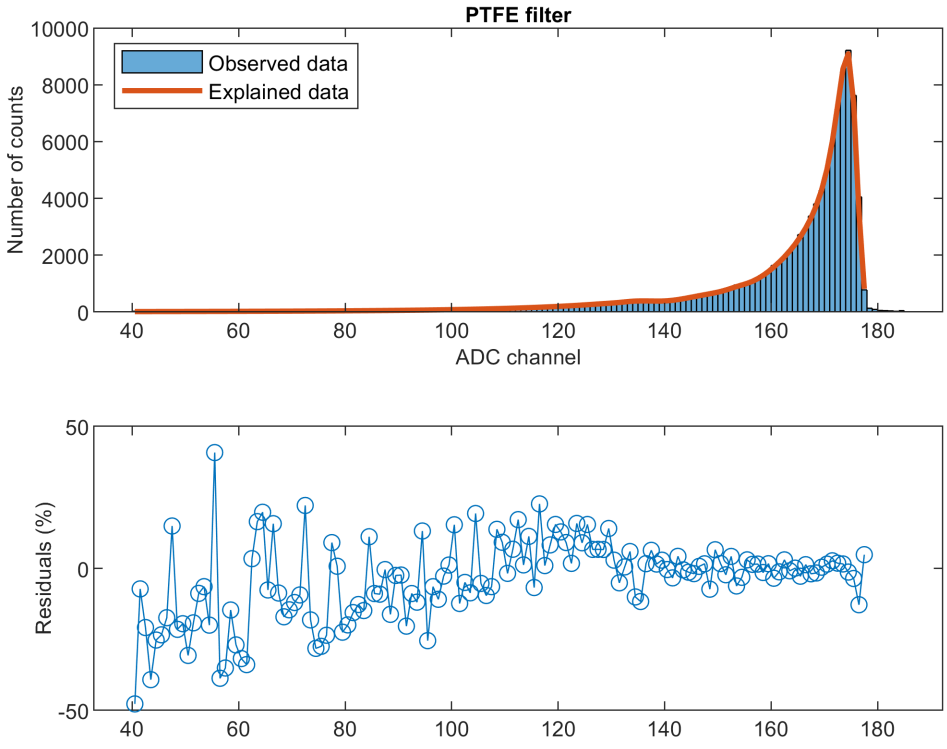


Figure 5.10 – Comparison of experimental and reconstructed α spectra for (a) CA and (b) PTFE filters.

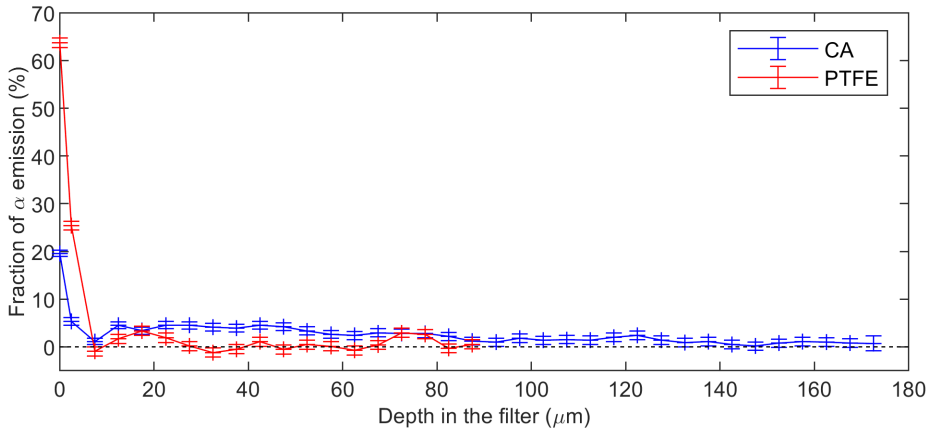


Figure 5.11 – Depth-profiles of α emission in CA and PTFE filters. Uncertainties (2σ) are computed from equation 5.5.

may reach up to 50 %. This suggests that some processes are incorrectly described in the simulation, such as the extent of the low energy tail or else the detector energy resolution). However, these outliers represent only a small fraction of the total number of counts and are unlikely to bias the detection efficiency determined from the inversion of the spectrum. As a matter of fact, the inferred efficiencies are undistinguishable, within uncertainties, of the reference values obtained from ^{214}Bi γ spectrometry (see table 5.5), which validates our methodology. Therefore, it can be applied to determine α attenuation from the shape of an energy spectrum without prior knowledge of the depth of entrapment of aerosol particles, thus allowing easy and accurate determination of alpha emitter activities collected on the surface of and trapped in aerosol filters

5.3.5 Concluding remarks

While the ^{214}Po detection efficiency can be accurately determined from the shape-analysis of the α energy spectrum, the inferred depth-profiles of α emission may not be representative of the actual repartition of ^{214}Po atoms in the filter. The inversion process is indeed very unstable and according to the value of the regularization parameter λ, the resulting profile can significantly vary (see for instance the differences between the three profiles in figure 5.9b). Therefore, dedicated tests should be performed in order to validate the spectrum inversion method for the specific determination of depth-profiles, for instance using pealing techniques (Geryes *et al.* 2009a). Yet, the inferred depth-profiles for CA and PTFE filters (see figure 5.11) correspond well to the expected profiles for each type of filters. Alpha emitters indeed appear mostly concentrated at the surface of the PTFE membrane (more than 90 % within the first 5 µm) while they are spread throughout the CA filter thickness (less than 30 % of alpha emitters within the first 5 µm). Furthermore, it is worth noting that although the quantity of ^{214}Po determined for each layer may vary according to the value of λ, the overall detection efficiency does not depend much on the regularization parameter (maximal variations in detection efficiency (±0.1 %) within the λ range 10^{-5}-10^{-3} are of the same order as the uncertainty derived from statistical fluctuations of experimental counts). This suggests that the proposed method could be applied even without giving an important

weight to the regularization process.

Our results also show that the α attenuation difference between CA and PTFE filters is not due to a difference in the attenuating power of the two materials. Both materials are indeed of rather similar compositions in terms of both Z/A ratio and density. Accordingly, for a given layer, that is for the same depth of emission within the filter, the simulation predicts rather similar detection efficiencies (see figure 5.7). The marked different behavior between the two types is instead best explained by the distribution of α emitters within the filter. In the case of the CA filter, aerosol particles likely penetrate at important depths ($> 60\,\mu m$) while they would mostly remain in the first $5\,\mu m$ for PTFE membranes. Numerical simulation predicts a total attenuation of ^{214}Po α particles after $180\,\mu m$. If ^{214}Po atoms were also accumulated in the filter at these depths, it would thus be impossible to infer their presence from the α spectrum shape. Consequently, our method is blind after $180\,\mu m$ and our result for CA filter must be regarded as a maximum estimate of the detection efficiency. Meanwhile, γ measurement of ^{214}Bi is not affected by the emission position in the filter and the attenuation estimated from this measurement also includes the potential atoms trapped below $180\,\mu m$. Yet, even if the γ-based estimation is lower than the α-based estimation, both values are not significantly different within uncertainties. Although it cannot be ruled out that some ^{214}Po atoms are also trapped deeper than $180\,\mu m$ beneath the filter surface, these deeply trapped atoms would then represent a minor fraction and would bias our estimate by less than a few %.
The method presented in this paper could also apply to many other types of filters, including glass fiber or polycarbonate filters, and a variety of α emitters, including articial and natural radionuclides. In this study, the achieved precision is of the order of 5 % (2σ). It is currently limited by the uncertainties of reference measurements used for validation (either for the simulation design or for the inversion process) and it could be easily increased using radioactive sources with a better-determined activity.

5.4 Synthèse et choix du filtre

L'étude qui vient d'être présentée dans la section 5.3 confirme donc que les filtres à fibres en acétate de cellulose sont non seulement incapables de capter la totalité de l'aérosol radioactif mais sont également le siège d'un enfouissement important de l'aérosol au sein de la matrice filtrante. De ce fait, l'information spectrale obtenue via un détecteur alpha s'en trouve fortement altérée à cause d'une atténuation importante. Même si la méthode proposée permet d'utiliser cette signature spectrale appauvrie pour déterminer le rendement de détection intrinsèque aux filtres en acétate de cellulose, de tels filtres ne constituent clairement pas une matrice de choix pour le prélèvement des aérosols en général, radioactifs en particulier. Comme dit précédemment, de tels filtres ont malheureusement été utilisés jusqu'en 2017, avant que nous nous tournions vers d'autres supports (filtres en fibres de verre de type Whatman GF-A en 2018 ; membranes en PTFE à partir de 2019).

Le tableau 5.6 recense les avantages et inconvénients de ces différentes matrices. En faisant le bilan des informations qui y sont compilées, il apparait que les filtres en fibres de verre présentent également, à l'instar des filtres en acétate de cellulose, des inconvénients rédhibitoires pour l'étude des panaches volcaniques. Ceux-ci offrent à première vue de nombreux avantages pour la mesure des descendants du radon de vie courte dans les panaches volcaniques. En effet, ils sont assez comparables aux membranes

Table 5.6 – Comparaisons de différents filtres de prélèvement pour la mesure des descendants du radon dans les panaches volcaniques. CA désigne les filtres en acétate de cellulose et PTFE les membranes téflon (voir la table 5.1 pour les caractéristiques de ces filtres). GFA désigne les filtres en fibres de verre de la marque Whatman (GF type A). La pénétration désigne la fraction de particules non retenues par le filtre. Les symboles ++, +, - et - - désignent respectivement des performances excellentes, correctes, médiocres et rédhibitoires.

Critère	CA	PTFE (1 µm)	GFA
Débit [a]	++ 23 $m^3\ h^{-1}$	- 6.5 $m^3\ h^{-1}$	+ 10.3 $m^3\ h^{-1}$
Pénétration	- - < 70 %[b]	++ ≈ 0 %[c]	++ < 0.067 %[d]
Atténuation α [e]	-	++	+
Elts. traces	-	++	- -
Robustesse	-[f]	++	-[g]
Radioactivité	++ n.d.[h]	++ n.d.[h]	- - 5 cpm en β[i]

a. Débit de prélèvement mesuré en laboratoire avec un même aspirateur. Au sommet de l'Etna ces débits sont réduits de 30 % environ.
b. Pénétration maximale dans la gamme 10-600 nm déterminée par l'étude présentée en section 5.2.
c. La pénétration maximale dans la gamme 20-300 nm, estimée pour une membrane PTFE de diamètre de pore équivalent (1 µm), est sous la limite de détection de Zíková *et al.* (2015).
d. Pénétration maximale dans la gamme 20-300 nm déterminée par Zíková *et al.* (2015).
e. Voir la section 5.3
f. Filtre inflammable à $T > 100\,°C$.
g. Filtre ayant tendance à se déliter en conditions très humides.
h. Radioactivité en dessous du seuil de décision pour l'ensemble des mesures effectuées avec RAVIOLI ou avec un compteur α-β global (LB4200 ou IN20).
i. Niveau de radioactivité typique en β, du à la présence de ^{40}K dans le verre. Cette radioactivité de très longue période peut compliquer la détermination des activités de ^{210}Pb et ^{210}Bi avec un compteur α-β.

PTFE en ce qui concerne l'atténuation α, l'efficacité de collecte, tout en permettant un débit d'aspiration légèrement plus élevé. En revanche, les filtres en fibres de verre s'avèrent difficilement exploitables pour l'analyse de ^{210}Pb et ^{210}Bi par comptage α-β global du fait de la présence d'une quantité non négligeable de radioactivité β dans les matrices. Cette radioactivité est vraisemblablement due à la présence de potassium radioactif dans le verre (^{40}K). De plus, les concentrations en éléments traces des filtres en fibres de verre sont extrêmement élevées par rapport aux deux autres types de filtre, ce qui les rend impropres à la quantification des éléments traces et ultra-traces dans les panaches volcaniques. Par conséquent, les filtres en fibre de verre ne constituent pas une matrice d'avenir pour la filtration des panaches volcaniques et nous avons préféré développer la mesure des descendants du radon dans les panaches avec des membranes en PTFE qui sont déjà utilisées par la communauté volcanologique. Ces membranes sont caractérisées par une atténuation α minimale du fait de la rétention des particules d'aérosol à la surface du filtre, une efficacité de collecte très importante, et des teneurs en éléments traces extrêmement faibles. Le seul inconvénient associé à ce type de matrices est la forte perte de charge qu'elles imposent dans la ligne de prélèvement et donc un débit près de quatre fois plus faible qu'avec un filtre en acétate de cellulose. Néanmoins, cette difficulté peut être partiellement contournée en utilisant des pompes un peu plus puissantes pour échantillonner les panaches (voir section 6.2.1).

CHAPITRE 6

MESURE DES DESCENDANTS DU RADON DANS LES PANACHES VOLCANIQUES

6.1 Introduction

Dans le chapitre 4 nous avons présenté l'instrument développé au cours de cette thèse afin de pouvoir déterminer les activités des descendants de vie courte du radon sur le terrain, immédiatement après leur prélèvement sur filtre. Nous avons également montré qu'il était possible d'étalonner ce détecteur en rendement à l'aide d'outils numériques. Une étude spécifique de la filtration (chapitre 5) nous a ensuite permis de déterminer la matrice la plus adaptée pour prélever les aérosols volcaniques dans les panaches (membrane PTFE). L'enfouissement des aérosols dans les filtres étant inévitable, nous avons enfin mis au point une méthode afin de corriger l'atténuation des particules α et d'obtenir les rendements de détection spécifiques à nos propres échantillons.

Ceci étant, en détectant et en comptant les désintégrations de descendants du radon pendant un temps donné, l'instrument fournit uniquement une mesure de l'activité intégrée totale des descendants piégés sur le filtre. Afin de déterminer les activités volumiques des descendants dans l'air échantillonné, il est donc nécessaire de considérer plusieurs phénomènes et d'estimer les incertitudes qui y sont associées. Ces considérations constituent le cœur du travail de mesure des descendants du radon dans les panaches volcaniques et font l'objet du présent chapitre.

Quels sont les différents phénomènes à prendre en compte pour obtenir les activités volumiques des descendants du radon à partir des données brutes fournies par l'instrument RAVIOLI ? Afin de répondre à cette question, il convient tout d'abord de rappeler que le protocole retenu dans le cadre de ce travail de thèse est composé d'une phase de prélèvement, suivie d'une phase d'acquisition dans l'instrument RAVIOLI. Il est donc naturel de subdiviser le problème en deux parties : (1) quelle est la relation entre les activités volumiques dans l'air et les activités piégées dans le filtre à l'issue du prélèvement ? et (2) quelle est la relation entre les activités piégées dans le filtre à l'issue du prélèvement et les données

brutes fournies par l'instrument ? Considérons d'abord ce second sous-problème. En partant des données brutes, trois phénomènes sont à prendre en compte pour déterminer les activités capturées dans le filtre à l'issue du prélèvement :

- la décroissance des descendants entre la fin du prélèvement et le début de l'acquisition instrumentale. Cette décroissance est particulièrement importante dans le cas de ^{218}Po ($\tau_{1/2}$ = 3.071 min) car le transfert de l'échantillon du préleveur à l'instrument de mesure est difficilement réalisable en moins d'une minute. Une part significative des noyaux de ^{218}Po a donc décru lorsque l'acquisition débute. Cette décroissance peut aussi être significative dans le cas de ^{214}Pb et ^{214}Bi, si le transfert nécessite plusieurs minutes.
- la décroissance des descendants au cours de la mesure. Dès lors que les durées d'acquisition ne sont pas négligeables devant les demi-vies des descendants, ce qui sera toujours le cas dans nos applications, l'activité intégrée au cours de l'acquisition sous-estime largement l'activité instantanée au début de l'acquisition.
- la réponse instrumentale, c'est-à-dire la relation entre le signal observé dans l'instrument à un instant t et les activités présentes dans le filtre au même moment. La réponse instrumentale découle des rendements de détection des différents descendants du radon qui peuvent être déterminés à partir des méthodes présentées dans le chapitre 4. Il est également nécessaire de retrancher le bruit de fond instrumental (voir chapitre 4) afin de considérer uniquement les désintégrations associées aux descendants du radon.

Il faut ensuite remonter aux activités volumiques dans l'air, une fois que l'activité de chaque descendant dans le filtre à la fin du prélèvement est connue. Cette opération nécessite de modéliser l'accumulation des activités dans le filtre au cours du prélèvement. Dans la mesure où les demi-vies des descendants de vie courte du radon ne sont pas négligeables devant les durées de prélèvement (typiquement de l'ordre de 30-60 min), cette accumulation n'est pas linéaire et la décroissance des descendants dans le filtre entre en compétition avec l'apport de nouveaux descendants par filtration. Il convient donc de déterminer la résultante de ces deux effets.

Cet aperçu rapide des problématiques abordées dans ce chapitre montre que la mesure des descendants du radon dans les panaches de gaz à partir des données brutes fournies par l'instrument RAVIOLI est loin d'être directe. Cependant, la mesure des descendants du radon dans l'air est un sujet technique très bien documenté, du fait de ses nombreuses applications incluant la surveillance des installations nucléaires (les descendants du radon constituent la principale source de bruit de fond dans les balises de surveillance de la radioactivité et peuvent être causes de fausses alarmes, e.g. Hayes 2003) et l'étude de l'atmosphère (de nombreuses stations mesurent en continu les descendants du radon dans l'air en Europe, e.g. Schmithüsen *et al.* 2017). Par conséquent, une abondante littérature traite des méthodes à mettre en œuvre pour obtenir la mesure de l'activité volumique des descendants à partir de données acquises sur filtres de prélèvement. Ces méthodes diffèrent principalement au niveau de l'instrument utilisé et donc au niveau de la détermination des activités piégées sur le filtre à l'issue du prélèvement. On peut différentier trois grands types d'approches selon le type d'information utilisée pour distinguer chaque descendant des autres :

- les méthodes spectrométriques, exploitant exclusivement l'information sur l'énergie des détections pour déterminer les activités de chaque descendant présent. Cette méthode implique de disposer d'un détecteur sensible aux désintégrations de tous les descendants et permettant une bonne séparation spectrale des diverses émissions recherchée, ce qui implique généralement d'avoir recours à un détecteur γ pour ^{214}Pb et ^{214}Bi et donc de mettre en place un dispositif de réduction du bruit de fond afin de pouvoir accéder à des niveaux d'activité faibles. RAVIOLI dispose bien d'un détecteur γ mais il n'est pas équipé d'un système de réduction du bruit de fond γ qui aurait nécessité l'emploi d'un blindage en plomb, inconciliable avec les contraintes d'un déploiement sur le terrain des volcans actifs. En ce qui concerne le canal β, ^{214}Pb et ^{214}Bi ne sont pas aisément séparables spectralement du fait de la nature intrinsèquement aléatoire de la répartition d'énergie entre l'électron β^- et l'anti-neutrino lors de la désintégration β^-.
- les méthodes temporelles, exploitant exclusivement la cinétique de comptage, c'est-à-dire l'évolution temporelle du taux de comptage dans l'instrument. Ces méthodes sont souvent retenues lorsque les instruments de mesure disponibles n'ont pas la résolution en énergie suffisante pour distinguer les différentes émissions des différents descendants. Elles reposent sur le fait que la forme de la courbe d'évolution temporelle du taux de comptage dépend des proportions initiales des descendants du radon. Par conséquent, ces méthodes permettent de déterminer les activités de certains descendants même s'ils ne sont pas directement détectés dans l'instrument, ce qui constitue leur principale force. En contrepartie, leur inconvénient principal réside dans de longs temps de comptage qui sont nécessaires afin d'enregistrer toutes les cinétiques de désintégration en présence.
- les méthodes mixtes, exploitant les deux types d'information (énergie et temps). Elles permettent de tirer parti des avantages des méthodes spectrométriques et temporelles.

La grande majorité des méthodes proposées dans la littérature pour mesurer les descendants de vie courte du radon dans l'air (^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi et ^{214}Po) avec des filtres sont des méthodes temporelles ou mixtes et reposent sur l'utilisation de compteurs ou de spectromètres α (Tsivoglou *et al.* 1953; Martz *et al.* 1969; Rolle 1969; Thomas 1972; Kerr 1975; Cliff 1978; Busigin & Phillips 1980; Hartley & Hartley 1989). En effet, la détection des émissions α présente des avantages décisifs face à la détection γ (bruit de fond environnemental considérablement plus faible) et face à la détection β (bien meilleure séparation en énergie des particules α que des électrons β, meilleur bruit de fond). De plus, alors que les approches basées sur une détection γ ou β ne permettent d'accéder qu'aux activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi, les méthodes mixtes basées sur de la détection α permettent d'accéder aux quatre premiers descendants de ^{222}Rn. Dans le cadre de ce travail de thèse, c'est donc l'approche que nous avons retenue. Il est toutefois important de souligner que le concept instrumental de RAVIOLI inclue la détection γ et β. Par conséquent, l'incorporation des informations apportées par ces particules constitue une perspective de développement pour le futur.

Au cours de cette thèse, nous avons donc développé une méthode mixte basée sur la mesure des descendants émetteurs α filtrés. Afin de pouvoir prendre en compte de façon unifiée l'intégralité des phénomènes listés précédemment et de pouvoir tracer la propagation des incertitudes, nous avons conçu

cette méthode dans le cadre d'un problème inverse. Un problème inverse désigne un problème dans lequel on cherche à déterminer des grandeurs inaccessibles par mesure directe à partir de l'observation d'un phénomène qui dépend exclusivement de ces grandeurs. Dans notre cas, les grandeurs en question sont les activités volumiques dans l'air prélevé. Le phénomène que nous pouvons observer est la désintégration des descendants du radon dans le filtre de prélèvement. Déterminer les activités volumiques dans l'air à partir des données collectées dans l'instrument RAVIOLI revient donc à résoudre un problème inverse.

L'intérêt principal de cette approche est de pouvoir déterminer directement la grandeur recherchée à partir des données brutes, sans avoir à traiter séparément chacun des phénomènes intervenant dans le processus de mesure. En effet, se placer dans le cadre d'un problème inverse implique d'abord de formuler une relation déductive directe entre les grandeurs recherchées et les données brutes observées. Cette formulation, souvent appelée problème direct par opposition au problème inverse, contient toute l'information nécessaire sur l'ensemble des phénomènes à l'œuvre dans le processus de mesure. La force des méthodes de résolution des problèmes inverses est qu'elles nécessitent uniquement la connaissance du problème direct et des données observées pour aboutir à un résultat : il n'est donc plus nécessaire de décomposer toutes les étapes du processus de mesure et celles-ci sont effectuées simultanément. Le second grand intérêt associé aux problèmes inverses est la possibilité de propager les différentes sources d'incertitude vers le résultat final d'une façon cohérente et non redondante, ce qui est difficile faisable dans le cadre d'une approche décomposée où un même paramètre incertain peut intervenir dans le traitement de différentes étapes du processus de mesure.

Dans un premier temps, nous présentons le protocole de prélèvement et d'acquisition que nous avons suivi sur le terrain. Dans un second temps, nous introduisons les équations physiques et le formalisme mathématique que nous avons utilisés afin de relier les activités volumiques des descendants aux données brutes fournies par l'instrument. Le cadre ainsi proposé est très comparable aux ceux proposés par Kerr (1975) ou Cliff (1978) : il s'agit d'une représentation matricielle tirant profit du fait que les équations de décroissance en chaine sont linéaires par rapport aux activités. Une telle formulation permet de simplifier grandement l'écriture du problème direct et de faciliter son implémentation dans un code numérique. La nouveauté du cadre que nous présentons ici est de présenter une formulation encore plus générale pouvant être adaptée à de nombreuses configurations de mesure des descendants du radon : méthodes spectrométriques, temporelles ou mixtes, avec une ou plusieurs fenêtres spectrales d'intérêt. Dans tous les cas, le formalisme matriciel permet de représenter le problème direct comme un simple problème linéaire, ce qui facilite grandement la résolution du problème inverse.

Dans un troisième temps, nous nous intéressons au problème inverse, c'est-à-dire à la détermination des activités des descendants à partir des données brutes fournies par l'instrument. L'enjeu principal de ce problème inverse ne réside pas dans sa résolution mathématique, puisqu'il s'agit d'un problème linéaire dont la théorie est très bien connue (e.g. Tarantola 2005), mais principalement dans la représentation des sources d'incertitudes. Pour ce faire, nous proposons un formalisme permettant de prendre en compte les incertitudes aléatoires et systématiques, en nous inspirant de méthodes notamment issues de la géophysique. Dans le cas des incertitudes aléatoires, nous proposons deux approches basées soit sur une hypothèse a priori quant à la covariance des données instrumentales, soit une détermination a posteriori

à partir des résidus de l'inversion.

Enfin, nous nous attachons à montrer comment la méthode du problème inverse que nous avons introduite a été déclinée pour la mesure des descendants du radon au cours de ce travail de thèse. Pour ce faire, nous détaillons le traitement des données en nous appuyant sur le cas d'un échantillon réel.

6.2 Protocole de prélèvement et d'acquisition sur le terrain

Nous décrivons dans cette section le protocole de prélèvement et d'acquisition que nous avons suivi sur le terrain. Dans le chapitre 5, nous avons mené une étude comparative de plusieurs filtres qui nous a permis de sélectionner des membranes en PTFE de porosité 1 µm comme étant le support le plus adapté pour prélever les aérosols volcaniques dans les panaches de gaz. Ceci étant, le type de filtre utilisé n'est pas le seul paramètre influençant la qualité du prélèvement : la durée du prélèvement et le débit d'aspiration sont également des caractéristiques qu'il convient d'optimiser. Après avoir présenté comment ces paramètres sont fixés, nous présentons le protocole de mesure, c'est-à-dire le nombre d'acquisitions effectuées avec RAVIOLI, ainsi que leur durée et le moment auquel elles sont faites.

6.2.1 Débit d'aspiration et ligne de prélèvement

Le débit d'aspiration est un paramètre crucial du prélèvement. Il conditionne directement la quantité de radioactivité qui sera concentrée sur le filtre et donc la précision statistique de la mesure finale. Son rôle est d'autant plus important dans le cas de la mesure des descendants de vie courte du radon, pour laquelle il est problématique d'augmenter la durée de prélèvement (cet aspect est détaillé dans la sous-section suivante). Le débit d'aspiration est principalement contraint par le type d'aspirateur utilisé et par le type de filtre. Outre le filtre et l'aspirateur la ligne de prélèvement est simplement constituée de tuyaux et d'un débitmètre mais ces éléments influent peu sur le débit d'aspiration. Un exemple de ligne de prélèvement mise en place au sommet de l'Etna est donné en figure 6.1.

Deux principaux types d'aspirateurs ont été utilisés au cours de cette thèse. Le premier est le type d'aspirateur classiquement utilisé pour les études de la radioactivité des panaches volcaniques au cours des dernières années (Allard *et al.* 2016; Gauthier *et al.* 2016). Il s'agit d'un aspirateur de voiture générant typiquement au sommet de l'Etna un débit d'aspiration de 2.5 $m^3\ h^{-1}$ avec des membranes en PTFE et de l'ordre de 5 $m^3\ h^{-1}$ avec des filtres à fibres (acétate de cellulose ou fibre de verre). Cet aspirateur est alimenté en 12 V. Afin d'augmenter le débit d'aspiration, nous avons cherché une technologie plus puissante qui remplirait également le cahier des charges associé au travail en environnement volcanique difficile : faible poids, consommation compatible avec une alimentation électrique portable et robustesse. Après différents essais, nous avons retenu un concept basé sur l'utilisation d'aspirateurs commercialement destinés à la ventilation domestique. L'alimentation s'effectue en 24 V à partir d'une batterie Li-ION de 48 V associée à un convertisseur DC-DC. Nous sommes ainsi parvenus à hisser le débit de prélèvement jusqu'à 6-7 $m^3\ h^{-1}$ pour des membranes en PTFE de porosité 1 µm, ce qui constitue une amélioration significative par rapport aux standards précédents.

Le suivi du débit au cours du prélèvement est également un élément important car le débit d'aspiration est susceptible de se dégrader au cours du prélèvement si un colmatage du filtre se produit ou si une

Figure 6.1 – Ligne utilisée pour le prélèvement de panache volcanique en vue de la mesure des descendants du radon.

panne survient (défaillance de la batterie par exemple). Dans les lignes de prélèvement que nous avons utilisées, le contrôle du débit est assuré par un débitmètre à flotteur plastique. Cette technologie présente l'avantage de ne pas avoir besoin d'une alimentation électrique et d'être très peu sensible à l'acidité du panache. Les valeurs sont régulièrement lues sur l'échelle de mesure et consignées au fur et à mesure du prélèvement. Une correction est également appliquée pour tenir compte des différences de pression et température entre l'utilisation et l'étalonnage. Au sommet de l'Etna, où la pression atmosphérique est d'environ 700 hPa, la masse volumique de l'air est plus faible qu'au niveau de la mer, en conséquence de quoi la valeur lue sur le débitmètre ne représente que 80 % du débit réel [a].

Le suivi du débit s'est avéré particulièrement utile car dans certains cas nous avons observés des chutes significatives et rapide du débit d'aspiration, pouvant atteindre 30 % de la valeur initiale en 30 min. La cause de ces variations n'a pas été élucidée et en l'état deux hypothèses principales peuvent être avancées :

- défaillance de la batterie.
- colmatage partiel des membranes en PTFE du fait de la forte charge en aérosols du panache (gouttelettes d'eau liées à la condensation de la vapeur d'eau, autres aérosols et cendres).

6.2.2 Durée de prélèvement

La durée de prélèvement est également un paramètre de grande importance. A première vue, on pourrait être tenté d'accroître la durée de prélèvement afin de compenser la perte de débit lié à l'utilisation de membranes PTFE. Cependant, un tel raisonnement ne tient pas compte de deux effets majeurs. En

a. Le débit réel au sommet de l'Etna est quant à lui inférieur au débit fourni au niveau de la mer, mais cela résulte principalement de la pompe.

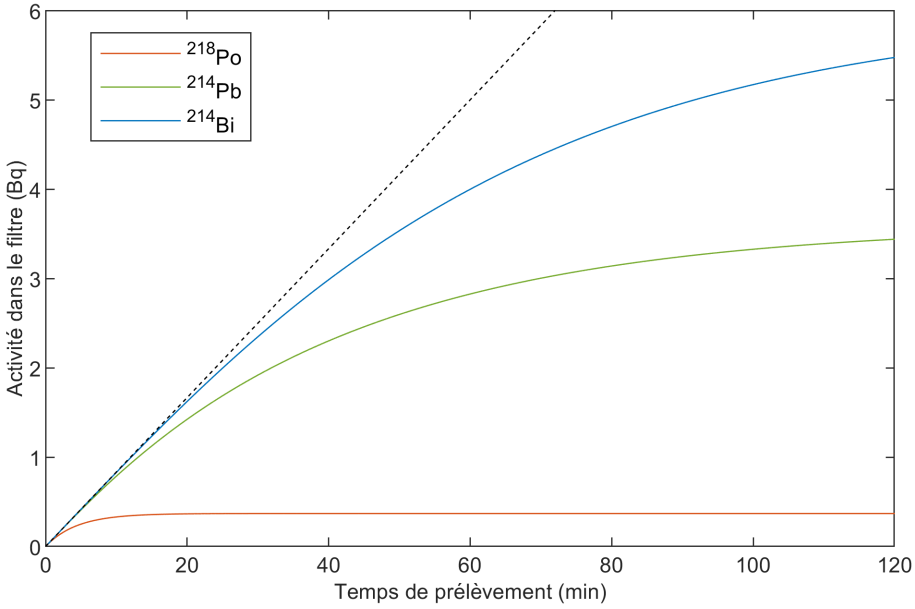


Figure 6.2 – Exemple d'évolution temporelle des activités de ^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi dans un filtre au cours d'une phase de filtration. L'air prélevé est ici considéré à l'équilibre radioactif. Les valeurs d'activité ont été calculées à partir des équations 6.12 et 6.18, en considérant des activités volumiques de 1 Bq m^{-3} ainsi qu'un débit d'aspiration de 5 m^3 h^{-1} et une efficacité de collecte égale à 100 %. La droite en pointillé représente l'évolution linéaire que suivraient les activités si les demi-vies correspondantes étaient largement supérieures à la durée du prélèvement.

premier lieu, outre la dangerosité potentiellement liée à un séjour prolongé sur la lèvre d'un cratère actif, un prélèvement de longue durée est susceptible d'introduire un biais de représentativité de l'échantillon si l'activité volumique des descendants du radon dans le panache varie en cours de prélèvement. Un tel phénomène peut survenir pour des causes externes, principalement météorologiques (e.g., bascule de vent laissant la station de prélèvement hors panache, variation de l'intensité du vent affectant le taux de dilution du gaz magmatique dans l'air), ou internes, liées à des fluctuations de la source volcanique (Pering *et al.* 2019). Deuxièmement, et de manière plus importante, un fractionnement se créé entre les descendants du radon lors de la phase de filtration du fait de leurs demi-vies différentes. En particulier, du fait de sa très brève période de 3.07 min, le ^{218}Po atteint sa valeur limite en quelques minutes (la décroissance rapide des atomes fixés sur le filtre compensant l'accumulation tout au long du prélèvement) alors que les activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi continuent à croître plus longtemps jusqu'à atteindre une valeur plateau au bout de quelques heures. Ce phénomène est illustré par la figure 6.2 qui représente les activités de ^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi dans un filtre en fonction de la durée de prélèvement, et ce pour un air prélevé à l'équilibre radioactif. Alors que les activités sont égales dans l'air, un important déséquilibre se crée en quelques minutes à la faveur des descendants de vie plus longue. La conséquence de ce fractionnement est que le signal de ^{218}Po mesuré ensuite sur le filtre peut être complètement masqué par le signal de ^{214}Po, à l'équilibre avec ^{214}Bi. En effet, les particules α émises par ^{218}Po ont une énergie plus faible

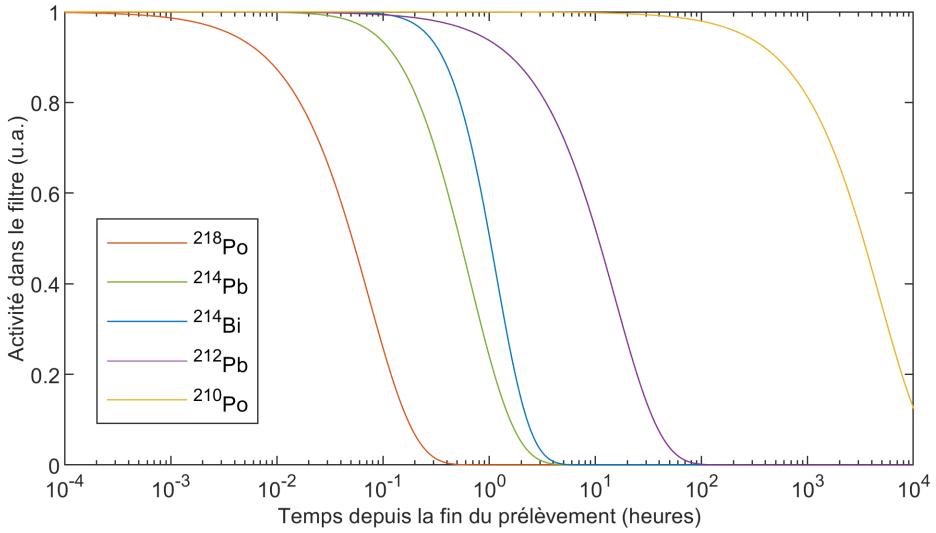


Figure 6.3 – Cinétique de décroissance des différents radio-isotopes cibles de l'instrument RAVIOLI. ^{214}Pb, ^{214}Bi et ^{212}Pb ne sont pas mesurés directement mais via l'émission α de ^{214}Po (pour ^{214}Pb et ^{214}Bi) ou via l'émission α de ^{212}Po, ces deux radionucléides présentant des demi-vies négligeables devant celles de leurs précurseurs. Toutes les activités initiales sont normalisées à 1.

que celles émises par ^{214}Po et il est alors difficile de distinguer le pic de ^{218}Po de la queue du pic de ^{214}Po. Le même problème caractérise l'approche temporelle : la décroissance rapide de la population de ^{218}Po peut être bruitée par les fluctuations aléatoires de la désintégration de ^{214}Po, beaucoup plus importante. Ces différentes problématiques sont abordées par la suite lors de la présentation de l'analyse des données. On se contente ici de souligner qu'afin de sauvegarder l'information liée au ^{218}Po, la durée de prélèvement doit être réduite autant que possible.

6.2.3 Acquisitions avec l'instrument RAVIOLI

Une fois le prélèvement effectué, le filtre est analysé à plusieurs reprises dans l'instrument RAVIOLI. Ces différentes acquisitions ont pour but de tirer le meilleur parti de l'information contenue dans le filtre et de déterminer les activités dans le panache des radionucléides suivants : ^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi (à l'équilibre avec ^{214}Po), ^{210}Po et ^{212}Pb (à l'équilibre avec ^{212}Bi et ^{212}Po). La figure 6.3 représente l'évolution au cours du temps des activités de ces cinq isotopes pour une activité initiale égale. Afin de mesurer les descendants de vie courte de ^{222}Rn (^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi), une acquisition dans les premières minutes suivant le prélèvement est nécessaire. Cette première acquisition peut durer jusqu'à deux ou trois heures, durée au delà laquelle l'immense majorité des descendants de vie courte a disparu du filtre. Une seconde acquisition peut ensuite être effectuée quelques dizaines d'heures après le prélèvement afin de mesurer l'activité de ^{212}Pb, sans interférence des descendants de vie courte de ^{222}Rn. Enfin, une dernière acquisition est généralement réalisée plus de 4 jours après la fin du prélèvement de façon à mesurer l'activité de ^{210}Po sans aucune interférence.

C'est le protocole que nous avons généralement suivi le terrain. La deuxième et la troisième ac-

quisitions peuvent être faites loin du cratère, voire au laboratoire, et elles ne sont donc pas les plus contraignantes. La première acquisition doit quant à elle être menée le plus rapidement possible afin de mesurer ^{218}Po. Les délais classiquement atteignables sur le terrain se situent entre 1 min et 10 min en fonction de la distance séparant le poste de prélèvement du poste de mesure. Dans le cas où les deux postes sont pratiquement contigus, le délai de 1 min correspond au temps nécessaire pour positionner le filtre dans RAVIOLI et démarrer l'acquisition. Lorsque le délai est de 10 min, les chances de mesurer précisément ^{218}Po sont souvent extrêmement réduites.

6.3 Description mathématique du processus de mesure

Dans cette section nous décrivons le problème direct associé à la mesure des descendants du radon dans les panaches. Le problème direct désigne le cadre théorique permettant de calculer les données que fournirait l'instrument de mesure (RAVIOLI dans le cas présent) pour des valeurs données des activités volumiques des descendants du radon dans l'air. Le problème direct représente donc l'ensemble de nos connaissances sur les processus se produisant au cours de la mesure. Afin d'expliciter le problème direct, il s'agit d'abord de poser et de résoudre les équations régissant l'évolution des activités piégées dans le filtre de prélèvement au cours du temps. Pour ce faire, nous montrons qu'un formalisme matriciel est particulièrement adapté car il présente l'avantage d'être beaucoup plus compact et donc plus aisé à manier qu'un formalisme développé. Puis, dans un second temps, nous introduisons la relation entre les activités des descendants au cours de l'acquisition et les données instrumentales.

6.3.1 Équations décrivant la phase d'accumulation dans le filtre

Avant d'écrire les équations décrivant l'évolution des activités des descendants du radon dans le filtre de prélèvement, il est nécessaire d'introduire plusieurs notations :

- $C_k^{Rn}(t)$ pour les concentrations de descendants de ^{222}Rn dans l'air, avec k précisant la position dans la chaine de décroissance ($k = 0$ pour le radon).
- $C_k^{Th}(t)$ pour les concentrations de descendants de ^{220}Rn (même convention).
- $A_k^{Rn}(t)$ et $A_k^{Th}(t)$ pour les activités des descendants dans le filtre au cours du temps de filtration.
- $\phi(t)$ pour le débit d'aspiration.
- $\epsilon(t)$ pour l'efficacité de filtration.
- λ_k pour la constante de radioactivité du radionucléide en position k dans la chaine de désintégration.

Lors de la phase de prélèvement sur filtre, les activités des descendants du radon sont régies par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial A_k^{Rn}(t)}{\partial t} = \lambda_k A_{k-1}^{Rn}(t) - \lambda_k A_k^{Rn}(t) + \phi(t)\epsilon(t)C_k^{Rn}(t) \tag{6.1}$$

Dans le membre de droite, le premier terme correspond à la production liée à la désintégration dans le filtre de l'isotope précurseur, le second terme à la disparition liée à la désintégration de l'isotope considéré et le troisième terme à l'apport dû au flux de nouveaux isotopes dans le filtre. Dans un premier temps,

nous considérons que le débit d'aspiration, l'efficacité de filtration et les concentrations de descendants dans l'air ne varient pas au cours du prélèvement, de façon à ce que le second membre associé à l'équation différentielle 6.1 soit constant. Cette condition garantit en effet une résolution analytique directe comme nous le détaillons par la suite (voir la sous-section 6.3.3). Lorsque cette hypothèse n'est plus valable le problème s'en trouve complexifié mais il demeure possible de résoudre l'équation différentielle en adoptant différentes approches qui sont décrites dans la sous-section 6.3.4.

En écrivant l'équation 6.1 pour tous les descendants du radon, on obtient alors l'équation matricielle suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} A_1^{Rn} \\ \vdots \\ A_{k-1}^{Rn} \\ A_k^{Rn} \\ \vdots \\ A_n^{Rn} \end{pmatrix}(t) = \begin{pmatrix} -\lambda_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \ddots & \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{k-1} & -\lambda_{k-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_k & -\lambda_k & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_n & -\lambda_n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A_1^{Rn} \\ \vdots \\ A_{k-1}^{Rn} \\ A_k^{Rn} \\ \vdots \\ A_n^{Rn} \end{pmatrix}(t) + \phi\epsilon\begin{pmatrix} C_1^{Rn} \\ \vdots \\ C_{k-1}^{Rn} \\ C_k^{Rn} \\ \vdots \\ C_n^{Rn} \end{pmatrix} \tag{6.2}$$

à laquelle on adjoint la condition initiale liée à l'absence de radioactivité dans le filtre avant le début du prélèvement :

$$\begin{pmatrix} A_1^{Rn} \\ \vdots \\ A_k^{Rn} \\ \vdots \\ A_n^{Rn} \end{pmatrix}(t=0) = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6.3}$$

En notant $\boldsymbol{A}(t)$, $\boldsymbol{L}$, et $\boldsymbol{C}$ les trois différentes matrices composant l'équation 6.2 de gauche à droite, cette dernière s'écrit de façon beaucoup plus compacte :

$$\frac{\partial \boldsymbol{A}(t)}{\partial t} = \boldsymbol{L}\boldsymbol{A}(t) + \phi\epsilon\boldsymbol{C} \tag{6.4}$$

Dans le cas des descendants du radon (^{222}Rn), $\boldsymbol{L}$ s'écrit :

$$\boldsymbol{L} = \begin{pmatrix} -\lambda_{^{218}\mathrm{Po}} & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_{^{214}\mathrm{Pb}} & -\lambda_{^{214}\mathrm{Pb}} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{^{214}\mathrm{Bi}} & -\lambda_{^{214}\mathrm{Bi}} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{^{214}\mathrm{Po}} & -\lambda_{^{214}\mathrm{Po}} \end{pmatrix} \tag{6.5}$$

et dans le cas des descendants du thoron (^{220}Rn), $\boldsymbol{L}$ s'écrit :

$$\boldsymbol{L} = \begin{pmatrix} -\lambda_{^{216}\mathrm{Po}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_{^{212}\mathrm{Pb}} & -\lambda_{^{212}\mathrm{Pb}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{^{212}\mathrm{Bi}} & -\lambda_{^{212}\mathrm{Bi}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k^{\beta}_{^{212}\mathrm{Bi}}\lambda_{^{212}\mathrm{Po}} & -\lambda_{^{214}\mathrm{Po}} & 0 \\ 0 & 0 & k^{\alpha}_{^{212}\mathrm{Bi}}\lambda_{^{208}\mathrm{Tl}} & 0 & -\lambda_{^{208}\mathrm{Tl}} \end{pmatrix} \tag{6.6}$$

où $k^{\beta}_{^{212}\mathrm{Bi}}$ et $k^{\alpha}_{^{212}\mathrm{Bi}}$ désignent les coefficients de branchement des modes de désintégrations du ^{212}Bi.

6.3.2 Équations décrivant la phase de décroissance en chaine

Les équations décrivant la phase de décroissance, c'est-à-dire la phase pendant laquelle les activités dans le filtre évoluent sans apport extérieur et seulement par décroissance de la chaine de désintégration, sont similaires à celles décrivant la phase de filtration à l'exception du second membre de l'équation 6.4, $\phi \epsilon \mathbf{C}$, qui est absent. Dans sa formulation compacte, le système d'équations décrivant la phase de filtration s'écrit donc :

$$\frac{\partial \boldsymbol{A}(t)}{\partial t} = \boldsymbol{L}\boldsymbol{A}(t) \tag{6.7}$$

Ce système est le système homogène correspondant au système 6.4.

6.3.3 Résolution analytique

La résolution des systèmes d'équations 6.4 et 6.7 est possible analytiquement car il s'agit de systèmes d'équations différentielles linéaires, du premier ordre, avec second membre constant (6.4) ou sans second membre (6.7).

6.3.3.1 Système décrivant la décroissance en chaine

Une manière algébrique de résoudre un système proche du système 6.7 a été proposée par Moral & Pacheco (2003). Ces auteurs ont présenté une solution matricielle des équations de décroissance radioactive d'une chaine de désintégration, en utilisant comme inconnues les nombres de noyaux et non pas les activités. Moyennant plusieurs modifications des matrices impliquées dans la solution de Moral & Pacheco (2003), il est possible d'obtenir une solution matricielle du système 6.7. La solution générale du système est décrite par l'ensemble des combinaisons linéaires des colonnes de la matrice $\boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)$, soit :

$$\boldsymbol{A}(t) = \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)\boldsymbol{\alpha} \tag{6.8}$$

où $\boldsymbol{V}$ est une matrice constante, $\boldsymbol{\alpha} \in \mathbb{R}^4$ et

$$\boldsymbol{\Lambda}(t) = \begin{pmatrix} e^{-\lambda_1 t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\lambda_2 t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\lambda_3 t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-\lambda_4 t} \end{pmatrix} \tag{6.9}$$

En notant les conditions initiales $\boldsymbol{A}(t=0) = \boldsymbol{A}_0$, la solution $\boldsymbol{A}(t)$ s'écrit alors :

$$\boldsymbol{A}(t) = \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{A}_0 \tag{6.10}$$

Les expressions de $\boldsymbol{V}$ et de son inverse $\boldsymbol{V}^{-1}$ sont données en annexe C (équations C.1 et C.2). Afin de simplifier les notations, nous introduisons une matrice $\boldsymbol{D}(t)$ (pour décroissance) telle que :

$$\boxed{\boldsymbol{D}(t) = \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)\boldsymbol{V}^{-1}} \tag{6.11}$$

de façon à pouvoir écrire de façon compacte la solution du système 6.7 :

$$\boxed{\boldsymbol{A}(t) = \boldsymbol{D}(t)\boldsymbol{A}_0} \tag{6.12}$$

Pour connaître la valeur de $\boldsymbol{D}(t)$ à différents temps t, il suffit uniquement de calculer $\boldsymbol{\Lambda}(t)$ (la matrice $\boldsymbol{V}$ demeurant constante). L'avantage de ce formalisme est qu'il est beaucoup plus simple et rapide à implémenter dans un code numérique que le formalisme développé classique (donné par exemple par Bateman 1908, voir l'équation 1.23).

6.3.3.2 Système décrivant l'accumulation dans le filtre

Le système décrivant la phase de filtration (système 6.4) peut être vu comme un système d'équations différentielles (avec second membre constant) dont le système homogène associé est le système 6.7. Par conséquent, la solution générale du système 6.4 peut être obtenue en sommant la solution générale du système homogène 6.7 et une solution particulière du système 6.4. En observant que $\boldsymbol{A}(t) = -\phi\epsilon\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{C}$ est une solution particulière du système 6.4 et étant donné la solution générale du système homogène 6.7, la solution du système 6.4 peut être formulée de la façon suivante :

$$\boldsymbol{A}(t) = -\phi\epsilon\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{C} + \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)\boldsymbol{\alpha} \tag{6.13}$$

En exploitant la condition initiale $\boldsymbol{A}(t = 0) = \boldsymbol{0}$ (le filtre ne contient pas de radioactivité au début du prélèvement), nous pouvons contraindre la valeur de $\boldsymbol{\alpha}$:

$$\boldsymbol{\alpha} = \phi\epsilon\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{C} \tag{6.14}$$

et nous obtenons enfin la solution du système 6.4 avec la bonne condition initiale :

$$\boldsymbol{A}(t) = -\phi\epsilon(\boldsymbol{I} - \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)\boldsymbol{V}^{-1})\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{C} \tag{6.15}$$

où $\boldsymbol{I}$ désigne la matrice identité. Cette expression peut être évaluée en utilisant les expressions de $\boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{\Lambda}(t)$ et $\boldsymbol{V}^{-1}$ données précédemment et en inversant $\boldsymbol{L}$:

$$\boldsymbol{L}^{-1} = \boldsymbol{V}\begin{pmatrix} -1/\lambda_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/\lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/\lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/\lambda_4 \end{pmatrix}\boldsymbol{V}^{-1} \tag{6.16}$$

Toujours afin de ne pas encombrer les notations avec les formules explicites des matrices, nous introduisons la matrice $\boldsymbol{F}(t)$ (pour filtration) telle que :

$$\boxed{\boldsymbol{F}(t) = -\phi\epsilon(\boldsymbol{I} - \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)\boldsymbol{V}^{-1})\boldsymbol{L}^{-1}} \tag{6.17}$$

de façon à pouvoir écrire la solution du système 6.4 :

$$\boxed{\boldsymbol{A}(t) = \boldsymbol{F}(t)\boldsymbol{C}} \tag{6.18}$$

L'équation 6.18 démontre que la relation entre les activités accumulées sur le filtre à l'issue du prélèvement et les concentrations dans l'air est linéaire. Autrement dit, les concentrations dans l'air peuvent être simplement déduites des activités accumulées en inversant la matrice $\boldsymbol{F}(t)$. Cette conclusion n'est bien sûr valable que dans le cas où les concentrations dans l'air, ainsi que le débit d'aspiration et l'efficacité de filtration, sont stationnaires au cours du prélèvement.

6.3.4 Non stationnarité du flux de radioactivité

Lorsque les paramètres du prélèvement ou les concentrations dans l'air varient au cours de la phase de filtration, le flux de radioactivité dans le filtre ($\phi\epsilon\boldsymbol{C}$) n'est plus stationnaire et la solution détaillée précédemment n'est plus valable. Il convient alors de se doter d'outils alternatifs permettant de résoudre le système d'équations 6.4 modifié :

$$\frac{\partial \boldsymbol{A}(t)}{\partial t} = \boldsymbol{L}\boldsymbol{A}(t) + \phi(t)\epsilon(t)\boldsymbol{C}(t) \tag{6.19}$$

Avant d'entrer dans les détails, il est important de préciser dans quelles conditions une non-stationnarité du flux de radioactivité dans le filtre est susceptible d'être observée. Comme détaillé précédemment, une défaillance de l'alimentation en énergie et/ou un colmatage du filtre peuvent conduire à une diminution du débit de prélèvement. En ce qui concerne l'efficacité ϵ, des variations sont aussi susceptibles de se produire suite à un colmatage du filtre ou en réponse à une variation de la distribution en taille des aérosols (l'efficacité de filtration est étudiée avec plus de détails dans la section 5.2). Par ailleurs, l'efficacité est également influencée par la vitesse de filtration et donc par le débit de prélèvement. Enfin, les concentrations $\boldsymbol{C}$ des descendants du radon dans l'air (intérieur comme extérieur) sont connues pour être éminemment variables, y compris à l'échelle infra-journalière (e.g. Porstendorfer *et al.* 1994). De plus, dans le contexte d'un prélèvement de panache, une variabilité temporelle haute fréquence (avec des périodes de l'ordre de la seconde à plusieurs heures) liée à la cyclicité de certains processus de dégazage (Pering *et al.* 2019) est susceptible de se superposer à la variabilité d'origine atmosphérique. Par conséquent, de nombreux mécanismes sont potentiellement à l'œuvre pour faire varier ϕ, ϵ et $\boldsymbol{C}$ au cours du prélèvement. Il en résulte que la forme des fonctions $\phi(t)$, $\epsilon(t)$ et $\boldsymbol{C}(t)$ est a priori complexe.

En vue d'une résolution du problème, on distingue deux principales situations :

1) les concentrations dans l'air sont stationnaires et seuls les paramètres du prélèvement (débit d'aspiration et efficacité de filtration) varient. Dans ce cas, nous montrons qu'il est encore possible d'obtenir une relation linéaire entre les activités accumulées sur le filtre et les concentrations dans l'air, moyennant une discrétisation des fonctions $\phi(t)$ et $\epsilon(t)$.
2) les concentrations dans l'air varient au cours du prélèvement, et les paramètres du prélèvement sont soit stationnaires soit variables. Dans cette situation, il n'est généralement pas possible d'obtenir une solution linéaire du système 6.19 pour une forme quelconque de la fonction $\boldsymbol{C}(t)$. Une méthode consiste alors à résoudre numériquement le système.

Considérons d'abord le cas 1) où seuls les facteurs $\phi(t)$ et $\epsilon(t)$ varient au cours du temps. Les fonctions $\phi(t)$ et $\epsilon(t)$ peuvent être discrétisées en N intervalles de temps de telle sorte que :

$$\phi(t_{n-1} < t < t_n) = \phi_n \text{ avec } 1 \leq n \leq N \tag{6.20}$$

$$\epsilon(t_{n-1} < t < t_n) = \epsilon_n \text{ avec } 1 \leq n \leq N \tag{6.21}$$

avec $t_0 = 0$ correspondant au début et t_N à la fin du prélèvement. Le système 6.4, précédemment résolu, est donc valable sur chacun de ces intervalles de temps et seules les conditions initiales varient. On a par exemple pour un intervalle $[t_{n-1}, t_n]$:

$$\boldsymbol{A}_n(t_{n-1} < t < t_n) = -\phi_n\epsilon_n\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{C} + \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)\boldsymbol{\alpha}_n \tag{6.22}$$

en reprenant les notations introduites dans la sous-section précédente. En exploitant la continuité des activités dans le filtre ($\boldsymbol{A}_n(t_{n-1}) = \boldsymbol{A}_{n-1}(t_{n-1})$), on peut alors démontrer par récurrence que les activités $\boldsymbol{A}_n(t)$ au cours de chaque intervalle sont liées aux concentrations $\boldsymbol{C}$ par une relation linéaire du type :

$$\boldsymbol{A}_n(t_{n-1} < t < t_n) = \boldsymbol{F}_n(t)\boldsymbol{C} \tag{6.23}$$

Ce faisant, on établit la relation de récurrence suivante :

$$\boxed{\boldsymbol{F}_n(t) = \boldsymbol{F}_{n-1}(t) + (\phi_n - \phi_{n-1})(-\boldsymbol{I} + \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)\boldsymbol{\Lambda}^{-1}(t_{n-1})\boldsymbol{V}^{-1})\boldsymbol{L}^{-1}} \tag{6.24}$$

On peut donc déterminer itérativement la matrice $\boldsymbol{F}_N$ qui permet de relier les activités accumulées sur le filtre à la fin du prélèvement et les concentrations dans l'air et on a finalement :

$$\boxed{\boldsymbol{A}(t_N) = \boldsymbol{F}_N(t_N)\boldsymbol{C}} \tag{6.25}$$

Considérons maintenant le cas 2) où les concentrations dans l'air sont également variables. L'approche que nous venons de présenter peut être aussi appliquée en discrétisant la fonction $\boldsymbol{C}(t)$ sur les N intervalles de temps. La principale différence avec le cas précédent est qu'il n'est plus possible d'établir une relation linéaire entre les activités accumulées et les concentrations dans l'air dans la mesure où ces dernières varient. En revanche, il est toujours possible de calculer itérativement les activités accumulées sur le filtre à l'aide de la solution générale 6.13 :

$$\boldsymbol{A}_n(t_{n-1} < t < t_n) = -\phi_n\epsilon_n\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{C} + \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Lambda}(t)\boldsymbol{\alpha}_n \tag{6.26}$$

où $\boldsymbol{\alpha}_n$ est donné par la relation de récurrence suivante :

$$\boldsymbol{\alpha}_n = \boldsymbol{\alpha}_{n-1} + \boldsymbol{\Lambda}^{-1}(t_{n-1})\boldsymbol{V}^{-1}(\phi_n\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{C}_n - \phi_{n-1}\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{C}_{n-1}) \tag{6.27}$$

6.3.5 Transformation des activités sur filtre en données instrumentales

Dans cette sous-section, nous introduisons le formalisme que nous avons utilisé pour décrire la réponse instrumentale à partir des activités des descendants du radon présents dans le filtre au cours de l'acquisition. Nous avons cherché à produire un formalisme suffisamment général qui puisse s'adapter aux différentes approches traditionnellement utilisées pour la mesure des descendants du radon dans l'air (méthodes spectrométriques, temporelles ou mixtes). En particulier, nous avons conçu ce formalisme de façon à ce qu'il puisse être utilisé dans le cadre des méthodes mixtes impliquant plusieurs fenêtres spectrales et plusieurs intervalles de temps. D'une façon assez commune à toutes ces méthodes, les données instrumentales se résument à des nombres de coups calculés sur divers intervalles de temps et/ou diverses fenêtres spectrales (ou canaux spectraux). Ces données instrumentales peuvent être aisément obtenues à partir des listes de détection fournies par l'instrument RAVIOLI. Dans la perspective d'une représentation matricielle, il est avantageux de représenter les données instrumentales par un vecteur $\boldsymbol{d}$ de dimension $n_j n_k \times 1$ avec n_j le nombre d'intervalles de temps considérés et n_k le nombre de canaux. Le vecteur $\boldsymbol{d}$ peut-être organisé par convention de la façon suivante : les premiers n_j éléments correspondent aux nombres de coups dans le premier canal pour chaque intervalle de temps, les n_j éléments suivants correspondent aux nombres de coups dans le second canal pour chaque intervalle de temps et ainsi de suite jusqu'au canal n_k.

Afin de lier les données instrumentales $\boldsymbol{d}$ aux activités $\boldsymbol{A}_0$ présentes dans le filtre à la fin de la phase de filtration, il faut prendre en compte le nombre d'évènements de désintégration par intervalle de temps ainsi que le rendement de détection propre à chaque canal pour chacun des radio-isotopes considérés. Le nombre d'évènements de désintégration se produisant par intervalle de temps peut être déterminé pour chaque radio-isotope impliqué en intégrant son activité dans le temps. Ainsi, le nombre $\tilde{n}_{i,j}$ de désintégrations du i$^{\text{ième}}$ radio-isotope de la chaine de décroissance au cours du j$^{\text{ième}}$ intervalle de temps de comptage $[t_j^a, t_j^b]$ s'exprime de la façon suivante :

$$\tilde{n}_{i,j} = \int_{t_j^a}^{t_j^b} -\mathrm{d}N_i(t) = \int_{t_j^a}^{t_j^b} A_i(t)\mathrm{d}t \tag{6.28}$$

avec $\mathrm{d}N_i(t)$ la variation infinitésimale du nombre de radio-isotopes i à l'instant t et $A_i(t)$ l'activité correspondante. Le nombre de coups dans le canal k au cours de l'intervalle de temps j s'écrit alors :

$$s_{j,k} = \sum_i r_{i,j,k}\tilde{n}_{i,j} \tag{6.29}$$

où $r_{i,j,k}$ désigne le rendement de détection du radio-isotope i dans le canal k pendant l'intervalle de temps j (la présence de l'indice j permet de prendre en compte une éventuelle variation du rendement de détection au cours de l'acquisition). De façon matricielle, cette relation s'exprime de la façon suivante :

$$s_{j,k} = \boldsymbol{R}_{j,k}\tilde{\boldsymbol{n}}_j \tag{6.30}$$

avec

$$\boldsymbol{R}_{j,k} = \begin{pmatrix} r_{1,j,k} & \cdots & r_{i,j,k} & \cdots & r_{n_i,j,k} \end{pmatrix} \tag{6.31}$$

où n_i est le nombre de radio-isotopes descendants du radon considérés, et avec

$$\tilde{\boldsymbol{n}}_j = \begin{pmatrix} n_{1,j} \\ n_{2,j} \\ n_{3,j} \\ \cdots \\ n_{i,j} \end{pmatrix} \tag{6.32}$$

Afin de simplifier les notations, nous nous plaçons dans le cas où $n_i = 4$ ce qui sera le cas plus fréquent dans la suite de l'étude puisque les descendants de vie courte de ^{222}Rn sont au nombre de quatre. Par ailleurs, $\tilde{\boldsymbol{n}}_j$ peut être exprimée matriciellement à partir de la solution $\boldsymbol{A}(t)$ du système 6.7 par intégration. En effet, grâce à la linéarité de l'intégration, cette intégrale peut être calculée de la façon suivante :

$$\tilde{\boldsymbol{n}}_j = \int_{t_j^a}^{t_j^b} \boldsymbol{A}(t)\mathrm{d}t = \boldsymbol{V}\left(\int_{t_j^a}^{t_j^b} \boldsymbol{\Lambda}(t)\mathrm{d}t\right)\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{A}_0 \tag{6.33}$$

avec

$$\int_{t_j^a}^{t_j^b} \boldsymbol{A}(t)dt = \begin{pmatrix} \int_{t_j^a}^{t_j^b} A_1(t)dt \\ \int_{t_j^a}^{t_j^b} A_2(t)dt \\ \int_{t_j^a}^{t_j^b} A_3(t)dt \\ \int_{t_j^a}^{t_j^b} A_4(t)dt \end{pmatrix} \tag{6.34}$$

et

$$\int_{t_j^a}^{t_j^b} \boldsymbol{\Lambda}(t)dt = \begin{pmatrix} \int_{t_j^a}^{t_j^b} e^{-\lambda_1 t}dt & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \int_{t_j^a}^{t_j^b} e^{-\lambda_2 t}dt & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \int_{t_j^a}^{t_j^b} e^{-\lambda_3 t}dt & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \int_{t_j^a}^{t_j^b} e^{-\lambda_4 t}dt \end{pmatrix} \tag{6.35}$$

dont l'expression littérale est donnée en annexe C (équation C.3). On introduit la matrice $\boldsymbol{D}_j^{int}$, toujours pour alléger les notations :

$$\boldsymbol{D}_j^{int} = \boldsymbol{V} \int_{t_j^a}^{t_j^b} \boldsymbol{\Lambda}(t)dt\boldsymbol{V}^{-1} \tag{6.36}$$

On a donc :

$$\tilde{\boldsymbol{n}}_j = \boldsymbol{D}_j^{int}\boldsymbol{A}_0 \tag{6.37}$$

d'où :

$$s_{j,k} = \boldsymbol{R}_{j,k}\boldsymbol{D}_j^{int}\boldsymbol{A}_0 \tag{6.38}$$

Nous avons ainsi obtenu une relation matricielle permettant de relier le nombre de coups dans un canal donné et pour un intervalle de temps donné à l'activité des descendants sur le filtre après le prélèvement. Afin de lier $\boldsymbol{d}$ à $\boldsymbol{A}_0$, ce qui constitue notre objectif final, il suffit donc d'effectuer une sommation sur le nombre de canaux et sur le nombre d'intervalles de temps :

$$\boldsymbol{d} = \left(\sum_{k=1}^{n_k} \sum_{j=1}^{n_j} \boldsymbol{M}_{j,k}\boldsymbol{R}_{j,k}\boldsymbol{D}_j^{int} \right) \boldsymbol{A}_0 \tag{6.39}$$

avec $\boldsymbol{M}_{j,k}$ une matrice $\boldsymbol{M}$ de dimension $n_j n_k \times n_k$ telle que $\boldsymbol{M}(u,v) = 1$ si $(u,v) = (j + (k-1)n_j, k)$ et 0 sinon (u et v désignent les coordonnées des termes de la matrice $\boldsymbol{M}$). Nous introduisons une ultime notation que nous utiliserons par la suite à de nombreuses reprises :

$$\boxed{\boldsymbol{G} = \sum_{k=1}^{n_k} \sum_{j=1}^{n_j} \boldsymbol{M}_{j,k}\boldsymbol{R}_{j,k}\boldsymbol{D}_j^{int}} \tag{6.40}$$

de façon à pouvoir écrire la relation linéaire suivante :

$$\boxed{\boldsymbol{d} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{A}_0} \tag{6.41}$$

6.3.6 Variantes du problème direct

Le formalisme que nous venons de présenter s'avère très général et peut être adapté à différentes situations.

6.3.6.1 Détermination des activités volumiques dans le panache

Il est possible de relier directement les données de comptage aux activités volumiques dans le panache sans passer par l'intermédiaire des activités dans le filtre à la fin du prélèvement $\boldsymbol{A}_0$. Dans ce cas, il suffit

de réécrire $\boldsymbol{G}$ en ajoutant la matrice $\boldsymbol{F}(t_f)$ introduite dans l'équation 6.18 :

$$\boldsymbol{G} = \sum_{k=1}^{n_k} \sum_{j=1}^{n_j} \boldsymbol{M}_{j,k} \boldsymbol{R}_{j,k} \boldsymbol{D}_j^{int} \boldsymbol{F}(t_f) \tag{6.42}$$

où t_f désigne la durée du prélèvement ($\boldsymbol{F}(t_f)$ dépend également du débit d'aspiration ϕ et de l'efficacité de prélèvement ϵ). On a alors :

$$\boldsymbol{d} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{C} \tag{6.43}$$

6.3.6.2 Détermination conjointe des chaines du radon et du thoron

Si les deux chaines de décroissance sont présentes, il convient de se doter d'un formalisme permettant de déterminer les activités des descendants des deux chaines de façon simultanée. Pour ce faire, il suffit de calculer séparément les matrices $\boldsymbol{G}^{Rn}$ et $\boldsymbol{G}^{Th}$ telles que :

$$\boldsymbol{d}^{Rn} = \boldsymbol{G}^{Rn} \boldsymbol{A}_0^{Rn} \tag{6.44}$$

et

$$\boldsymbol{d}^{Th} = \boldsymbol{G}^{Th} \boldsymbol{A}_0^{Th} \tag{6.45}$$

puis de définir $\boldsymbol{G}^{Rn+Th}$ de la façon suivante :

$$\boldsymbol{G}^{Rn+Th} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{I}_{n_j n_k} & \boldsymbol{I}_{n_j n_k} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \boldsymbol{G}^{Rn} & \boldsymbol{0}_{n_j n_k, n_{Rn}} \\ \boldsymbol{0}_{n_j n_k, n_{Th}} & \boldsymbol{G}^{Th} \end{pmatrix} \tag{6.46}$$

où $\boldsymbol{I}_{n_j n_k}$ désigne la matrice identité de taille $n_j n_k$, $\boldsymbol{0}_{x,y}$ une matrice nulle de dimension $x \times y$, et n_{Rn} et n_{Th} sont les longueurs de chaines considérées pour le radon et le thoron (par exemple, 4 et 2). Il est alors aisément vérifiable que :

$$\boldsymbol{d} = \boldsymbol{G}^{Rn+Th} \boldsymbol{A}_0^{Rn+Th} \tag{6.47}$$

avec

$$\boldsymbol{A}_0^{Rn+Th} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{A}_0^{Rn} \\ \boldsymbol{A}_0^{Th} \end{pmatrix} \tag{6.48}$$

Ce formalisme peut bien entendu être aussi adapté pour relier directement les données de comptage aux activités volumiques des descendants des deux chaines dans le panache.

6.4 Résolution du problème inverse linéaire

Dans la section précédente (6.3), nous avons montré que la mesure des descendants du radon sur filtre pouvait être décrite par un problème direct linéaire prenant la forme d'une matrice. Outre le caractère compact de cette description, l'intérêt principal d'une telle formulation réside dans la possibilité de résoudre simplement le problème inverse associé à la mesure. En d'autres termes, il est possible de déterminer d'une façon directe les activités volumiques des descendants du radon à partir des données instrumentales et de la description du problème direct (c'est-à-dire la matrice $\boldsymbol{G}$ introduite dans la section 6.3). En effet, le problème direct décrivant la mesure étant linéaire, la détermination du résultat

de mesure se ramène simplement à la résolution d'un problème inverse linéaire, ce qui revient à calculer l'inverse généralisé de la matrice $\boldsymbol{G}$. Cette opération est décrite en détail par la suite.

L'avantage d'une telle approche est que tous les calculs nécessaires pour remonter des données instrumentales $\boldsymbol{d}$ aux activités des descendants du radon dans le panache sont effectués de façon intégrée, en inversant la matrice $\boldsymbol{G}$ (ou plus exactement en calculant son inverse généralisé car la matrice n'est pas nécessairement carrée). Par conséquent, cette méthode est particulièrement rapide à mettre en œuvre. De plus, elle permet un traitement rigoureux des incertitudes via une propagation de toutes les sources d'erreurs vers le résultat final. Le défaut principal de cette approche est qu'elle ne permet pas au scientifique de développer son intuition des phénomènes se produisant lors de la mesure, toute l'information étant contenue et mélangée dans la matrice $\boldsymbol{G}$. Ceci étant, ce défaut peut être contré en décomposant le problème inverse en plusieurs segments, ce qui permet d'appréhender l'effet de chaque composante du problème direct une à une. Dans un premier temps nous décrivons la méthode de résolution générale d'un problème inverse linéaire puis nous nous focalisons sur la représentation des incertitudes.

6.4.1 Formulation générale

Dans la section précédente, nous avons établi une relation linéaire entre les données instrumentales et le résultat de mesure recherché :

$$\boldsymbol{d} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{m}. \tag{6.49}$$

où $\boldsymbol{d}$ désigne les données instrumentales et $\boldsymbol{m}$ le résultat de mesure recherché qui peut correspondre aux concentrations des descendants du radon dans l'air ($\boldsymbol{C}$, résultat de mesure final) ou bien correspondre uniquement aux activités piégées dans le filtre à la fin du prélèvement ($\boldsymbol{A}_0$, résultat de mesure intermédiaire si l'on souhaite séparer la détermination des activités dans le filtre de la détermination des concentrations dans l'air). Dans l'un ou l'autre des cas, l'expression de $\boldsymbol{G}$ est donnée soit par l'équation 6.42 soit par l'équation 6.40. Cette équation représente ce qu'on appelle un problème direct linéaire. Le problème inverse associé consiste à trouver une expression de $\boldsymbol{m}$ en fonction de $\boldsymbol{d}$, c'est-à-dire déterminer le résultat de mesure $\boldsymbol{m}$ à partir des données $\boldsymbol{d}$ et des paramètres de la mesure contenus dans $\boldsymbol{G}$. Dans la théorie classique des problèmes inverses linéaires, il est coutume d'aborder l'inversion comme un problème de minimisation de la distance entre les données réellement observées et les données calculées via le problème direct (données expliquées), cette distance étant mesurée de façon quadratique. On parle alors de minimisation au sens des moindres carrés. Pour ce faire, on définit une fonction dite de misfit ($S(\boldsymbol{m})$) qui pour un résultat de mesure $\boldsymbol{m}$ quelconque donne l'écart quadratique entre les données observées $\boldsymbol{d}_{\mathbf{obs}}$ et les données expliquées ($\boldsymbol{G}\boldsymbol{m}$) :

$$S(\boldsymbol{m}) = \frac{1}{2}(\boldsymbol{G}\boldsymbol{m} - \boldsymbol{d}_{\text{obs}})^T \boldsymbol{C}_d^{-1}(\boldsymbol{G}\boldsymbol{m} - \boldsymbol{d}_{\text{obs}}) \tag{6.50}$$

où C_d correspond à la matrice de covariance des données et ^{T} à la transposée. Les données observées $\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$ s'obtiennent en retranchant le bruit de fond instrumental aux données brutes :

$$\boldsymbol{d}_{\text{obs}} = \boldsymbol{d}_{\text{raw}} - \boldsymbol{d}_{\text{bdf}} \tag{6.51}$$

avec $\boldsymbol{d}_{\text{raw}}$ et $\boldsymbol{d}_{\text{bdf}}$ les données brutes et le bruit de fond instrumental, respectivement. La présence de la matrice de covariance des données dans la fonction de misfit permet quant à elle de normaliser l'écart

entre les données observées et expliquées à la variance des données observées, ce qui revient à donner plus de poids aux points de mesure qui sont connus avec une incertitude plus faible. L'inversion consiste alors à trouver le meilleur modèle $\boldsymbol{m}^{\#}$ qui minimise la fonction $S(\boldsymbol{m})$ pour expliquer au mieux les données $\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$. Il est possible de montrer que la solution s'exprime de la façon suivante (Tarantola 2005) :

$$\boldsymbol{m}^{\#} = \boldsymbol{G}^{-g}\boldsymbol{d}_{\mathbf{obs}} \tag{6.52}$$

avec $\boldsymbol{G}^{-g}$ l'inverse généralisé de $\boldsymbol{G}$:

$$\boldsymbol{G}^{-g} = (\boldsymbol{G}^T\boldsymbol{C}_d^{-1}\boldsymbol{G})^{-1}\boldsymbol{G}^T\boldsymbol{C}_d^{-1} \tag{6.53}$$

Ainsi le calcul de l'inverse généralisé de $\boldsymbol{G}$ revient à une succession d'opérations simples sur des matrices (multiplication, inversion ou transposition). Le cadre des problèmes inverses linéaires n'est pas seulement utile pour déterminer le meilleur résultat de mesure $\boldsymbol{m}^{\#}$. Il permet également de déterminer les incertitudes associées à $\boldsymbol{m}^{\#}$ ou encore de calculer une limite de détection. Pour ce qui est des incertitudes sur le résultat de mesure, elles sont données par la covariance de $\boldsymbol{m}^{\#}$ qui se calcule en propageant les incertitudes des données observées :

$$\boldsymbol{C}_m = \boldsymbol{G}^{-g}\boldsymbol{C}_d(\boldsymbol{G}^{-g})^T \tag{6.54}$$

La matrice $\boldsymbol{C}_m$ ainsi obtenue contient à la fois les variances des résultats de mesure individuels (termes diagonaux) ainsi que les termes de covariance entre ces résultats. Les incertitudes s'obtiennent ensuite en prenant la racine carrée des termes diagonaux.

6.4.2 Détermination de la matrice de covariance

Afin de déterminer la solution du problème inverse à l'aide du formalisme décrit précédemment, il donc est nécessaire de connaître la matrice de covariance $\boldsymbol{C}_d$. Dans le cas présent, la matrice de covariance des données, $\boldsymbol{C}_d$, n'est autre qu'une matrice diagonale dont chaque terme diagonal correspond à la variance de chaque élément des données $\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$ (chaque nombre de coups par canal et par intervalle de temps). Les termes non-diagonaux correspondent aux termes de covariance entre différents éléments de $\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$, c'est-à-dire à la covariance entre des comptages provenant de différents canaux et/ou correspondant à des temps différents. De par la nature intrinsèquement aléatoire et non déterministe des fluctuations temporelles de la désintégration radioactive, les écarts des taux de comptage à leur valeur moyenne attendue théoriquement sont indépendants entre eux, ce qui signifie que les nombres de coups sont indépendants. Par définition, leur covariance est donc nulle et la matrice de covariance est bien diagonale. Cette considération étant faite, la détermination de $\boldsymbol{C}_d$ consiste uniquement à déterminer la variance de chaque observation (de chaque élément de $\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$).

6.4.2.1 Détermination a posteriori

Les données de comptage étant par définition discrètes, la définition d'une erreur de mesure instrumentale sur le nombre de coups observés sur un certain canal pendant un certain intervalle de temps n'a pas beaucoup de sens. En effet, ce nombre est parfaitement connu. Si le taux de comptage n'est pas

une mesure de l'activité dépourvue d'erreur (sans considérer le rendement de détection), c'est plutôt parce que le taux de désintégration radioactive, qui conditionne le taux de comptage, fluctue de façon intrinsèque et aléatoire. La valeur moyenne de cette fluctuation, qui correspond à l'activité, n'est jamais directement accessible à la mesure puisqu'on ne peut répéter dans les mêmes conditions l'expérience de comptage plusieurs fois (l'échantillon n'est plus le même). Par conséquent, toute estimation de l'écart entre le taux de comptage et l'activité est nécessairement indirecte et repose sur des considérations quant à l'ampleur de la fluctuation du taux de désintégration. De telles considérations peuvent être délicates, comme on le verra après, c'est pourquoi une première approche du problème consiste simplement à ne pas prendre en compte la matrice de covariance dans le calcul de l'inverse généralisé (cela revient à pondérer toutes les observations de la même façon). Afin de calculer l'incertitude sur le résultat de mesure, on détermine la matrice de covariance a posteriori en exploitant les résidus de l'inversion, c'est-à-dire la distance entre les données observées et les données expliquées. La matrice de covariance ainsi obtenue est alors injectée dans l'équation 6.54 pour déterminer la covariance du résultat de mesure $\boldsymbol{m}^{\#}$. Dans le cadre de cette approche, l'expression de l'inverse généralisé ne dépend plus de $\boldsymbol{C}_d$ et se simplifie en :

$$\boldsymbol{G}_1^{-g} = (\boldsymbol{G}^T \boldsymbol{G})^{-1} \boldsymbol{G}^T \tag{6.55}$$

ce qui permet d'obtenir le meilleur modèle estimé :

$$\boldsymbol{m}_1^{\#} = \boldsymbol{G}_1^{-g} \boldsymbol{d}_{\text{obs}} \tag{6.56}$$

A partir de la solution ainsi obtenue, on peut calculer le résidu de l'inversion $\boldsymbol{\delta}^{\text{res}}$:

$$\boldsymbol{\delta}^{\text{res}} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{m}_1^{\#} - \boldsymbol{d}_{\text{obs}} \tag{6.57}$$

et on définit finalement la matrice de covariance $\boldsymbol{C}_d$ de la façon suivante :

$$\boldsymbol{C}_d(u,u) = \boldsymbol{\delta}^{\text{res}}(u)^2 \tag{6.58}$$

6.4.2.2 Détermination a priori sous hypothèse Poissonienne

Comme annoncé précédemment, il est possible sur la base de considérations probabilistes d'estimer l'ampleur de la fluctuation du taux de comptage autour de sa valeur moyenne. En effet, si la désintégration radioactive est un processus intrinsèquement aléatoire, elle peut être décrite par une loi de probabilité de type Poisson (voir le chapitre 1, sous-section 1.2.2). Dans ce cadre, l'écart-type du taux de comptage autour de sa valeur moyenne est égal à $\sqrt{KA/\Delta t}$ où A désigne l'activité, K le rendement permettant de passer de l'activité au taux de comptage et Δt le temps de comptage. Une méthode heuristique consiste alors à estimer l'écart-type du taux de comptage en remplaçant KA par $N/\Delta t$ avec N le nombre de coups observés pendant Δt. On obtient alors que la variance est égale à $N/\Delta t^2$. Il s'agit d'une approche heuristique car on confond pour les besoins du calcul l'espérance statistique de la variable «nombre de désintégrations détectées » ($KA\Delta t$) avec sa réalisation expérimentale (N).

Dans le cadre de cette méthode de détermination a priori des erreurs sur les données, la matrice $\boldsymbol{C}_d$ s'exprime alors de la façon suivante :

$$\boldsymbol{C}_d(u,u) = \sqrt{\boldsymbol{d}_{\text{obs}}(u)}^2 = \boldsymbol{d}_{\text{obs}}(u) \tag{6.59}$$

Cependant, la matrice de covariance ainsi obtenue représente uniquement l'incertitude liée à la fluctuation aléatoire du taux de comptage. Or, les données observées $\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$ découlent de la soustraction du bruit de fond instrumental aux données brutes (équation 6.51). Par conséquent, une estimation plus correcte de la matrice de covariance $\boldsymbol{C}_d$ est obtenue en considérant à la fois l'incertitude liée à la fluctuation aléatoire du taux de comptage et l'incertitude associée à la détermination du bruit de fond instrumental :

$$\boldsymbol{C}_d(u,u) = \boldsymbol{d}_{\text{raw}}(u) + \boldsymbol{\sigma}_{\text{bdf}}(u)^2 \tag{6.60}$$

où $\boldsymbol{\sigma}_{\text{bdf}}(u)$ désigne l'incertitude sur le bruit de fond instrumental pour le point de mesure u (donnée à 1σ).

6.4.3 Prise en compte des incertitudes liées à la modélisation

Les matrices de covariance $\boldsymbol{C}_d$ déterminées a posteriori ou a priori sous hypothèse Poissonienne (voir les deux sous-sections précédentes) prennent uniquement en compte la variance liée à la fluctuation statistique intrinsèque du taux de comptage ou à l'erreur d'estimation du bruit de fond instrumental. En utilisant ces formulations, le résultat de l'inversion linéaire des données n'inclue pas les incertitudes liées à l'inexactitude de la matrice prédictive $\boldsymbol{G}$. En effet, dans la formulation donnée précédemment (équation 6.54), la matrice $\boldsymbol{G}$ est considérée comme étant connue exactement. Ceci n'est évidemment pas le cas puisque tous les paramètres intervenant dans le calcul de $\boldsymbol{G}$ possèdent une incertitude propre. Si certains paramètres comme les temps de début et de fin des intervalles de comptage ou les constantes de radioactivités sont connus avec une incertitude relative négligeable devant l'incertitude liée à la fluctuation statistique, cela n'est vraisemblablement pas le cas pour les rendements de détection dont on a montré que l'estimation est problématique (cf. chapitres 4 et 5). Ainsi, une incertitude sur $\boldsymbol{G}$ entrainera nécessairement une incertitude supplémentaire sur le résultat de l'inversion. Il convient donc de se doter d'un formalisme permettant de prendre en compte les incertitudes liées au problème direct. Tarantola (2005) a montré que dans le cadre d'une hypothèse de comportement gaussien, l'incertitude liée à la matrice prédictive peut être traitée mathématiquement comme s'il s'agissait d'une incertitude sur les données. La matrice de covariance prend donc la forme suivante :

$$\boldsymbol{C}_{d+p} = \boldsymbol{C}_d + \boldsymbol{C}_p \tag{6.61}$$

où $\boldsymbol{C}_p$ est la matrice représentant la covariance des données liée aux incertitudes sur $\boldsymbol{G}$ (l'indice p est choisi car $\boldsymbol{G}$ est la matrice prédictive). Afin de déterminer $\boldsymbol{C}_p$, nous nous sommes inspirés de la méthode proposée par Duputel *et al.* (2014), puis par Ragon *et al.* (2018), dans le but de déterminer les incertitudes liées aux paramètres géométriques des failles dans les calculs d'inversion de source sismique. Cette méthode simple repose sur l'idée de linéariser les perturbations sur les données $\boldsymbol{d}$ causées par une variation de la matrice $\boldsymbol{G}$, au voisinage de la solution $\boldsymbol{m}^{\#}$. Afin de conserver les notations données par Ragon *et al.* (2018), nous notons Ψ les paramètres de la matrice prédictive soumis à une incertitude. Dans notre cas, Ψ peut regrouper n'importe quel paramètre entrant dans la détermination de $\boldsymbol{G}$ (rendement de détection, temps, constantes de radioactivité, etc.). On note n_p le nombre de paramètres en question. La matrice de covariance s'exprime alors de la façon suivante :

$$\boldsymbol{C}_p = \boldsymbol{K}_\Psi(\boldsymbol{m}^{\#})\boldsymbol{C}_\Psi \boldsymbol{K}_\Psi(\boldsymbol{m}^{\#})^T \tag{6.62}$$

où $\boldsymbol{C}_{\Psi}$ désigne la matrice de covariance des paramètres de la matrice prédictive et $\boldsymbol{K}_{\Psi}(\boldsymbol{m}^{\#})$ désigne la matrice de sensibilité de $\boldsymbol{G}$ au voisinage de $\boldsymbol{m}^{\#}$. En pratique, $\boldsymbol{K}_{\Psi}(\boldsymbol{m}^{\#})$ s'obtient par l'opération suivante :

$$\boldsymbol{K}_{\Psi}(\boldsymbol{m}^{\#}) = \boldsymbol{K}_{\Psi}^{G}\boldsymbol{m}^{\#} \tag{6.63}$$

faisant intervenir $\boldsymbol{K}_{\Psi}^{G}$, le tenseur de dérivation de $\boldsymbol{G}$ par rapport à Ψ. Il s'agit d'un tenseur d'ordre 3 dont les éléments correspondent à la dérivée de chaque élément de $\boldsymbol{G}$ par rapport à chaque paramètre de Ψ. Le tenseur $\boldsymbol{K}_{\Psi}^{G}$ s'exprime ainsi :

$$(\boldsymbol{K}_{\Psi}^{G})_{a,b,c} = \frac{\partial \boldsymbol{G}_{a,c}}{\partial \Psi_b}(\Psi) \tag{6.64}$$

L'expression de la matrice de covariance du modèle direct obtenue à partir des équations 6.62 et 6.63 dépend de la solution $\boldsymbol{m}^{\#}$, par conséquent ce calcul ne peut être effectué qu'après avoir déjà obtenu une première estimation du vecteur $\boldsymbol{m}^{\#}$. Pratiquement, cela peut être réalisé itérativement en calculant d'abord une première estimation de $\boldsymbol{m}^{\#}$ à partir de la seule matrice de covariance des données, obtenue par les équations 6.58 ou 6.60, puis en calculant une nouvelle matrice de covariance à partir de l'équation 6.61.

6.4.4 Détermination des limites de détection

Le formalisme matriciel permet également de calculer les limites de détection associées à la mesure. Forgé par Currie (1968), le concept de limite de détection repose sur une analyse probabiliste des risques d'erreur associés à une mesure. Deux principaux types d'erreurs sont introduits par Currie (1968) :

- l'erreur de première espèce qui consiste à conclure à la présence de l'élément recherché alors qu'il est absent (faux positif).
- l'erreur de seconde espèce qui consiste à déclarer l'élément recherché absent alors qu'il est bel et bien présent (faux négatif).

L'erreur de première espèce peut survenir du fait de la présence d'un bruit de fond dans l'instrument de mesure dont une partie peut être prise pour le signal physique net recherché alors que ce dernier est en réalité absent. Pour se prémunir de ce genre d'erreur, on a coutume de mettre en place un seuil de signal au-dessus duquel on considère qu'un signal net est bien présent, avec un risque acceptable de commettre une erreur de première espèce. Ce faisant, on instaure donc la possibilité de commettre une erreur de seconde espèce, c'est-à-dire de rejeter à tort un signal net. À partir des risques tolérés pour chacun de ces types d'erreurs (respectivement α et β) et en considérant que le bruit et le signal net ont un comportement gaussien, Currie (1968) introduit deux limites célèbres :

- le seuil de décision (*Critical Level*, noté L_C par la suite) qui correspond à la valeur de signal brut au-dessus de laquelle le risque de commettre une erreur de première espèce est inférieure à α. Ce seuil peut être comparé *a posteriori* à un signal obtenu afin de prendre une décision quant à la détection ou la non-détection du signal net recherché.
- la limite de détection à proprement parler (*Detection Limit* ou L_D) qui correspond à la plus petite valeur du signal net recherché telle que le risque de commettre une erreur de première espèce est inférieur à α et telle que le risque de commettre une erreur de seconde espèce est inférieur à β. Il

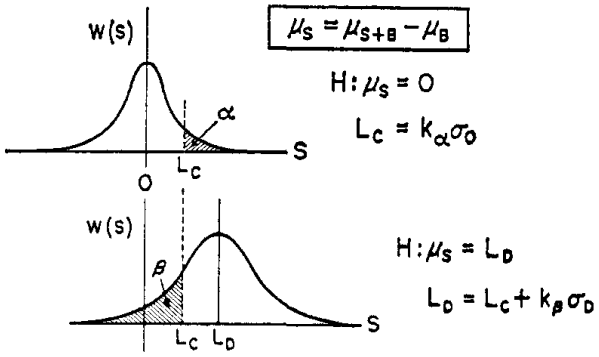


Figure 2. Hypothesis testing

Errors of the first and second kinds

FIGURE 6.4 – Figure 2 du papier historique de Currie (1968) représentant les notions d'erreurs de première ou de seconde espèce dans un cadre entièrement probabiliste. En haut de la figure est représentée la distribution du signal observé (μ_{S+B}) dans le cadre de l'hypothèse que le signal net recherché est absent ($\mu_S = 0$). Il s'agit donc de la ditribution de probabilité de la valeur du bruit de fond. Le seuil de décision L_C correspond à la valeur de signal au dessus de laquelle on considère qu'un signal net est détecté. Ce niveau est associé à un risque d'erreur de première espèce (faux positif) dont l'ampleur α est donnée par la zone grisée. En bas de la figure est représentée la distribution du signal net de moyenne L_D. L_D est défini comme la plus petite valeur de signal net telle que le risque d'erreur de seconde espèce (faux négatif) est inférieure à β (zone grisée) et le risque d'erreur de première espèce est inférieur à α.

s'agit là d'une limite dont l'utilité est uniquement valable *a priori* pour évaluer les performances d'une technique de mesure.

Ces concepts sont illustrés par la figure historique de Currie (1968), que nous reproduisons en figure 6.4. Currie (1968) souligne également que lorsque un signal ne dépasse pas le seuil de décision, la limite de détection L_D ne saurait représenter la limite supérieure de l'intervalle de confiance. En effet, il s'agit d'une caractéristique a priori du processus de mesure qui est donc indépendante du résultat de mesure. Afin de pouvoir borner le résultat lorsque le signal n'a pas dépassé le seuil de décision, Currie (1968) propose une notion d'intervalle de confiance unilatéral (commençant à 0) dans lequel le signal net est susceptible de se trouver avec un certain risque d'erreur γ. La largeur de cet intervalle de confiance est souvent appelée limite de détection a posteriori (notée L_D^{post} par la suite).

Considérons maintenant le cas spécifique de la mesure de radioactivité. En se plaçant dans la situation où $\alpha = \beta = 5\,\%$, le seuil de décision et la limite de détection a priori s'obtiennent de la façon suivante (Currie 1968) :

$$L_C = k\sqrt{\mu_{\text{bdf}}} \text{ si l'incertitude sur la valeur moyenne du bruit est négligeable} \tag{6.65}$$

$$L_C = k\sqrt{2\mu_{\text{bdf}}} \text{ si la valeur moyenne du bruit a été déterminée à partir d'une seule mesure} \tag{6.66}$$

$$L_D = k^2 + 2L_C \tag{6.67}$$

où μ_{bdf} désigne la valeur moyenne du bruit de fond et k, une constante liée au risque d'erreur maximal toléré (pour $\alpha = \beta = 5\,\%$ on a $k = 1.64$). La limite de détection a posteriori dépend à quant à elle du signal net mesuré S et de son écart-type σ_S :

$$L_D^{post} = S + z_{1-\gamma}\sigma_S \tag{6.68}$$

où $z_{1-\gamma}$ est le facteur multiplicatif correspondant au risque d'erreur γ. Lorsque $\gamma = 5\,\%$, $z_{1-\gamma} = 1.64$.

Dans le cas de la mesure des descendants du radon, impliquant plusieurs comptages et plusieurs valeurs de bruit de fond instrumental, ces concepts peuvent être étendus grâce au cadre matriciel que nous avons proposé. Pour ce faire, on introduit une nouvelle matrice de covariance dont les termes diagonaux représentent les variances des activités (ou concentrations) des descendants du radon résultant de la variabilité du bruit de fond instrumental :

$$\boldsymbol{C}_{LC} = \boldsymbol{G}^{-g}\boldsymbol{C}_{\text{bdf}}(\boldsymbol{G}^{-g})^T \tag{6.69}$$

où $\boldsymbol{C}_{\text{bdf}}$ est la matrice de covariance du bruit de fond instrumental. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$\boldsymbol{C}_{\text{bdf}}(u,u) = \boldsymbol{d}_{\text{bdf}}(u) + \boldsymbol{\sigma}_{\overline{\text{bdf}}}(u)^2 \tag{6.70}$$

où $\boldsymbol{d}_{\text{bdf}}(u)$ correspond à la valeur moyenne du bruit de fond instrumental pour le point de mesure u et $\boldsymbol{\sigma}_{\overline{\text{bdf}}}(u)$, l'écart-type de la valeur moyenne de ce bruit. Dans le cas où la valeur moyenne est déterminée à partir d'un grand nombre de mesures, ce terme peut être négligé. A l'inverse, si le bruit de fond instrumental est connu à partir d'une seule mesure, on a $\boldsymbol{\sigma}_{\overline{\text{bdf}}}(u)^2 = \boldsymbol{d}_{\text{bdf}}(u)$ (en faisant l'hypothèse que le bruit de fond est distribué selon une loi de Poisson). De plus, lorsqu'il y a interférence entre deux radionucléides sur une même fenêtre spectrale, cette expression de $\boldsymbol{C}_{\text{bdf}}$ doit être modifiée pour inclure le bruit de fond lié au radionucléide interférant.

À partir de la matrice $\boldsymbol{C}_{LC}$ finalement obtenue, on peut déterminer le seuil de décision pour chaque résultat de mesure en prenant la racine carrée de chaque terme diagonal et le multipliant par k :

$$L_C(i) = k\sqrt{\boldsymbol{C}_{LC}(i)} \tag{6.71}$$

Dans le cas de limite de détection a priori, la formulation d'une expression généralisée et mathématiquement exacte s'avère plus compliquée à obtenir car elle implique de résoudre les équations utilisées par Currie (1968) avec des matrices. Cependant, si le terme en k^2 intervenant dans l'expression de L_D est négligeable devant le terme en $2L_C$, une estimation de L_D peut être simplement obtenue en multipliant par deux le seuil de décision. La limite de détection a posteriori peut quant à elle être déterminée simplement à partir de la solution $\boldsymbol{m}^{\#}$ et de sa covariance $\boldsymbol{C}_m$:

$$L_D^{post}(i) = \boldsymbol{m}^{\#}(i) + z_{1-\gamma}\sqrt{\boldsymbol{C}_m(i)} \tag{6.72}$$

6.5 Traitement des données

Dans cette dernière section nous présentons le protocole que nous avons suivi afin de traiter les données issues de RAVIOLI et déterminer les concentrations en descendants du radon des panaches.

Ce protocole est basé sur la méthode générale que nous avons présentée dans les sections 6.3 et 6.4 de ce chapitre. Les différentes étapes du traitement des données sont illustrées en s'appuyant sur le cas d'un échantillon réel collecté dans le panache de gaz de l'Etna. Le traitement que nous présentons est uniquement focalisé sur l'information portée par les particules α et ignore l'information β ainsi que l'information γ. Ce choix est dicté d'une part par la complexité du signal β [b] et d'autre part, par le fait que les échantillons de panache que nous avons traités présentent des activités très faibles par rapport au bruit de fond du détecteur γ. Les résultats complets des différentes campagnes que nous avons effectuées sur ce volcan sont détaillés et discutés dans le dernier chapitre du manuscrit (chapitre 7). Les principales étapes du traitement des données issues de RAVIOLI sont les suivantes :

1) étalonnage en énergie et en rendement du détecteur.
2) détermination des activités sur filtre à la fin du prélèvement.
3) détermination des activités volumiques dans le panache.

Afin d'illustrer ces différentes étapes, nous nous appuyons sur l'exemple d'un échantillon (et20-0831-D2-PDO1, abrégé par la suite en PDO1) prélevé dans le panache de l'Etna en août 2020.

6.5.1 Étalonnage en énergie et rendement du détecteur

Les étalonnages en énergie et en rendement d'un détecteur ne constituent pas des constantes immuables de l'instrument. Comme cela a été montré dans le chapitre 4, le rendement de détection dépend de nombreux paramètres qui sont susceptibles de varier d'une acquisition à l'autre. Le premier d'entre eux par ordre d'importance est sans aucun doute l'atténuation des particules α dans le filtre de prélèvement, mais d'autres paramètres comme la pression atmosphérique sont également à même d'avoir un impact sur le rendement de détection. De plus, la réponse en énergie d'un détecteur peut aussi varier au cours du temps sous l'influence de facteurs internes (e.g. vieillissement, endommagement) ou externes (e.g. fluctuation de la température ou de l'alimentation électrique). Par conséquent, il s'agit pour chaque acquisition de s'assurer des étalonnages en énergie et en rendement du détecteur.

6.5.1.1 Étalonnage en énergie

Dans le chapitre 5 nous avons montré comment il était possible de déterminer le coefficient d'étalonnage en énergie du détecteur PIPS par comparaison entre une mesure de source et une simulation numérique. Cependant, cette procédure ne peut pas être appliquée sur le terrain car elle implique la mesure d'une source radioactive de référence dont le transport en dehors du laboratoire est délicat du point de vue réglementaire. Par conséquent, nous avons adopté une approche alternative permettant la détermination du coefficient d'étalonnage pour chaque acquisition de façon complètement autonome. Comme dans le cas de la méthode présentée dans le chapitre 4, cette approche est basée sur la comparaison entre un spectre α mesuré expérimentalement et un spectre α obtenu par simulation numérique. Alors

b. Cette complexité recouvre plusieurs difficultés. La première d'entre elles réside dans la détermination des rendements de détection pour les différents descendants du radon émetteurs β^-. En effet, cela implique une modélisation fine du transport et de l'atténuation des électrons, y compris à basse énergie (< 200 keV), ce qui s'avère plus délicat que dans le cas des particules α. Une deuxième difficulté réside dans la prise en compte du bruit de fond du détecteur PIPS qui est beaucoup plus important dans la zone β que dans la zone α. Une troisième difficulté réside également dans le fait que le signal β^- ne permet pas une séparation spectrale des différents émetteurs impliqués.

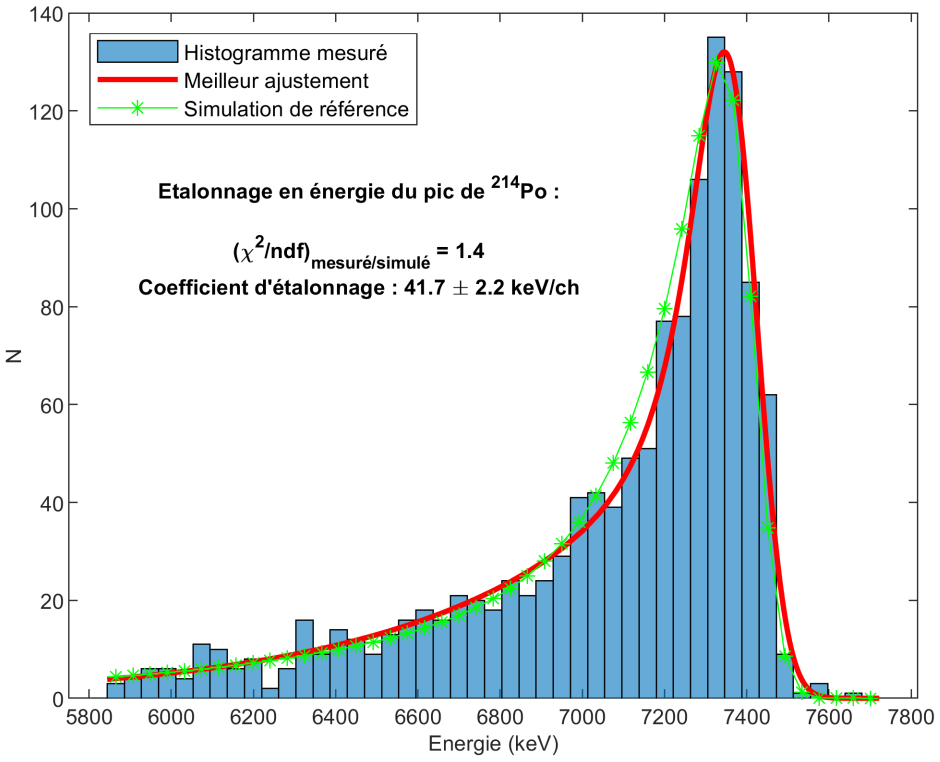


Figure 6.5 – Comparaison du spectre en énergie de ^{214}Po mesuré pour l'échantillon PDO1 et du spectre obtenu par simulation en considérant que les émetteurs α sont enfouis dans les 5 premiers µm de la membrane. Le meilleur ajustement du spectre mesuré par une fonction de type EMG (*Exponentially Modified Gaussian*) est également représenté.

que dans le cas de la procédure de laboratoire le spectre α expérimental est obtenu par la mesure d'une source de référence, la procédure de terrain se base uniquement sur le spectre disponible, c'est-à-dire le spectre α mesuré à partir du filtre analysé. Cette procédure se déroule en quatre étapes :

1) on isole d'abord le pic principal du spectre α mesuré que l'on peut aisément attribuer à l'un ou l'autre des descendants du radon, connaissant la valeur typique du coefficient d'étalonnage en énergie (autour de 42 keV/ch).
2) on détermine alors la position du pic en unité électrique (canal ADC) à l'aide d'un ajustement par une fonction analytique de type EMG (*Exponentially Modified Gaussian*, e.g. Bortels & Collaers 1987; Pommé & Caro Marroyo 2015).
3) on détermine ensuite par simulation numérique l'énergie du pic que l'on attend dans le cas où les émetteurs α sont déposés à la surface du filtre (c'est-à-dire lorsque l'atténuation des particules α est négligeable dans le filtre).
4) on détermine enfin le coefficient d'étalonnage en comparant le position du pic simulé à la position du pic mesuré.

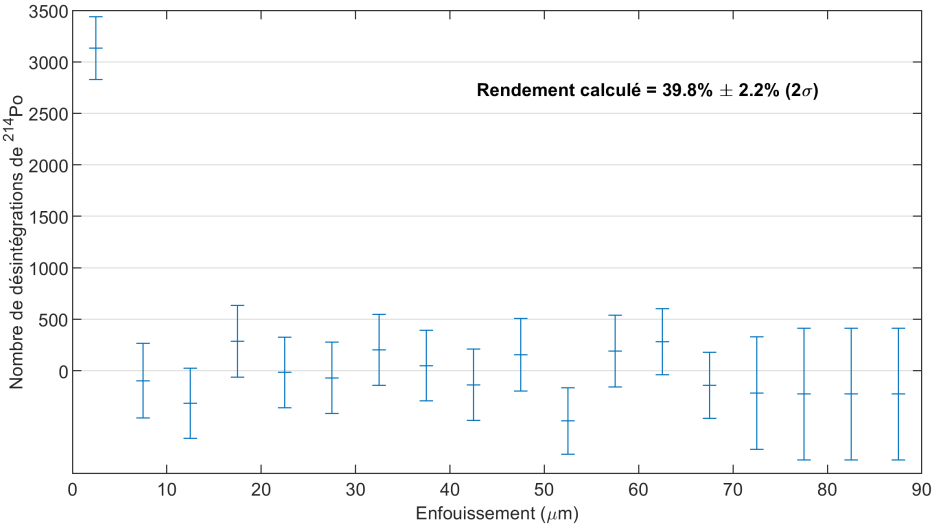


FIGURE 6.6 – Profil d'enfouissement déterminé à partir du spectre de ^{214}Po mesuré pour l'échantillon PDO1 (figure 6.5) via la méthode d'inversion de la forme du spectre présentée dans la section 5.3.

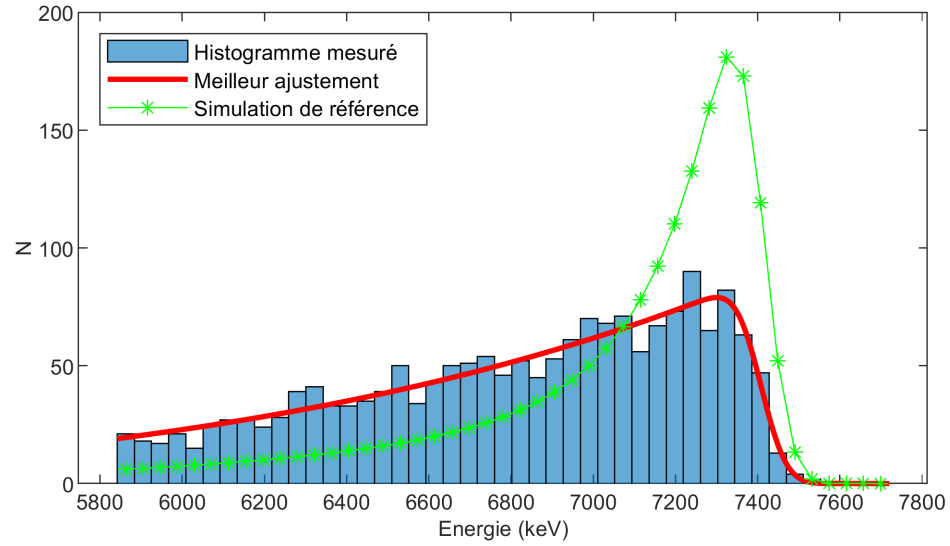
Cette méthode repose donc sur l'hypothèse que la position du pic α mesuré ne dépend pas du profil d'enfouissement des émetteurs dans le filtre, et que cette position correspond au dépôt d'énergie par des particules émises à la surface du filtre. Par conséquent, cette hypothèse ne saurait être valide lorsque la profondeur d'enfouissement dominante n'est pas égale à 0. Cependant, cette situation n'est pas courante dans le cas des membranes filtrantes et même des filtres à fibres comme l'indiquent les résultats de l'étude présentée dans le chapitre 5. De plus, cette hypothèse peut être validée a posteriori à la lumière des résultats de l'étalonnage en rendement.

La figure 6.5 représente le spectre mesuré et le spectre simulé pour l'échantillon PDO1, une fois que le coefficient d'étalonnage en énergie a été effectué. Dans ce cas, les deux spectres sont très semblables et l'hypothèse que la majorité des émissions α ont lieu dans les premiers micromètres de la surface est valable. On en déduit la valeur du coefficient d'étalonnage en énergie (41.7 ± 2.2 keV/ch, incertitude à 2σ) qui tout à fait compatible avec la valeur déterminée au laboratoire à l'aide d'une source de référence (42.33 ± 0.15 keV/ch, voir le chapitre 4).

6.5.1.2 Étalonnage en rendement

Une fois que le coefficient d'étalonnage en énergie est connu, l'étalonnage en rendement peut être déterminé en appliquant la méthode présentée dans la section 5.3 du chapitre 5. Cette méthode est basée sur l'inversion du spectre α et permet de calculer le profil d'enfouissement des émetteurs α dans le filtre. La figure 6.6 représente le résultat de l'inversion dans le cas de l'échantillon PDO1. Le profil obtenu permet ensuite de calculer le rendement associé. Dans le cas de l'échantillon PDO1, le profil obtenu indique un dépôt des atomes de ^{214}Po dans les 5 premiers µm de la membrane et permet de déduire un rendement de détection de 39.8 ± 2.2 % (2σ). Cette répartition en surface de la membrane

(a)



(b)

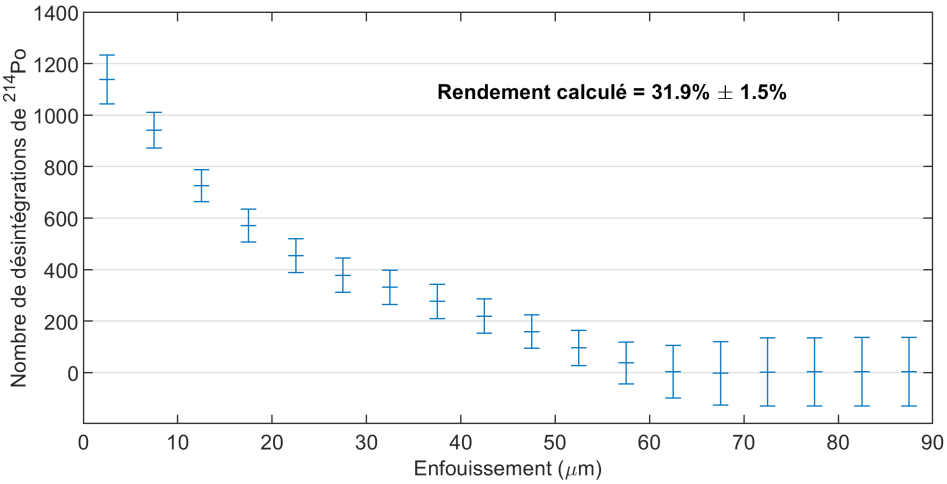


FIGURE 6.7 – Exemple de spectre α (^{214}Po) présentant une forte atténuation (a), ainsi que le profil d'enfouissement correspondant (b). Ces données correspondent à un échantillon prélevé dans le panache de la Bocca Nuova avec une membrane en PTFE.

confirme le profil d'enfouissement déjà déterminé dans la section 5.3 à partir d'un prélèvement effectué dans une cave de Clermont-Ferrand. Cependant, tous les échantillons prélevés sur des membranes en PTFE ne présentent pas le même profil. Malgré la forte rétention des aérosols en surface qui caractérise ce type de filtre, un certain nombre d'échantillons présentent une atténuation significative. La figure 6.7 représente un exemple de spectre en énergie α associé à une forte atténuation, ainsi que le profil d'enfouissement déterminé pour l'échantillon correspondant. Le spectre en énergie mesuré est en effet beaucoup plus étalé que le spectre simulé pour un dépôt dans les 5 premiers µm, ce qui confirme la présence d'un enfouissement significatif. Le profil déterminé par inversion de la forme du spectre s'étend

jusqu'à 60 µm de profondeur et présente une forme décroissante. Le rendement calculé (31.9 ± 1.5 %) est nettement plus faible que le rendement correspondant à un dépôt dans les premiers micromètres (39.8 %), ce qui montre l'importance de caractériser l'atténuation α pour chaque échantillon.

Comment expliquer que certains échantillons présentent une atténuation α importante alors qu'elle est négligeable pour la plupart des autres filtres ? Les échantillons présentant une atténuation significative correspondent tous à des prélèvements dans le panache de la Bocca Nuova alors que les autres échantillons de panache (dont PDO1) et les blancs atmosphériques sont caractérisés par un dépôt surfacique. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées peuvent donc être avancées pour expliquer l'enfouissement des atomes de ^{214}Po dans certains des filtres étudiés :

1) les descendants du radon pourraient être portés par des aérosols très fins dans le panache dans le panache de la Bocca Nuova, ce qui causerait un enfouissement plus en profondeur. Aucune observation directe ne permet de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse sans ambiguïté. Néanmoins, les mécanismes présidant à la formation de ce panache (i.e., émission à haute température des gaz magmatiques, condensation dans l'atmosphère et dilution dans l'air du cratère) ne diffèrent pas significativement des processus habituels de formation des panaches donc cette hypothèse semble peu probable.
2) alternativement, l'acidité du panache pourrait dégrader la membrane et augmenter sa porosité ce qui entrainerait une augmentation de l'enfouissement. Cette hypothèse semble également peu probable étant donné l'absence de réactivité aux acides du PTFE.
3) les aérosols liquides (très concentrés dans le panache, comme par exemple la vapeur d'eau condensée) pourraient percoler au travers de la membrane, ce qui produirait un dépôt en profondeur des descendants du radon.

Cette dernière hypothèse apparait la plus plausible et elle est en outre confortée par l'observation d'une diminution du débit d'aspiration au cours du prélèvement, qui pourrait être causée par un colmatage partiel de la membrane par des aérosols liquides.

6.5.2 Détermination des activités sur filtre à la fin du prélèvement

Lorsque l'étalonnage du détecteur a été effectué, les activités accumulées sur le filtre à la fin du prélèvement peuvent être déterminées. Cette étape repose sur plusieurs actions successives qui sont décrites par la suite :

1) définition du problème inverse.
2) formatage des données et de la matrice de covariance.
3) construction de la matrice prédictive $\boldsymbol{G}$.
4) réalisation de l'inversion.
5) comparaison des résultats au seuil de décision et expression du résultat avec son incertitude.

6.5.2.1 Définition du problème inverse

Dans un premier temps il convient de définir les activités que l'on souhaite déterminer. En effet cette définition conditionne les données qu'il sera nécessaire de prendre en compte et la forme du problème

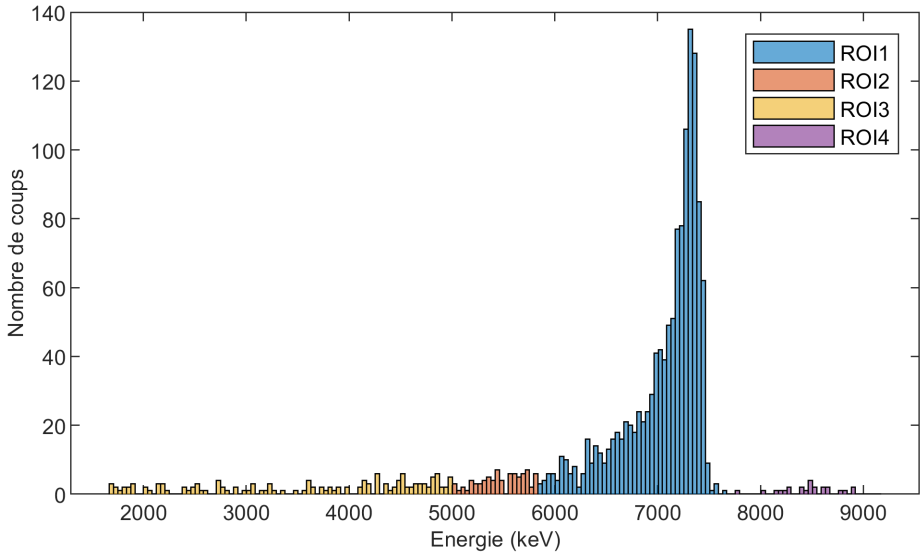


FIGURE 6.8 – Spectre en énergie α de l'échantillon PDO1, juste après son prélèvement. L'acquisition a été effectée avec l'instrument RAVIOLI pendant 80 minutes et a débuté avec un délai de 1'35" suivant la fin du prélèvement. Quatre régions d'intérêt sont définies en fonction des émetteurs α impliqués (voir le texte pour plus de détails).

inverse. Nous nous concentrons dans ce chapitre sur la détermination des activités des descendants de vie courte de ^{222}Rn car ils constituent la cible principale de tout le développement instrumental et métrologique de cette thèse. Cependant, l'approche que nous utilisons peut être aisément étendue à la détermination de l'activité de ^{212}Po ou de ^{210}Po. Dans ce cas où l'on cherche uniquement à déterminer les activités des descendants de vie courte de ^{222}Rn, seule la première acquisition effectuée dans l'heure suivant le prélèvement est d'intérêt. La figure 6.8 représente le spectre α enregistré par RAVIOLI au cours de la première acquisition de l'échantillon PDO1. Différentes régions du spectre (*regions of interest* ou ROI en anglais) peuvent être définies en fonction des émetteurs α présents :

1) ROI 1 : ^{214}Po + ^{212}Po (traîne à basse énergie)
2) ROI 2 : ^{218}Po + ^{214}Po + ^{212}Po (traîne à basse énergie)
3) ROI 3 : ^{210}Po + traînes à basse énergie de ^{218}Po, ^{214}Po et ^{212}Po
4) ROI 4 : ^{212}Po

En pratique, seules les ROI 1, 2 et 3 sont d'intérêt pour la détermination des des descendants de vie courte de ^{222}Rn. ^{212}Po est en effet issu de la chaine de décroissance de ^{220}Rn, isotope minoritaire du radon. Bien que toujours présente dans nos échantillons, l'activité de ^{212}Po est systématiquement très inférieure à celles des autres isotopes. Sa contribution en dehors de la ROI 4 est donc tout à fait négligeable. De plus, on peut aussi exclure la ROI 3 car elle est susceptible de contenir un signal de ^{210}Po, ce qui impliquerait de prendre en compte cet isotope dans le processus d'inversion. Étant donné que la majorité des coups de ^{218}Po et ^{214}Po sont attendus dans les ROI 1 et 2, le fait de ne pas considérer la ROI 3 n'entraine pas une perte importante d'information.

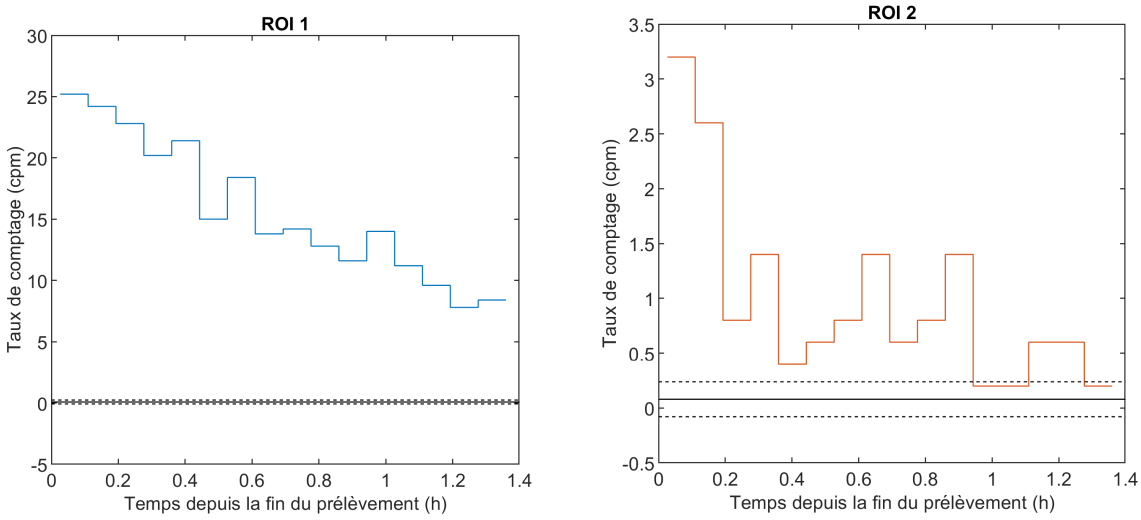


FIGURE 6.9 – Taux de comptage de l'échantillon PDO1 dans les 80 minutes suivant son prélèvement, en fonction de la région d'intérêt du spectre (ROI 1 et ROI 2). Le niveau du bruit de fond instrumental est indiqué en noir avec son intervalle de confiance à 95 % (en noir pointillé).

Afin de déterminer les activités de ^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi, la seule information spectrométrique n'est pas suffisante. En effet, ^{214}Pb n'est pas émetteur α et il convient d'exploiter l'évolution temporelle de l'activité de ^{214}Bi-^{214}Po afin de déterminer l'activité de ^{214}Pb. De plus, il semble difficile de distinguer le signal de ^{218}Po de celui de ^{214}Po en exploitant la seule forme du spectre dans la ROI 2. A cet égard, la comparaison du taux de comptage dans la ROI 2 entre les 15 premières minutes et le reste de l'acquisition peut potentiellement apporter des éléments décisifs quant à la détermination de ^{218}Po. Afin d'étayer ce propos, la figure représente l'évolution du taux de comptage dans les ROI 1 et 2 au cours du prélèvement. D'une part, on observe sur la figure 6.9 que la décroissance du taux de comptage dans la ROI 1 ne peut pas être expliquée par la seule période de ^{214}Bi 19.8 min, ce qui révèle la présence de ^{214}Pb dans le filtre. D'autre part, on constate que l'évolution du taux de comptage dans la ROI 2 permet de faire apparaître une décroissance rapide se produisant dans les dix premières minutes de comptage. Cette décroissance est bien compatible avec la présence de ^{218}Po dans l'échantillon, ce qui démontre la plus-value apportée par l'information temporelle. Afin d'exploiter au mieux cette information, la subdivision des données en intervalles de temps de 5 min apparait être un bon compromis entre la résolution temporelle nécessaire pour détecter la décroissance de ^{218}Po et la statistique de comptage. Ainsi, les données utilisées dans le problème inverse peuvent être définies en considérant le nombre de coups par fenêtre de 5 min dans les ROI 1 et 2. Dans le cas de PDO1, l'acquisition a duré 80 min, ce qui permet de subdiviser l'acquisition en 16 intervalles de 5 min. Par conséquent, Le vecteur $\boldsymbol{d}$ défini dans la section 6.3 prend ici la forme d'un vecteur de taille 32×1 où les 16 premiers éléments correspondent aux nombres de coups dans la ROI 1, et les 16 suivants aux nombres de coups dans la ROI 2. Afin de prendre en compte le bruit de fond instrumental, il convient de retrancher à chaque élément de $\boldsymbol{d}$ le nombre moyen de coups dus au bruit. Une fois cette opération effectuée, le vecteur $\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$ est entièrement déterminé.

Le résultat de mesure est quant à lui représenté par un vecteur $\boldsymbol{m}$ (introduit dans la section 6.3) de taille 3×1, dont les éléments successifs correspondent respectivement aux activités de ^{218}Po,^{214}Pb et ^{214}Bi dans le filtre à la fin du prélèvement. Afin de pouvoir résoudre le problème inverse et déterminer le résultat de mesure, il est nécessaire d'expliciter le problème direct, c'est-à-dire définir la matrice prédictive $\boldsymbol{G}$ telle que :

$$\boldsymbol{d}_{\text{obs}} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{m} \tag{6.73}$$

6.5.2.2 Construction de la matrice prédictive

La matrice prédictive $\boldsymbol{G}$ peut ensuite être explicitée à l'aide de l'équation 6.40. Dans le cas de l'échantillon PDO1, les différents termes intervenant dans l'équation 6.40 prennent les valeurs suivantes :

- $n_k = 2$ (le nombre de canaux ou ROI est égal à 2)
- $n_j = 16$ (le nombre d'intervalles de temps est égal à 16)
- $\boldsymbol{R}_{j,k} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 39.8\,\% \\ 31.8\,\% & 0 & 1.5\,\% \end{pmatrix}$ Les lignes de la matrice $\boldsymbol{R}$ correspondent aux deux ROI considérées, et les colonnes correspondent aux rendements de détection de ^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi-^{214}Po.

Dans le cas de l'échantillon PDO1, cette matrice a donc une taille de 32×3. Afin de proposer une représentation intuitive de cet objet, les coefficients de $\boldsymbol{G}$ sont représentés dans la figure 6.10 à l'aide d'une échelle de couleurs. Chaque colonne est associée à un des trois radio-isotopes dont on cherche à déterminer l'activité initiale. Chaque ligne correspond à un point de mesure, c'est-à-dire à un couple (intervalle de temps, ROI). Enfin, la valeur d'un coefficient de $\boldsymbol{G}$ indique le poids de l'isotope correspondant dans la détermination du nombre de coups attendu dans le point de mesure correspondant. Ainsi on retrouve dans la matrice $\boldsymbol{G}$ la connaissance *a priori* qu'on a du processus de mesure : par exemple on observe dans les coefficients de la matrice que l'activité initiale de ^{218}Po a principalement un effet sur les trois premiers comptages dans la ROI 2. On y observe également que l'activité initiale de ^{214}Pb a un effet significatif sur le taux de comptage de ^{214}Bi-^{214}Po, et que celui-ci devient plus important que l'effet de l'activité initiale de ^{214}Bi au bout de 30 min environ.

6.5.2.3 Inversion

À ce stade du traitement, les principaux éléments du problème inverse ($\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$ et $\boldsymbol{G}$) sont réunis. À partir de ces seuls ingrédients, il est possible d'effectuer l'inversion en utilisant les formules 6.55 et 6.56. Les résultats obtenus en dpm sont les suivants :

$$\boldsymbol{m}_1^{\#} = \begin{pmatrix} 18.4 \\ 53.4 \\ 63.5 \end{pmatrix} \text{dpm} \tag{6.74}$$

Afin de calculer l'incertitude associée, il est d'abord nécessaire d'exprimer une matrice de covariance *a posteriori* en utilisant le résidu de l'inversion (équations 6.57 et 6.58). La matrice de covariance du résultat de mesure $\boldsymbol{C}_m$ est alors donnée par l'équation 6.54, ce qui permet d'obtenir les incertitudes

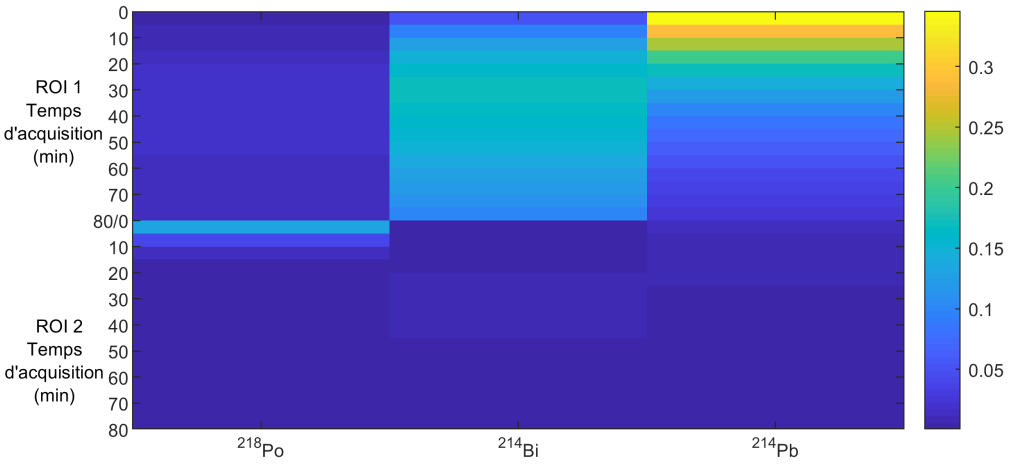


Figure 6.10 – Représentation de la matrice prédictive $\boldsymbol{G}$ pour l'échantillon PDO1. La matrice est constituée de deux blocs horizontaux correspondants à chaque ROI. Les colonnes correspondent aux trois radio-isotopes dont on cherche à déterminer l'activité initiale dans le filtre.

suivantes (à 2σ) :

$$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{m}_1^{\#}) = \begin{pmatrix} 5.8 \\ 6.6 \\ 4.1 \end{pmatrix} \text{dpm} \tag{6.75}$$

Une autre solution du problème inverse peut être obtenue en utilisant une définition *a priori* de la matrice de covariance des données (section 6.4.2.2). Dans ce cas, la solution du problème est donnée par l'équation 6.60. Les résultats obtenus à partir de cette définition différente des erreurs sont les suivants :

$$\boldsymbol{m}_2^{\#} \pm \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{m}_2^{\#}) = \begin{pmatrix} 17.9 \\ 53.3 \\ 62.5 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 11.0 \\ 8.6 \\ 9.3 \end{pmatrix} \text{dpm} \tag{6.76}$$

On constate que si les deux solutions sont très cohérentes entre elles, l'incertitude est plus élevée dans le cas de la définition *a priori* des erreurs. Afin de départager ces deux estimations, nous avons mené une étude comparative à partir d'échantillons synthétisés numériquement. Cette étude a permis de conclure que la représentation la plus réaliste des incertitudes est obtenue par la méthode de définition de la covariance *a priori*. La seule utilisation du résidu de l'inversion pour estimer l'incertitude conduit systématiquement à une valeur sous-estimée. Par conséquent nous retenons le résultat de mesure $\boldsymbol{m}_2^{\#}$.

Les incertitudes données jusqu'à présent incluent uniquement les fluctuations aléatoires de la désintégration radioactive mais ne prennent pas en compte les incertitudes systématiques liées à la formulation de la matrice prédictive. Afin de les prendre en compte, on utilise le formalisme présenté dans la sous-section 6.4.3. On considère uniquement les rendements de détection comme source d'incertitude et on néglige les incertitudes liées à la mesure du temps. Dans le cas de la mesure des descendants de vie courte de ^{222}Rn, les rendements de détection entrant en ligne de compte sont les rendements de détection de ^{218}Po dans la ROI 2, et de ^{214}Po dans les ROI 1 et 2. Il y a donc trois paramètres à considérer. On calcule

d'abord le tenseur de dérivation de $\boldsymbol{G}$ au voisinage de $\boldsymbol{m}_2^{\#}$ à l'aide de l'équation 6.64, puis la matrice de sensibilité de $\boldsymbol{G}$ en $\boldsymbol{m}_2^{\#}$ grâce à l'équation 6.63. Enfin, on détermine la matrice de covariance des données liée à l'incertitude de la matrice prédictive ($\boldsymbol{C}_p$) en utilisant l'équation 6.62. Ce dernier calcul implique d'expliciter la matrice de covariance des paramètres variables, c'est-à-dire les trois rendements de détection. Pour ce faire, nous considérons que l'incertitude (2σ) de ces paramètres est de l'ordre de 2 % de rendement, conformément aux valeurs rapportées précédemment (voir les figures 6.6 et 6.7b). La matrice de covariance $\boldsymbol{C}_p$ est ensuite additionnée à la matrice $\boldsymbol{C}_d$ précédemment obtenue, et une nouvelle solution du problème inverse est obtenue :

$$\boldsymbol{m}_3^{\#} \pm \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{m}_3^{\#}) = \begin{pmatrix} 20.2 \\ 54.0 \\ 62.6 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 11.6 \\ 9.2 \\ 9.9 \end{pmatrix} \text{dpm} \tag{6.77}$$

Ainsi, la prise en compte de l'incertitude des rendements de détection n'induit pas une augmentation considérable de l'incertitude sur les activités. Celle-ci est donc principalement contrainte par la fluctuation aléatoire du taux de désintégration radioactive. Finalement, on retient donc les valeurs d'activités suivantes pour les activités présentes sur le filtre à la fin du prélèvement de l'échantillon PDO1 : $(^{218}\text{Po})_0 = 18 \pm 11$ dpm, $(^{214}\text{Pb})_0 = 53 \pm 9$ dpm et $(^{214}\text{Bi})_0 = 62 \pm 9$ dpm.

La figure 6.11 compare les données de comptage observées sur la ROI 1 et la ROI 2 aux données expliquées par la solution du problème inverse donnée précédemment. La solution du problème inverse permet d'expliquer correctement les données compte tenu des incertitudes.

6.5.3 Détermination des activités volumiques dans le panache

Les activités volumiques dans le panache doivent enfin être converties en activités volumiques dans l'air. Cette conversion repose sur l'inversion de la matrice de filtration $\boldsymbol{F}$ qui permet de relier les activités volumiques aux activités accumulées sur le filtre :

$$\boldsymbol{C}^{\#} = \boldsymbol{F}^{-1}\boldsymbol{m}^{\#} \tag{6.78}$$

Les incertitudes sur les concentrations $\boldsymbol{C}^{\#}$ découlent de la matrice de covariance des activités $\boldsymbol{C}_m$:

$$\boldsymbol{C}_c = \boldsymbol{F}^{-1}\boldsymbol{C}_m(\boldsymbol{F}^{-1})^T \tag{6.79}$$

où $\boldsymbol{C}_c$ représente la matrice de covariance des activités volumiques dans l'air. Les incertitudes sur les activités volumiques s'obtiennent enfin en prenant la racine carrée des termes diagonaux de $\boldsymbol{C}_c$. Dans le cas de l'échantillon PDO1, les valeurs suivantes sont trouvées :

$$\boldsymbol{C}^{\#} \pm \sigma(\boldsymbol{C}^{\#}) = \begin{pmatrix} 0.7 \\ 0.39 \\ 0.40 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.09 \\ 0.12 \end{pmatrix} \text{Bq m}^{-3} \tag{6.80}$$

Le traitement détaillé ici pour l'échantillon PDO1 permet donc d'accéder aux concentrations dans le panache suivantes : 0.7 ± 0.5 Bq m^{-3} pour ^{218}Po, 0.39 ± 0.09 Bq m^{-3} pour ^{214}Pb et 0.40 ± 0.12 Bq m^{-3} pour ^{214}Bi. Il apparait clairement qu'une propagation d'erreurs comme nous l'avons menée aboutit à

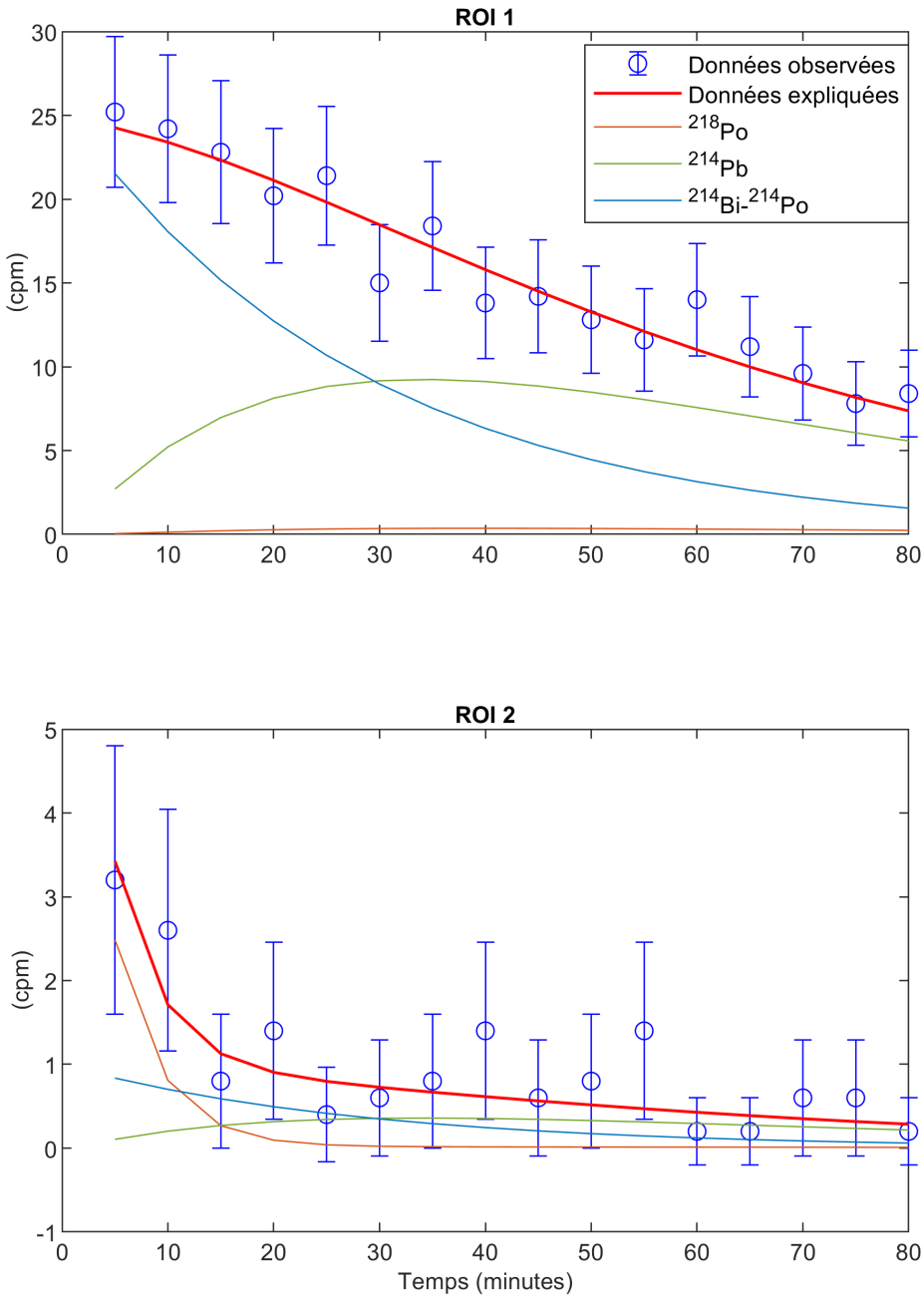


Figure 6.11 – Comparaison des données observées (mesure de l'échantillon PDO1) et expliquées par le résultat du problème inverse pour les ROI 1 et 2. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudeà 2σ, et les différentes courbes représentent les contributions des activités initiales de ^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi aux activités observées.

des données robustes mais associées à une large incertitude (70 % pour ^{218}Po, environ 25 % pour les deux autres isotopes, à 2σ). Ce constat est évidemment à mettre en rapport avec les très faibles niveaux d'activité dans les panaches très dilués que nous avons pu échantillonner en 2020. En accédant à un gaz plus concentré, la statistique de comptage serait évidemment meilleure et la précision finale sur les résultats s'en trouverait améliorer. Quoi qu'il en soit, c'est ce traitement mathématique que nous avons appliqué à l'ensemble des échantillons prélevés et dont les résultats sont discutés dans le chapitre 7.

Chapitre 7

Systématique ^{222}Rn-^{218}Po-^{214}Pb-^{214}Bi-^{214}Po-^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po dans le panache de l'Etna : premières interprétations et contraintes sur le dégazage magmatique

7.1 Introduction

Dans les chapitres précédents (4, 5 et 6), nous avons présenté les développements instrumentaux et métrologiques réalisés au cours de cette thèse dans l'objectif de mesurer les descendants du radon dans les panaches volcaniques. Outre la conception et la réalisation de l'instrument RAVIOLI, une grande partie du travail effectué a consisté à mettre au point une procédure d'étalonnage des détecteurs, une méthode de correction de l'atténuation α dans les filtres de prélèvement ainsi qu'une inversion permettant de déterminer les activités volumiques des descendants dans le panache à partir des données brutes fournies par l'appareil. Afin d'orienter et valider ces développements, l'instrument et l'ensemble des méthodes associées ont été testés à plusieurs reprises sur l'Etna. Les données recueillies au cours de ces campagnes de mesure nous ont non seulement permis de confirmer et d'affiner les diverses solutions techniques retenues mais également d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension des émissions de radioactivité gazeuse par les volcans. Cet ultime chapitre a donc pour objectif de présenter les premiers résultats volcanologiques obtenus avec l'instrument RAVIOLI et de mettre en perspectives les différentes approches de mesure du radon qui ont été explorées au cours de cette thèse : de la dosimétrie passive intégrée à la mesure ponctuelle des descendants, sans oublier la dosimétrie électronique «rapide » et la mesure volumique directe par scintillation.

Revenons aux motivations qui ont présidé au développement de l'instrument RAVIOLI. Du point de vue volcanologique, l'objectif principal visé est de déterminer l'ampleur des émissions de radon

associées aux panaches de gaz magmatiques. Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 2, ces émissions sont extrêmement peu documentées et permettraient de mieux contraindre la dynamique de dégazage des volcans actifs, notamment via un couplage avec la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi ^{210}Po. Dans cette optique, la mesure du radon via ses descendants de vie courte piégés sur filtre présente l'avantage décisif de pouvoir être couplée directement à la mesure des descendants de vie longue (^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po). En effet, les descendants de vie courte et de vie longue peuvent être analysés sur un même filtre. Cependant, la mesure du radon dans les panaches via ses descendants de vie courte n'est pas sans poser plusieurs difficultés. Deux principaux défis doivent être relevés :

1) Le premier défi concerne la soustraction de l'activité atmosphérique locale. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, les niveaux de radon dans l'air peuvent être très élevés dans l'environnement d'un cratère actif et reflètent la contribution de plusieurs sources distinctes. Par conséquent, un panache de gaz magmatique peut être contaminé par des apports non magmatiques de radon et de descendants (dégazage du sol, fumerolles, atmosphère). La quantification d'une émission magmatique de radon repose donc sur la mise en évidence d'un excès d'activité dans le panache par rapport à l'air environnant.
2) Le second défi est de parvenir à quantifier l'état d'équilibre entre le radon et ses descendants dans l'air. En effet, si les descendants de vie courte ne sont pas à l'équilibre avec le radon, leur activité peut sous-estimer (si le déséquilibre est inférieur à 1, ce qui est le cas le plus probable) ou sur-estimer (si le déséquilibre est supérieur à 1) celle du radon.

Dans un premier temps, nous décrivons les campagnes de mesure que nous avons effectuées sur l'Etna ainsi que l'activité du volcan au cours des deux dernières années. Les mesures obtenues avec l'instrument RAVIOLI sont ensuite présentées et leur signification est discutée en relation avec les deux problématiques évoquées précédemment (contamination du panache par du radon non magmatique, déséquilibre entre le radon et ses descendants de vie courte). Pour ce faire, nous nous appuyons notamment sur les informations apportées par les autres techniques de mesure de ^{222}Rn utilisées au cours de cette thèse. À l'issue de cette discussion, nous présentons un modèle de source permettant d'expliquer les activités de ^{222}Rn et de ses descendants de vie courte observées dans l'air de la zone sommitale du volcan. Nous parvenons ensuite à établir une première contrainte sur l'émission magmatique de ^{222}Rn à l'Etna, que nous comparons aux prédictions des modèles de dégazage actuels.

7.2 Activité volcanique de l'Etna en 2018-2020 et campagnes de mesure

7.2.1 Activité de l'Etna

Les résultats que nous présentons dans ce chapitre sont issus de trois campagnes de mesure effectuées sur l'Etna en 2019 (juin/juillet et septembre) et en 2020 (août). Le choix du volcan Etna comme laboratoire de test pour la mesure in situ des descendants du radon dans les panaches avec RAVIOLI s'inscrit dans la logique déjà présentée dans les chapitres 2 et 3 : d'une part, l'Etna est le berceau des études du déséquilibre radioactif dans les gaz, ce qui permet l'interprétation de nouveaux résultats dans un cadre déjà bien contraint et d'autre part, il présente une activité de dégazage magmatique permanente, ce qui facilite le travail d'échantillonnage. Afin de pouvoir appréhender correctement les résultats présentés

par la suite, il est nécessaire de décrire les traits les plus marquants de l'activité de l'Etna au cours des deux dernières années.

Pour cela, repartons de la description de l'activité que nous avons donnée pour l'année 2018 dans le chapitre 3. Après plus de 16 mois d'absence, l'activité éruptive du volcan a repris en juillet 2018 avec l'apparition d'une activité strombolienne d'intensité faible dans la Bocca Nuova (BN). L'activité a ensuite gagné le Nouveau Cratère du Sud-Est (NSEC) à la fin du mois d'août 2018 où des explosions stromboliennes plus soutenues ainsi qu'un épisode effusif ont été observés. À partir de la mi-septembre et jusqu'au début du mois de novembre, aucun évènement significatif n'a été noté, à l'exception d'un séisme de magnitude 4.6 au début du mois d'octobre. À partir du mois de novembre, le retour d'une activité strombolienne à l'intérieur des cratères sommitaux a été relevé (Marchese *et al.* 2019; Laiolo *et al.* 2019). D'abord intermittente, cette activité s'est ensuite établie de façon permamente à partir du mois de décembre. Cette réactivation des cratère sommitaux s'est accompagnée de l'augmentation continue du flux de SO_2 émis par le volcan (Calvari *et al.* 2020). Enfin, ce regain d'activité a finalement culminé dans l'ouverture d'une fissure éruptive sur le flanc sud-est du volcan pendant la période du 24-27 décembre 2018 (Calvari *et al.* 2020). Cet évènement constitue la première éruption latérale de l'Etna depuis l'éruption de 2008-2009 et a été largement documenté par plusieurs études (Bonforte *et al.* 2019; Cannavo' *et al.* 2019; De Novellis *et al.* 2019; Laiolo *et al.* 2019; Aloisi *et al.* 2020; Calvari *et al.* 2020). Cependant, au contraire des précédentes éruptions latérales, l'éruption de Noël 2018 a émis un volume de magma très modeste de l'ordre de 2.5×10^6 m^3 (Calvari *et al.* 2020), à comparer aux 77×10^6 m^3 émis en 2008-2009 (e.g. Neri *et al.* 2011). Selon les analyses présentées par Calvari *et al.* (2020), l'éruption latérale de 2018 et celle de 2008-2009 présentent néanmoins des caractéristiques comparables en termes d'activité sismique et de déformation, ce qui suggère qu'une partie importante du magma déplacé lors de l'éruption (30×10^6 m^3 selon Bonforte *et al.* 2019) n'a pas trouvé son chemin jusqu'à la surface et demeure stocké dans le système magmatique superficiel.

À l'issue de l'éruption de décembre 2018, une activité strombolienne et des émissions de cendres ont été observées jusqu'au mois de février 2019. L'activité éruptive a ensuite cessé pour quelques mois. À partir de la fin du printemps 2019, le NSEC a de nouveau connu plusieurs phases éruptives impliquant une activité strombolienne et l'émission de coulées de lave depuis des bouches latérales situées à la base du cône (30/05/19-06/06/19, 18/07/19-20/07/19, 27/07/19-28/07/19). Dans la lignée de l'éruption du 24 décembre 2018, ces évènements témoignent probablement de la présence en quantité importante de magma dans le système d'alimentation superficiel. Au-delà de ces épisodes, l'année 2019 a été marquée par la présence d'une activité importante dans tous les cratères sommitaux de l'Etna, impliquant divers phénomènes tels qu'un dégazage actif, des explosions stromboliennes, des émissions de cendres ou encore des épanchements de lave.

En particulier, un fait marquant de l'année 2019 concerne la réactivation de la Voragine (VOR). Ce cratère avait été comblé suite à l'éruption de mai 2016 et n'avait plus été le théâtre d'aucune activité, mis à part l'ouverture d'un évent de dégazage sur sa paroi orientale en août 2016. Dès le début de l'année 2019, plusieurs signes de la réactivation imminente de la Voragine ont été observés. Ces signes incluent notamment l'ouverture de plusieurs bouches à l'intérieur du cratère (en janvier, avril et juin 2019), accompagnées d'explosions mineures et d'émissions sporadiques de cendres. Dans la foulée, à partir

du mois de septembre 2019, une éruption strombolienne intra-cratérique a débutée au fond de l'édifice, signant la fin d'une période de plus de trois ans d'inactivité. Ce régime éruptif, caractérisé par des phases explosives d'intensité variable et des épisodes d'effusion de lave à l'intérieur du cratère, a duré de façon quasi permanente jusqu'au mois de juin 2020. Le retour de l'activité au sein de la Voragine n'a pas été sans conséquence quant à la morphologie du Cratère Central de l'Etna (incluant les cratères VOR et BN). En effet, l'activité strombolienne quasi permanente pendant presque un an a construit plusieurs cônes de scories qui occupent désormais l'ensemble de la Voragine. D'autre part, les coulées de lave émises depuis la base de ces cônes se sont déversées dans la Bocca Nuova, ce qui a eu pour conséquence d'obstruer totalement ce cratère. A partir de l'été 2020, plusieurs effondrements internes dans la Bocca Nuova ont été rapportés et indiquent sa réouverture progressive.

7.2.2 Campagnes de mesure

Au cours des campagnes de mesure que nous effectuées au cours de cette thèse, nous nous sommes concentrés principalement sur le Cratère Central de l'Etna (Bocca Nuova et Voragine, voir la figure 7.1). D'une part, ce cratère présente la particularité d'abriter presque continuellement une activité de dégazage en conduit ouvert, ce qui est une condition nécessaire à l'échantillonnage d'un panache de gaz magmatique. D'autre part, celui-ci présente l'avantage non négligeable d'être relativement accessible et sûr en comparaison du Nouveau Cratère du Sud-Est ou du Cratère Nord-Est. Les panaches de ces deux cratères ont cependant pu être échantillonnés de façon ponctuelle en saisissant l'opportunité offerte par un vent de direction favorable. La figure 7.1 représente l'ensemble des sites où nous avons effectué des prélèvements d'air ainsi que les différents vents permettant d'échantillonner tel ou tel panache.

Lors des trois campagnes de mesure, les conditions volcanologiques que nous avons rencontrées étaient largement différentes. En juin/juillet 2019, la Bocca Nuova était encore ouverte et présentait deux bouches actives qui émettaient un panache de gaz que nous avons pu échantillonner depuis la lèvre sud-est (zone BN-SE sur la figure 7.1a). Nous avons également pu échantillonner le panache émis par le cratère Nord-Est depuis son flanc sud-ouest (zone NEC-SW sur la figure 7.1a). En septembre/octobre 2019, l'apparition de l'activité intra-cratérique au sein de la Voragine nous a empêchés d'effectuer des prélèvements de panache pour des raisons de sécurité. En août 2020, la situation du Cratère Central était radicalement différente de l'année précédente. Les deux bouches actives de la BN étaient recouvertes par les produits de l'éruption de la Voragine et commençaient à peine à se reformer. Par conséquent, le dégazage dans ce cratère s'effectuait principalement à travers des champs fumerolliens et des fractures internes. Le panache généré par cette activité de dégazage, très peu développé, a été échantillonné depuis la lèvre sud-est. L'éruption de la Voragine était quant à elle terminée et très peu de gaz s'échappait encore de ce cratère. À l'inverse, la majorité du dégazage s'effectuait depuis le Nouveau Cratère du Sud-Est qu'une activité strombolienne rendait inaccessible. Cependant, ce panache a pu être ponctuellement échantillonné à distance depuis le nord-est du volcan, à l'occasion d'un vent de sud-ouest (voir la figure 7.1b).

En plus de ces échantillons de panache, de nombreux échantillons de blanc atmosphérique ont été prélevés. Ces prélèvement ont été effectués depuis la lèvre de la Bocca Nuova à l'abri du panache (zones BN-W et BN-SW sur la figure 7.1a) ou depuis des sites situés à distance des cratères mais dans la zone

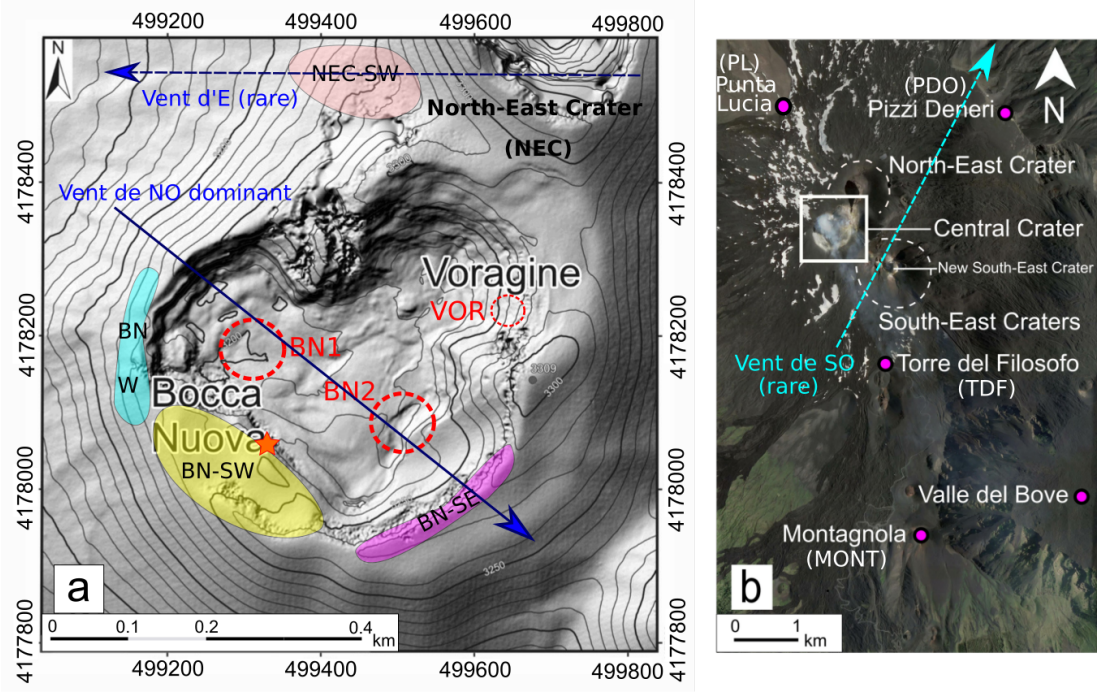


Figure 7.1 – Carte de la zone sommitale de l'Etna présentant les différents sites d'échantillonnage des gaz étudiés. La figure est modifiée de la figure 3.1 (Terray *et al.* 2020b). (a) Focus sur le Cratère Central de l'Etna, composé des cratères Bocca Nuova et Voragine. Les cercles rouges pointillés désignent les bouches de dégazage actives en 2019 (BN1, BN2 et VOR). La flèche bleu en trait plein désigne le régime de vent dominant sur l'Etna (vent de NO, voir la rose des vents de la figure 3.9 pour la période 25/06/19-17/09/19) et la flèche en trait pointillé correspond à un vent d'est, occasionnellement rencontré en 2019. Ce vent a permis l'échantillonnage du panache du Cratère Nord-Est (NEC) depuis l'ouest. Les zones colorées représentent les différentes zones où les échantillons d'air étudiés dans ce chapitre ont été prélevés (BN-W, BN-SW, BN-SE et NEC-SW). L'étoile orange pointe l'emplacement de la fumerolle étudiée en 2020 (voir la table 7.1). (b) Vue plus large de la zone sommitale de l'Etna. L'encart Central Crater correspond à la zone représentée en (a). Les autres sites de prélèvement visités au cours de cette étude sont également représentés (Montagnola, Torre del Filosofo, Punta Lucia et Pizzi Deneri Observatory). La flèche bleue en trait pointillé désigne le vent de SO qui nous a permis d'échantillonner le panache du NSEC en août 2020 (voir la table 7.1).

sommitale du volcan (Montagnola, Torre del Fisolofo, Punta Lucia, Pizzi Deneri, voir la figure 7.1b).

Enfin, un échantillon d'air a également été prélevé à proximité immédiate d'une fumerolle (à quelques mètres de l'évent) afin d'évaluer l'effet de ce type d'émission de gaz sur la teneur en radon de l'air. En effet, de nombreuses fumerolles jalonnent les parois ainsi que la lèvre du Cratère Central. La position de la fumerolle échantillonnée est indiquée sur la figure 7.1a. Les différents prélèvements que nous avons pu effectuer au cours de ces trois missions sont décrits dans la table 7.1.

Table 7.1 – Caractéristiques générales des différents échantillons étudiés dans ce chapitre (date et lieu de prélèvement, volume prélevé, provenance du vent, type d'air échantillonné et diverses observations). Les paramètres techniques de prélèvement (durée et débit d'aspiration) sont donnés dans la table des résultats (table 7.2), afin de pouvoir apprécier leur impact sur les activités volumiques déterminées et leurs incertitudes.

Nom	Date de prélèvement jj :MM :aa hh :mm (GMT+2)	Lieu	Vent	Volume (m^3)	Air échantillonné	Observations
et19-0626-Dx-BN1	26/06/19 12 :59	BN – W	faible	1.4	Panache	Panache de BN1
et19-0627-Dx-NE1	27/06/19 11 :30	NEC – SW	E	1.4	Panache	Panache du NEC
et19-0627-Dx-NE2	27/06/19 12 :28	NEC – SW	E	3.0	Panache	Panache du NEC
et19-0702-Dx-BLK1	02/07/19 15 :55	TDF	NO	2.0	Blanc	
et19-0704-Dx-BN1	04/07/19 15 :03	BN – SE	NO	1.4	Panache	Panache BN1 + BN 2
et19-0705-Dx-BN1	05/07/19 13 :40	BN – SE	NO	2.5	Panache	Panache BN1 + BN 2
et19-0924-D1-BLK1	24/09/19 14 :55	MONT	NO	0.7	Blanc	
et19-0924-D2-BLK2	24/09/19 15 :20	MONT	NO	1.7	Blanc	
et20-0825-D2-BLK1	25/08/20 13 :17	BN – W	NO	9.5	Blanc	
et20-0826-D3-BLK1	26/08/20 13 :11	BN – W	NO	1.2	Blanc	
et20-0826-D6-BN1	26/08/20 13 :14	BN – SE	NO	2.6	Panache	Dégazage diffus BN
et20-0826-D5-BLK2	26/08/20 14 :32	BN – W	NO	1.3	Blanc	
et20-0826-D4-BN2	26/08/20 14 :32	BN – SE	NO	3.0	Panache	Dégazage diffus BN
et20-0827-D6-BN1	27/08/20 12 :53	BN – SE	NO	2.8	Panache	Pas de blanc associé
et20-0827-D1-BLK1	27/08/20 13 :44	BN – W	NO	1.2	Blanc	
et20-0827-D4-BN2	27/08/20 13 :44	BN – SE	NO	2.5	Panache	Dégazage diffus BN
et20-0829-D2-BLK2	29/08/20 13 :19	BN – SW	faible	3.0	Blanc	
et20-0829-D3-BLK1	29/08/20 13 :19	BN – SW	faible	1.2	Blanc	
et20-0829-D4-BN1	29/08/20 15 :07	BN – SW	faible	2.5	Fumerolle	Fumerolle de basse température
et20-0829-D5-BLK3	29/08/20 15 :07	BN – SW	faible	1.2	Blanc	
et20-0831-D1-BLK1	31/08/20 12 :17	PL	SO	1.2	Blanc	
et20-0831-D2-PDO1	31/08/20 12 :17	PDO	SO	2.8	Panache	Panache du NSEC
et20-0831-D3-BLK2	31/08/20 14 :37	PDO	SO	1.8	Blanc (+panache)	Panache du NSEC + NEC (par intermittence)
et20-0831-D4-PDO2	31/08/20 14 :37	PDO	SO	5.0	Panache	Panache du NSEC + NEC

7.3 Résultats des campagnes de mesure

Les activités des descendants de vie courte de ^{222}Rn que nous avons obtenues sont reportées dans la table 7.2. La figure 7.2 représente l'ensemble des résultats pour les 24 échantillons étudiés. Avant d'aborder l'analyse détaillée des résultats, il convient de décrire brièvement les données d'un point de vue purement métrologique. Quelques faits importants peuvent être relevés :

1) plusieurs échantillons présentent une atténuation α significative et ce malgré l'utilisation de filtres en PTFE. Ce résultat confirme bien l'importance de prendre en compte cette atténuation comme nous l'avons montré dans le chapitre 6. Cette atténuation demeure toutefois limitée à moins de 20 %. De façon intéressante, la présence d'une atténuation significative de ^{214}Po n'est pas toujours associée à une atténuation de ^{210}Po et vice-versa. Par conséquent, ces différences ne semblent pas pouvoir s'expliquer par la seule différence d'énergie entre les deux descendants. En dépit de larges incertitudes, la discordance entre les deux isotopes demeure significative pour plusieurs échantillons, ce qui suggère que les descendants de vie courte et de vie longue de ^{222}Rn ne sont pas nécessairement portés par des particules d'aérosols équivalentes ou bien que l'état du filtre évolue entre la mesure de ^{214}Po (une heure après le prélèvement) et la mesure de ^{210}Po (quelques jours à quelques semaines plus tard).

2) la quantification des activités accumulées sur le filtre à la fin du prélèvement n'est pas possible pour tous les échantillons et tous les isotopes. Cela est particulièrement vrai pour ^{210}Po qui n'est pas détecté dans la moitié des cas. Comme nous le verrons plus tard, cela est dû à la très faible activité de ^{210}Po dans l'air atmosphérique. C'est aussi le cas de ^{218}Po, avec quatre échantillons ne permettant pas de confirmer une détection. Les activités de ^{218}Po détectées sont associées à des incertitudes de l'ordre de 100 % (valeur relative). Les activités de ^{218}Po sont donc en limite de détection et l'information que l'on peut en tirer doit être considérée avec beaucoup de précaution. À l'inverse, les activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi sont toujours déterminées et ce, avec une incertitude beaucoup plus réduite (20 % en moyenne pour ^{214}Bi et 30 % en moyenne pour ^{214}Pb, à 2σ).

3) un constat similaire peut être dressé pour les activités volumiques déterminées à partir des activités accumulées sur filtre. Dans le cas de ^{210}Po, la correspondance entre les deux activités est directe du fait de la stabilité de l'isotope à l'échelle d'un prélèvement. De façon contrastée, l'évolution des activités des descendants de vie courte dans le filtre au cours du prélèvement rend cette relation plus complexe. Cependant, les constats effectués pour les activités accumulées demeurent valables pour les activités volumiques : l'activité volumique de ^{218}Po est soit non détectable soit associée à une incertitude large, et les activités volumiques de ^{214}Pb et ^{214}Bi sont généralement quantifiables avec une meilleure précision (à l'exception de deux échantillons).

Table 7.2 – Résultats des analyses de radioactivité obtenus avec l'instrument RAVIOLI. Les grandeurs rapportées sont les activités à la fin du prélèvement et les activités volumiques dans l'air pour ^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi et ^{210}Po. Toutes les incertitudes sont données à 2σ. Lorsqu'une activité ou une activité volumique est en dessous du seuil de décision, on reporte la valeur de la limite de détection a posteriori pour la grandeur en question (le seuil de décision est calculé pour un risque d'erreur de première espèce et de seconde espèce égal à 5 % et la limite de détection a posteriori correspond à un intervalle de confiance à 95 %, voir la sous-section 6.4.4 pour plus de détails). L'atténuation α est définie comme le rapport du rendement de détection vrai sur le rendement correspondant à un dépôt surfacique des aérosols sur le filtre (voir la section 5.3). L'incertitude absolue pour chaque valeur est de l'ordre de 5 % d'atténuation (2σ).

Échantillon	Prélèvement				Atténuation α		Activités à la fin du prélèvement				Activités volumiques dans l'air			
	Durée (min)	Débit ($m^3\,h^{-1}$)	Vol. (m^3)	Délai (min)	^{214}Po (%)	^{210}Po (%)	^{218}Po (Bq)	^{214}Pb (Bq)	^{214}Bi (Bq)	^{210}Po (Bq)	^{218}Po ($Bq\,m^{-3}$)	^{214}Pb ($Bq\,m^{-3}$)	^{214}Bi ($Bq\,m^{-3}$)	^{210}Po ($Bq\,m^{-3}$)
et19-0626-Dx-BN1	33	2.6	1.4	2.8	n.d.[a]	11%	0.6 ± 0.3	1.6 ± 0.2	1.4 ± 0.2	0.34 ± 0.03	2.9 ± 1.7	1.4 ± 0.3	0.8 ± 0.3	0.24 ± 0.02
et19-0627-Dx-NE1	33	2.6	1.4	3.8	15%	7%	< 0.8	1.9 ± 0.2	1.6 ± 0.2	0.18 ± 0.01	< 4.2	1.8 ± 0.4	0.9 ± 0.4	0.12 ± 0.01
et19-0627-Dx-NE2	69	2.6	3.0	5.5	8%	10%	< 0.9	1.8 ± 0.3	2.1 ± 0.3	0.26 ± 0.02	< 4.9	1.1 ± 0.5	0.7 ± 0.4	0.09 ± 0.01
et19-0702-Dx-BLK1	45	2.6	2.0	0.5	n.d.	s.o.[b]	0.3 ± 0.2	1.7 ± 0.2	2.1 ± 0.2	< l.d.[c]	1.4 ± 0.9	1.3 ± 0.2	1.2 ± 0.3	< l.d. [d]
et19-0704-Dx-BN1	32	2.6	1.4	0.6	n.d.	19%	< 0.2	0.5 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.16 ± 0.01	< 0.8	0.5 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.11 ± 0.01
et19-0705-Dx-BN1	58	2.6	2.5	1.0	8%	20%	0.2 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.38 ± 0.03	1.2 ± 0.9	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.15 ± 0.01
et19-0924-D1-BLK1	15	2.6	0.7	0.5	n.d.	s.o.	< 0.2	0.7 ± 0.2	0.5 ± 0.1	< l.d.	< 1.0	1.2 ± 0.4	0.7 ± 0.4	< l.d.
et19-0924-D2-BLK2	40	2.6	1.7	0.6	n.d.	s.o.	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.9 ± 0.2	< l.d.	0.8 ± 0.6	0.4 ± 0.2	0.7 ± 0.3	< l.d.
et20-0825-D2-BLK1	70	8.1	9.5	1.8	n.d.	s.o.	0.5 ± 0.2	1.4 ± 0.2	2.1 ± 0.2	< l.d.	0.8 ± 0.4	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1	< l.d.
et20-0826-D3-BLK1	31	2.4	1.2	2.5	n.d.	s.o.	0.8 ± 0.3	1.2 ± 0.2	1.2 ± 0.2	< l.d.	4.3 ± 1.7	0.9 ± 0.3	1.0 ± 0.3	< l.d.
et20-0826-D6-BN1	26	6.0	2.6	14.0	20%	n.d.	< 13	1.9 ± 1.1	2.3 ± 0.5	0.033 ± 0.003	< 29	< 0.5	1.0 ± 0.5	0.013 ± 0.001
et20-0826-D5-BLK2	32	2.4	1.3	4.5	n.d.	s.o.	0.3 ± 0.3	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2	< l.d.	1.5 ± 1.6	0.9 ± 0.3	0.7 ± 0.4	< l.d.
et20-0826-D4-BN2	32	5.7	3.0	9.0	16%	8%	2.8 ± 2.8	2.2 ± 0.4	3.2 ± 0.4	0.016 ± 0.002	6.6 ± 6.7	0.4 ± 0.9	1.2 ± 0.3	0.0053 ± 0.0005
et20-0827-D6-BN1	30	5.9	2.8	3.0	11%	n.d.	0.1 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.009 ± 0.001	3.8 ± 5.8	< 0.5	0.3	0.0033 ± 0.0004
et20-0827-D1-BLK1	30	2.4	1.2	1.3	n.d.	s.o.	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.2	0.3 ± 0.1	< l.d.	1.6 ± 0.8	0.3 ± 0.3	0.3 ± 0.3	< l.d.
et20-0827-D4-BN2	30	5.1	2.5	2.1	n.d.	7%	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.019 ± 0.002	0.4 ± 0.6	0.6 ± 0.3	0.6 ± 0.3	0.0077 ± 0.0007
et20-0829-D3-BLK1	30	2.4	1.2	1.3	n.d.	s.o.	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.3	0.6 ± 0.2	< l.d.	1.4 ± 0.8	0.7 ± 0.4	0.3 ± 0.4	< l.d.
et20-0829-D2-BLK2	30	6.0	3.0	1.0	n.d.	s.o.	0.2 ± 0.1	1.1 ± 0.2	1.5 ± 0.2	< l.d.	0.4 ± 0.3	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1	< l.d.
et20-0829-D5-BLK3	30	2.4	1.2	1.3	n.d.	s.o.	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.8 ± 0.2	< l.d.	1.1 ± 0.8	0.7 ± 0.2	0.7 ± 0.3	< l.d.
et20-0829-D4-BN1	30	5.1	2.5	1.5	20%	s.o.	0.4 ± 0.5	0.8 ± 0.2	1.7 ± 0.2	< l.d.	2.9 ± 3.1	4.6 ± 1.2	9.1 ± 1.2	< l.d.
et20-0831-D1-BLK1	30	2.4	1.2	0.9	n.d.	s.o.	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1	< l.d.	0.3 ± 0.5	0.6 ± 0.2	0.5 ± 0.2	< l.d.
et20-0831-D2-PDO1	30	5.5	2.8	1.6	n.d.	n.d.	0.3 ± 0.2	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.2	0.017 ± 0.002	0.8 ± 0.5	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.0063 ± 0.0006
et20-0831-D3-BLK2	45	2.4	1.8	1.1	n.d.	n.d.	0.3 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.1	0.012 ± 0.002	1.4 ± 0.9	0.6 ± 0.2	0.4 ± 0.2	0.0065 ± 0.0009
et20-0831-D4-PDO2	45	6.6	5.0	2.7	n.d.	n.d.	0.5 ± 0.3	1.9 ± 0.3	2.3 ± 0.3	0.039 ± 0.003	1.0 ± 0.6	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.0080 ± 0.0005

a. n.d. : non déterminable compte tenu de la précision de la méthode. On peut considérer que la plus faible atténuation détectable est de l'ordre de 5 %.
b. s.o. : sans objet du fait de l'absence de ^{210}Po en quantité significative dans l'échantillon.
c. l.d. : la limite de détection en activité de ^{210}Po est de 1 mBq.
d. l.d. : la limite de détection en activité volumique de ^{210}Po est inférieure à 1 mBq m^{-3}. Compte tenu des volumes prélevés, elle se situe entre 0.1 mBq m^{-3} et 0.8 mBq m^{-3}.

7.4 Origine et signification des descendants de vie courte de ^{222}Rn dans le panache

7.4.1 Niveaux d'activité et équilibre de la chaine ^{218}Po-^{214}Pb ^{214}Bi

Avant de discuter les problématiques de contamination des panaches et d'équilibre des descendants avec le radon, il est utile de décrire les données en termes de niveaux d'activités et d'équilibre radioactif. En ce qui concerne les niveaux d'activités, la figure 7.2 permet de distinguer une variabilité plus importante pour ^{218}Po que pour ^{214}Pb et ^{214}Bi. Les activités de ^{218}Po sont en effet comprises entre 0.3 Bq m^{-3} et 6.6 Bq m^{-3} alors que ^{214}Pb et ^{214}Bi évoluent dans la gamme 0.1-1.8 Bq m^{-3}, si l'on exclut l'échantillon de fumerolle qui présente des activités nettement plus élevées. Cependant, cette différence observée à première vue doit être tempérée par les incertitudes très importantes associées à la mesure de ^{218}Po. Pour la plupart des échantillons présentant une activité de ^{218}Po supérieure à 2 Bq m^{-3}, l'écart avec les activités de ^{214}Pb ou ^{214}Bi n'est pas significatif compte tenu des barres d'erreur.

La comparaison des activités de ^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi pour chacun des échantillons est également instructive. Dans une majorité des échantillons (17 sur 24), les résultats obtenus ne permettent pas de rejeter l'hypothèse d'un équilibre entre les trois premiers descendants de ^{222}Rn. Dans trois autres échantillons, les activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi apparaissent compatibles mais l'activité de ^{218}Po est légèrement supérieure compte tenu des barres d'erreur. Enfin, un nombre restreint d'échantillons présente une différence significative d'activité entre ^{214}Pb et ^{214}Bi. Dans ce cas, l'activité de ^{214}Bi est soit supérieure à l'activité de ^{214}Pb (n=3, ^{214}Bi/^{214}Pb $\approx$ 2) soit légèrement inférieure (n=1, ^{214}Bi/^{214}Pb $\approx$ 1/2).

Une majorité des échantillons présentent donc des activités similaires pour les trois premiers descendants de ^{222}Rn. Cette situation, comme nous le rappelons par la suite, est tout à fait cohérente avec un modèle de production par décroissance de ^{222}Rn dans l'air (e.g. Jacobi & André 1963). Afin de ne pas introduire de biais significatif dans les analyses qui suivent, nous considérons donc uniquement les activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi comme indicateurs de la valeur d'équilibre des descendants du radon dans nos échantillons.

Ces valeurs d'équilibre peuvent être comparées aux mesures rapportées par Lambert *et al.* (1976) lors de leur étude pionnière sur l'Etna. Les niveaux de descendants de vie courte de ^{222}Rn rapportés dans le panache et dans l'atmosphère locale par cette étude sont de l'ordre de 0.6-2.9 Bq m^{-3} et 0.5-1.9 Bq m^{-3}, respectivement. Ces niveaux sont donc parfaitement compatibles avec les niveaux que nous avons mesurés en 2019-2020.

7.4.2 Contamination des panaches

À l'instar des conclusions de Lambert *et al.* (1976), le premier constat qu'impose l'analyse des résultats est qu'il n'est pas possible de mettre en évidence un excès de descendants de vie courte dans les échantillons de panache par rapport aux échantillons de blanc atmosphérique. Ce constat est particulièrement éloquent si l'on compare statistiquement les deux types d'échantillons : l'activité volumique moyenne (^{214}Pb et ^{214}Bi confondus) est de 0.7 ± 0.4 Bq m^{-3} (écart-type à 1σ) pour les échantillons de panache, et de 0.7 ± 0.3 Bq m^{-3} pour les échantillons de blanc. Aucune différence significative n'est donc observée. Ce constat est également valable quand l'on compare les échantillons

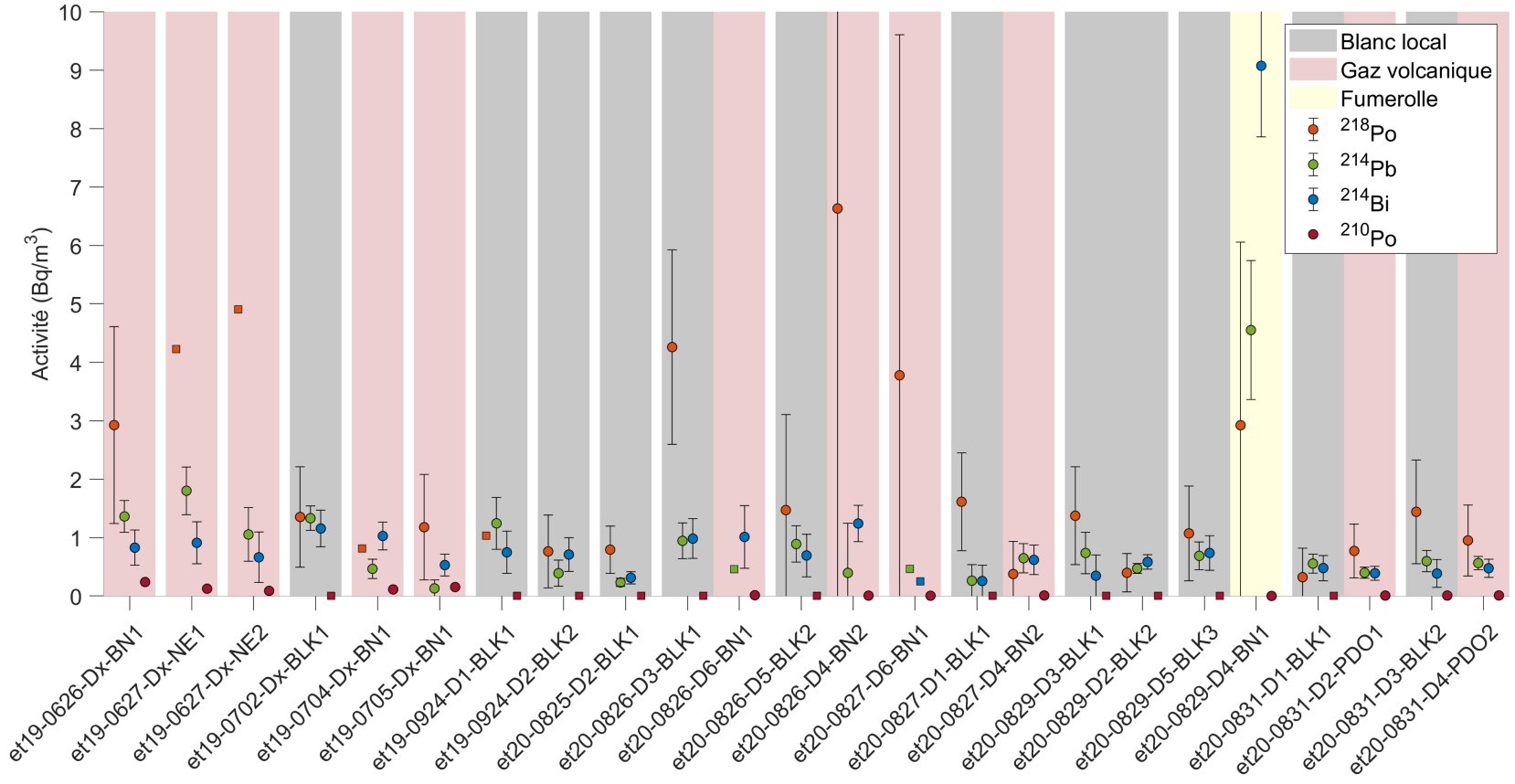


FIGURE 7.2 – Représentation graphique de l'ensemble des activités volumiques des descendants du radon obtenues avec RAVIOLI et décrits dans la table 7.2. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes à 2σ. Lorsqu'une activité n'a pas pu être déterminée, les figurés carrés désignent les limites de détection. Les plages grises correspondent aux échantillons de blanc atmosphérique local, les plages roses aux échantillons collectés dans les panaches de gaz volcanique et les plages jaunes aux échantillons collectés aux abords immédiats d'un évent fumerollien. Lorsque deux plages colorées se touchent, cela signifie que les échantillons ont été prélevés simultanément.

de panache et de blanc prélevés simultanément (voir la figure 7.2). Les quatre paires de prélèvements simultanés ne présentent pas de différences significatives au niveau des activités de ^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi.

Une première explication de cette situation consiste à invoquer une contamination des échantillons de blanc atmosphérique par les gaz volcaniques émis par le cratère. Cependant, cette possibilité peut être éliminée facilement en observant que les échantillons de blanc prélevés sur la lèvre du cratère ne sont pas plus concentrés que les échantillons de blancs prélevés à distance (Torre del Filosofo, Punta Lucia ou Montagnola, voir la figure 7.1). Dans un tel scénario, la contamination des blancs devrait en effet être nettement plus importante pour les échantillons prélevés à proximité du cratère.

Alternativement, l'hypothèse la plus probable est que les panaches de gaz échantillonnés sont largement contaminés en radon par l'air atmosphérique dans lequel le gaz volcanique pur est injecté. Le radon d'origine volcanique serait alors largement masqué par la composante atmosphérique dans le panache, empêchant d'observer la signature magmatique. En d'autres termes, soit le gaz volcanique primaire est peu enrichi en radon et ses descendants, ce que les études dosimétriques contredisent, soit les échantillons que nous avons prélevés sont trop dilués, ce qui est cohérent avec la difficulté à échantillonner (2019) ou bien la faiblesse du panache gazeux (2020). Afin de s'assurer que nos données sont convenablement expliquées par cette seconde hypothèse et qu'elles ne permettent pas de faire émerger un excès de radon propre au gaz volcanique, il est intéressant de s'appuyer sur les activités de ^{210}Po. En effet, le ^{210}Po peut être utilisé comme un traceur du dégazage volcanique dans la mesure où sa concentration atmosphérique est négligeable devant les niveaux habituellement rencontrés dans les panaches (voir la figure 2.3 par exemple). En représentant les activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi en fonction de l'activité de ^{210}Po pour l'ensemble des échantillons (figure 7.3), plusieurs observations peuvent être effectuées :

- les activités de ^{210}Po permettent de séparer très nettement les échantillons de panache des échantillons de blanc. En effet, tous les échantillons de blanc ont des teneurs en ^{210}Po en dessous de la limite de détection ($< 1\,\mathrm{mBq\,m^{-3}}$), alors que les activités peuvent être quantifiées pour chacun des échantillons de panache. Par ailleurs, les échantillons de panache collectés en 2020 présentent des activités de ^{210}Po considérablement inférieures aux valeurs obtenues en 2019, valeurs qui elles-mêmes s'établissent à des niveaux modestes au regard de la gamme des valeurs rapportées dans la littérature (voir la figure 2.3). Cela confirme que la source magmatique était encore moins prépondérante en 2020 qu'en 2019, ce qui est tout à fait cohérent avec la fermeture de la Bocca Nuova par l'éruption de la Voragine qui a débutée en septembre 2019.
- quelque soit le niveau de ^{210}Po dans les échantillons, les activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi demeurent dans la gamme de valeur des blancs atmosphériques. De plus, on n'observe aucune corrélation entre les activités des descendants de vie courte et l'activité de ^{210}Po, y compris pour les échantillons dont la composante volcanique est la plus marquée. Cela confirme l'absence d'excès d'activité détectable en ^{214}Pb et ^{214}Bi dans le panache.
- l'unique échantillon de fumerolle que nous avons analysé présente une anomalie significative en ^{214}Pb et ^{214}Bi mais est dépourvu de ^{210}Po au même titre que les blancs atmosphériques. Cela suggère que les fumerolles localisées sur la lèvre du cratère ne peuvent pas contaminer significativement le panache en ^{210}Po mais peuvent induire à quelques mètres un excès de ^{214}Pb et ^{214}Bi de l'ordre de 5-10 $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$. Cet excès fumerollien est susceptible de contaminer significativement

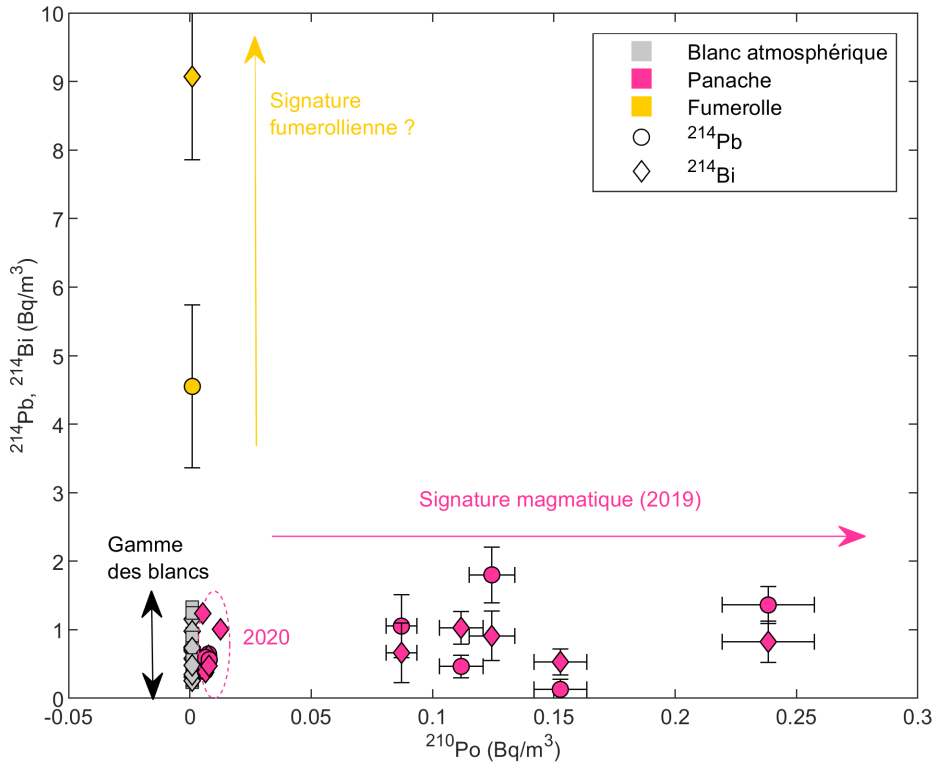


FIGURE 7.3 – Diagramme de l'activité des descendants de vie courte de ^{222}Rn (^{214}Pb et ^{214}Bi) en fonction de l'acitivité de ^{218}Po. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes à 2σ.

un échantillon de panache dans les mêmes conditions de dilution de la source magmatique.

Afin de mieux de comprendre les limites affectant l'identification de la composante magmatique du radon dans les panaches, interrogeons-nous sur l'origine des descendants de vie courte présents dans l'atmosphère du cratère. Trois origines principales peuvent être proposées : (1) les descendants peuvent être émis par des fumerolles localisées sur la lèvre, sur les flancs ou sur les parois internes du cratère ; (2) les descendants peuvent être produits par la désintégration dans l'atmosphère des atomes de radon émis par dégazage diffus à travers le sol et (3) les descendants du radon peuvent être apportées avec les masses d'air atmosphériques advectées par le vent. Avec le peu de données dont nous disposons, il est délicat de quantifier précisément la part de chacune de ces deux origines (émission directe ou production dans l'atmosphère). En revanche, plusieurs éléments de réponse peuvent être proposés.

Tout d'abord, l'absence de différence significative entre les échantillons de blancs collectés sur la lèvre du cratère et ceux prélevés à distance plus importante suggère que l'émission directe par les fumerolles ne peut pas jouer un rôle prépondérant dans le budget atmosphérique local des descendants du radon. Un élément de réponse plus robuste est fourni par l'analyse du rapport ^{214}Bi/^{214}Pb dans les échantillons (figure 7.4). Ce rapport est nettement supérieur à 1 dans l'unique échantillon de gaz fumerollien que nous avons recueilli où il vaut environ deux. Ce déséquilibre radioactif en faveur de

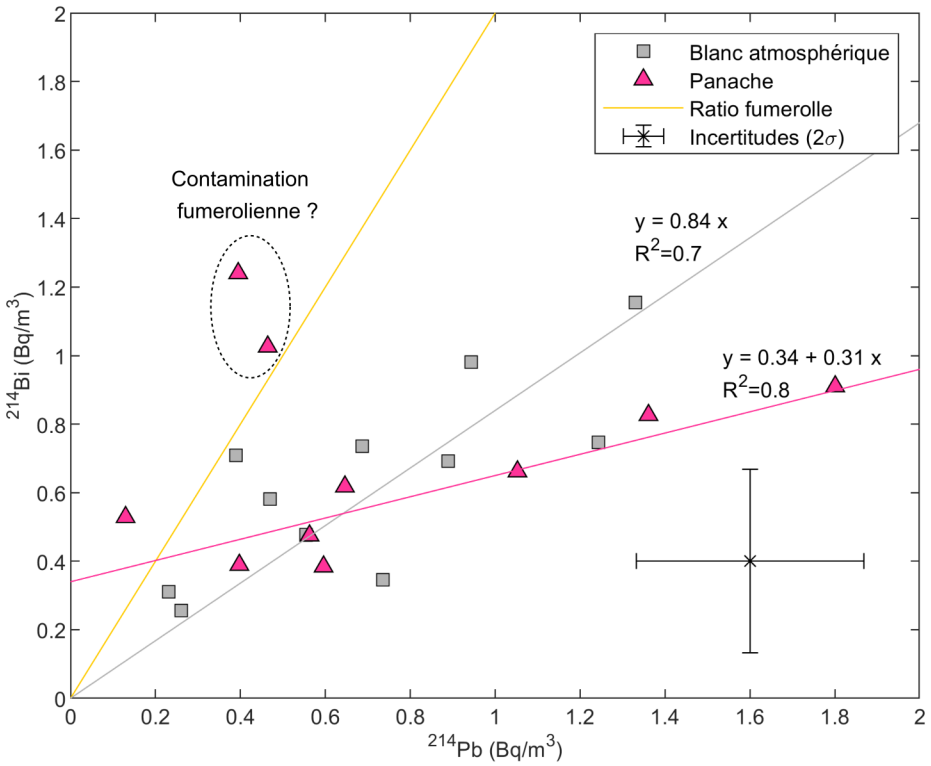


Figure 7.4 – Diagramme de l'activité volumique de ^{214}Bi en fonction de l'activité volumique de ^{214}Pb dans les échantillons de panache et de blanc atmosphérique. Le déséquilibre ^{214}Bi/^{214}Pb déterminé à partir de l'échantillon de fumerolle est représenté par la droite de couleur jaune. Les droites grises et roses représentent les tendances linéaires ajustant au mieux les mesures effectuées dans les blancs et dans le panache (voir texte). Deux échantillons de panache s'éloignent significativement de la tendance définie par les autres échantillons et n'ont pas été pris en compte dans l'ajustement.

^{214}Bi peut s'expliquer qualitativement par une différence de rétention entre le bismuth et le plomb dans le système hydrothermal. De façon contrastée, les rapports ^{214}Bi/^{214}Pb des échantillons de blancs atmosphériques ne sont pas significativement différents de 1 et définissent une tendance linéaire de pente inférieure à 1 (voir la figure 7.4), de l'ordre de 0.8. Dans la mesure où ces échantillons sont largement préservés des émissions fumerolliennes, on peut supposer que cette tendance caractérise les descendants du radon produits par décroissance du radon dans l'atmosphère. Les échantillons de panache définissent quant à eux une tendance affine avec une ordonnée à l'origine non nulle (pente de 0.3 et ordonnée de 0.3 Bq m^{-3}, voir la figure 7.4). Même si la pente de cette tendance est assez inférieure à celle obtenue pour les échantillons de blancs atmosphériques, le rapport ^{214}Bi/^{214}Pb est globalement compatible entre les deux types d'échantillons compte tenu des incertitudes importantes. On note par ailleurs que deux échantillons présentent un déséquilibre ^{214}Bi/^{214}Pb significativement supérieur à 1, compatible avec le rapport mesuré à proximité de la fumerolle. Ces résultats suggèrent donc que le budget atmosphérique local de ^{214}Pb et ^{214}Bi est contrôlé majoritairement par la décroissance de ^{222}Rn dans l'atmosphère,

avec néanmoins une contribution potentielle des émissions fumerolliennes dans certaines configurations.

7.4.3 Des descendants au radon : considérations sur le facteur d'équilibre

7.4.3.1 Déséquilibre entre le radon et ses descendants

Si les données que nous avons recueillies ne permettent pas de mettre en évidence un excès de descendants de vie courte associé au panache, la question de l'état d'équilibre entre ^{222}Rn et ses premiers descendants demeure. De ce point de vue, les résultats que nous avons obtenus apportent plusieurs informations intéressantes.

Le questionnement à propos de l'équilibre entre le radon et ses descendants peut être introduit en comparant les activités mesurées avec RAVIOLI et les activités de ^{222}Rn déterminées par les autres méthodes que nous avons utilisées au cours de cette thèse. Ces méthodes incluent la dosimétrie passive intégrée sur plusieurs mois, la dosimétrie électronique intégrée sur plusieurs heures et la mesure quasi ponctuelle dans une fiole scintillante (cf. chapitre 3). Les niveaux moyens de ^{222}Rn mesurés en 2019 dans l'air du cratère par les méthodes dosimétriques se situent dans la gamme 60-160 Bq m^{-3} (voir la table 3.2 et figure 3.13). Les rares mesures effectuées à l'aide de la fiole scintillante aboutissent quant à elles à des valeurs sensiblement inférieures, comprises dans la gamme 7-21.5 Bq m^{-3} (voir la table 3.4). Dans les deux cas, les activités de ^{222}Rn sont supérieures aux activités des descendants du radon dans l'air que nous avons déterminées. L'écart est environ de deux ordres de grandeurs pour les méthodes dosimétriques et d'un ordre de grandeur pour la mesure par scintillation.

Ces grands écarts témoignent donc a priori d'un fort déséquilibre entre le ^{222}Rn et ses premiers descendants dans l'air. Un tel déséquilibre est un phénomène tout à fait habituel dans la couche limite atmosphérique et, à ce titre, il a été largement documenté depuis plus d'un demi-siècle. L'explication communément acceptée de la formation de ce déséquilibre repose sur divers mécanismes qui engendrent un déplacement des descendants du radon sans affecter le radon lui-même :

1) L'effet dominant est assuré par la diffusion turbulente des descendants du radon vers le sol (Jacobi & André 1963; Beck & Gogolak 1979). Dans les premiers mètres au-dessus du sol, les mouvements turbulents de l'air sont à même de mettre en contact les descendants du radon avec le sol, ce qui entraine leur dépôt et donc leur retrait de l'atmosphère. En d'autres termes, l'absence d'émission de descendants par le sol implique que leur profil de concentration dans l'atmosphère a une condition aux limites nulle à la surface. Il résulte de cette condition aux limites un flux turbulent net de descendants vers le sol, ce qui génère un déséquilibre radioactif avec le radon. À partir d'une certaine altitude, la diffusion turbulente n'est plus assez efficace pour transporter au sol les descendants du radon compte tenu de leur espérance de vie relativement brève (quelques dizaines de minutes tout au plus) et le déséquilibre radioactif avec le radon tend à disparaitre. Cette altitude définit une couche limite atmosphérique dans laquelle un déséquilibre significatif entre le radon et ses premiers descendants est susceptible d'être observé. L'épaisseur de cette couche limite et l'ampleur du déséquilibre sont variables dans le temps et dépendent principalement de l'efficacité du mélange vertical de l'atmosphère. Dans des conditions de mélange vertical faible (couche limite nocturne stable, inversion de surface), seules les premières dizaines de mètres sont

concernées par le déséquilibre radioactif mais celui-ci y est relativement important. À l'inverse, dans des conditions de mélange fort (couche limite diurne classique par exemple), la couche en déséquilibre radioactif est plus épaisse (de l'ordre de quelques centaines de mètres) mais le déséquilibre y est beaucoup plus limité.

2) La sédimentation gravitaire des aérosols joue également un rôle en générant en permanence un flux sortant de descendants hors de l'atmosphère. Cet effet est relativement peu important pour les descendants de vie courte car ils sont portés par des particules très fines (< 1 µm, e.g. Porstendörfer *et al.* 2000) dont le temps de résidence dans l'atmosphère est très supérieur aux demi-vies de ^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi (de l'ordre de quelques jours selon Poet *et al.* 1972).

3) Le lessivage des aérosols a aussi un effet en retirant une partie importante des aérosols de la colonne d'air, tout en ayant une action négligeable sur les atomes de radon (e.g. Fujinami 1996). Si ce processus est susceptible d'avoir un impact majeur sur le déséquilibre dans l'atmosphère, son effet est conditionné à la survenue de précipitations et ne demeure pas dans le temps.

4) Enfin, la mobilité des descendants ionisés dans le champ électrostatique de l'atmosphère peut aussi contribuer à la formation d'un déséquilibre (e.g. Wilkening *et al.* 1966). En effet, une fraction des descendants du radon peuvent acquérir une charge électrique lors de leur formation (e.g. Wieclawik & Perrin 1969) et donc se déplacer en suivant les lignes de champ électrique de l'atmosphère. Le radon n'étant pas soumis à cette mobilité, de par sa neutralité, un déséquilibre radioactif peut donc être généré. Cependant, ce mécanisme semble avoir un effet mineur en conditions normales non-orageuses (Wilkening 1976).

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation des mesures effectuées sur l'Etna, nous avons cherché à quantifier de façon précise le déséquilibre radioactif entre le radon et ses descendants dans l'atmosphère de surface du cratère. Pour cela, on a coutume d'introduire la notation f_{eq} qui désigne le facteur d'équilibre entre le ^{222}Rn et ses premiers descendants [a] :

$$f_{eq} = \frac{C_{de}}{C_{Rn}} \tag{7.1}$$

où C_{de} désigne l'activité volumique des descendants du radon (on prend généralement une valeur moyenne des activités de ^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi, limitée à ^{214}Pb et ^{214}Bi dans notre cas) et C_{Rn} l'activité volumique de ^{222}Rn. Afin de contraindre la valeur de f_{eq} pour les échantillons prélevés sur l'Etna, il est nécessaire d'estimer une activité de ^{222}Rn représentative de la période d'échantillonnage. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, les mesures par dosimétrie passive révèlent une activité moyenne qui intègre la variabilité diurne des concentrations de ^{222}Rn. Or, les échantillons d'air pour la mesure des descendants ont tous été prélevés en fin de matinée ou en début et milieu d'après-midi (voir la table 7.1), c'est-à-dire aux heures auxquelles le mélange vertical dans l'atmosphère est le plus efficace et auxquelles on s'attend à enregistrer les activités de ^{222}Rn les plus faibles de la journée. Par conséquent, les activités déterminées par dosimétrie passive surestiment probablement les activités réelles au moment des prélèvements. La même problématique caractérise les résultats obtenus par dosimétrie électronique dans la mesure où la sensibilité de l'ÆR+ est trop faible pour déterminer une valeur précise sur une ou deux heures de la journée.

a. Notation à ne pas confondre avec la fraction de radon dégazé par le magma, f .

Table 7.3 – Facteur d'équilibre entre ^{222}Rn et ses descendants de vie courte dans trois échantillons de panache.

Échantillon		Activité volumique (Bq m^{-3}, 2σ)		Facteur d'équilibre
Nom	Date	^{222}Rn	^{214}Pb & ^{214}Bi	f_{eq} (2σ)
et19-0627-Dx-NE2	27/06/19 12 :28	9.7 ± 1.5	0.9 ± 0.3	9 % ± 4 %
et19-0704-Dx-BN1	04/07/19 15 :03	21.5 ± 2.8	0.8 ± 0.1	3 % ± 1 %
et19-0705-Dx-BN1	05/07/19 13 :40	12.7 ± 2.0	0.6 ± 0.3	5 % ± 3 %
			Moyenne	6 % ± 3 %

En revanche, les mesures ponctuelles effectuées avec la fiole scintillante peuvent être utilisées pour quantifier le facteur d'équilibre. En effet, celles-ci correspondent à des prélèvements d'air de 15 minutes, effectués de manière synchrone avec les prélèvements de panache. Trois paires de prélèvements simultanés ont été effectuées en 2019 et les résultats sont reportés dans la table 7.3. On constate que les facteurs d'équilibre déterminés sont peu différents compte-tenu des incertitudes, ce qui permet de définir une première estimation de f_{eq} de l'ordre de 6 ± 3 %.

7.4.3.2 Interprétation du facteur d'équilibre

La valeur du facteur d'équilibre que nous avons déterminée peut être comparée aux nombreuses estimations de f_{eq} dans l'air extérieur qui ont été rapportées dans la littérature. Les différentes études que nous avons consultées indiquent que le facteur d'équilibre à 1-2 m du sol évolue dans la gamme 20-120 % (Reineking & Porstendorfer 1990; Porstendörfer *et al.* 1991; Wasiolek & Schery 1993; Wasiolek & James 1995; Dueñas *et al.* 1994; Kojima 1996). Cette gamme est aussi confirmée par une revue récente présentant une compilation de quinze études consacrées à ce sujet (Chen & Harley 2018). Ces diverses mesures permettent de calculer une valeur moyenne de 50 % très proche de la valeur par défaut retenue par l'UNSCEAR pour l'atmosphère de surface (f_{eq} = 60 %, UNSCEAR 2000). Ainsi, la valeur déterminée sur l'Etna apparait significativement plus faible que les valeurs habituellement mesurées dans l'air extérieur.

De rares études ont toutefois rapportées des valeurs de f_{eq} de l'ordre de quelques % (Raviart *et al.* 1996; Mamont-Cieśla & Stawarz 2012), ce qui suggère que des valeurs inférieures à 10 % ne sont pas aberrantes. Afin d'expliquer la valeur de f_{eq} mesurée sur l'Etna, l'étude de Raviart *et al.* (1996) s'avère particulièrement intéressante. L'objectif de travaux de ces auteurs était de déterminer le facteur d'équilibre dans un environnement extérieur affecté par de fortes émissions de ^{222}Rn liées au stockage ponctuel de résidus miniers riches en uranium. Par conséquent, les auteurs ont effectué des mesures au-dessus d'une zone de stockage accueillant un mélange de stériles miniers (1 Bq g^{-1}) et de minerais de faible activité (10 Bq g^{-1}). Dans un tel environnement, le facteur d'équilibre à 1.5 m présente une valeur moyenne de 16 % et des excursions jusqu'à des valeurs de 5 %, généralement obtenues dans l'après-midi en conditions atmosphériques instables. Ces mesures sont donc entièrement compatibles avec la valeur de 6 % déterminée sur l'Etna dans des conditions atmosphériques également instables.

Selon Raviart *et al.* (1996), l'explication des faibles valeurs de f_{eq} repose sur l'idée que le radon présent dans l'air provient majoritairement de la source locale constituée par les résidus miniers et n'a pas eu le temps de reformer suffisamment de descendants. Par conséquent, le facteur d'équilibre est

nettement plus faible que dans une zone continentale homogène où le bassin d'origine du radon est plus étendu et où l'«âge moyen» du radon et le facteur d'équilibre sont donc plus élevés. En d'autres termes, le mécanisme proposé par Raviart *et al.* (1996) revient à invoquer la contamination d'un air atmosphérique standard (faible teneur en radon, $f_{eq} \approx 0.6$) par un flux localisé de gaz du sol très riche en ^{222}Rn mais dépourvu de descendants (gaz émis par le sol, $f_{eq} = 0$).

Plusieurs arguments permettent d'étendre ce schéma explicatif à l'Etna de façon tout à fait satisfaisante. Bien qu'aucun inventaire des flux de ^{222}Rn émis par le volcan n'ait été réalisé jusqu'à présent, plusieurs éléments permettent de considérer l'Etna comme une zone fortement émettrice de radon :

- tout d'abord, de nombreuses zones présentant de très fortes concentrations de ^{222}Rn dans le sol ont été identifiées et étudiées. Ces zones, dont l'étendue est mise en évidence par les flux de CO_2 (e.g. Giammanco *et al.* 2016), génèrent probablement un flux de ^{222}Rn supérieur à la moyenne continentale.
- de plus, les niveaux de radon mesurés dans l'air au sommet du volcan sont nettement plus élevés que les niveaux mesurés à basse altitude, loin des zones actives d'émission de gaz (Vaupotič *et al.* 2010; Terray *et al.* 2020b). Cette anomalie positive de la concentration du radon dans l'air au niveau de la zone active suggère que le volcan agit comme une importante source locale de ^{222}Rn.
- enfin, la comparaison de la zone sommitale de l'Etna à la zone de stockage de résidus miniers étudiée par Raviart *et al.* (1996), est largement confortée par la comparaison des niveaux de ^{222}Rn mesurés sur les deux sites. La valeur moyenne à 1.5 m rapportée par Raviart est de 136 Bq m^{-3}, ce qui est tout à fait cohérent avec les activités moyennes que nous avons mesurées dans l'air du cratère de l'Etna à 1 m du sol : 200 Bq m^{-3} en 2018 (voir la table 3.1) et 100 Bq m^{-3} en 2019 (voir la table 3.2). L'analogie entre les deux sites est également soutenue par le fait que la surface de zone de stockage (22 ha) est comparable à la surface du Cratère Central à son sommet (≈ 25 ha).

7.4.4 Modèle de source

Un modèle explicatif de la concentration du radon et de ses descendants dans l'air de l'Etna peut être proposé à la lumière des interprétations que nous venons de présenter. Ce modèle, représenté dans la figure 7.5, vise à fournir un cadre unifié permettant de prendre en compte l'ensemble des informations disponibles (nouvelles mesures apportées par ce travail de thèse et connaissances a priori issues de la littérature).

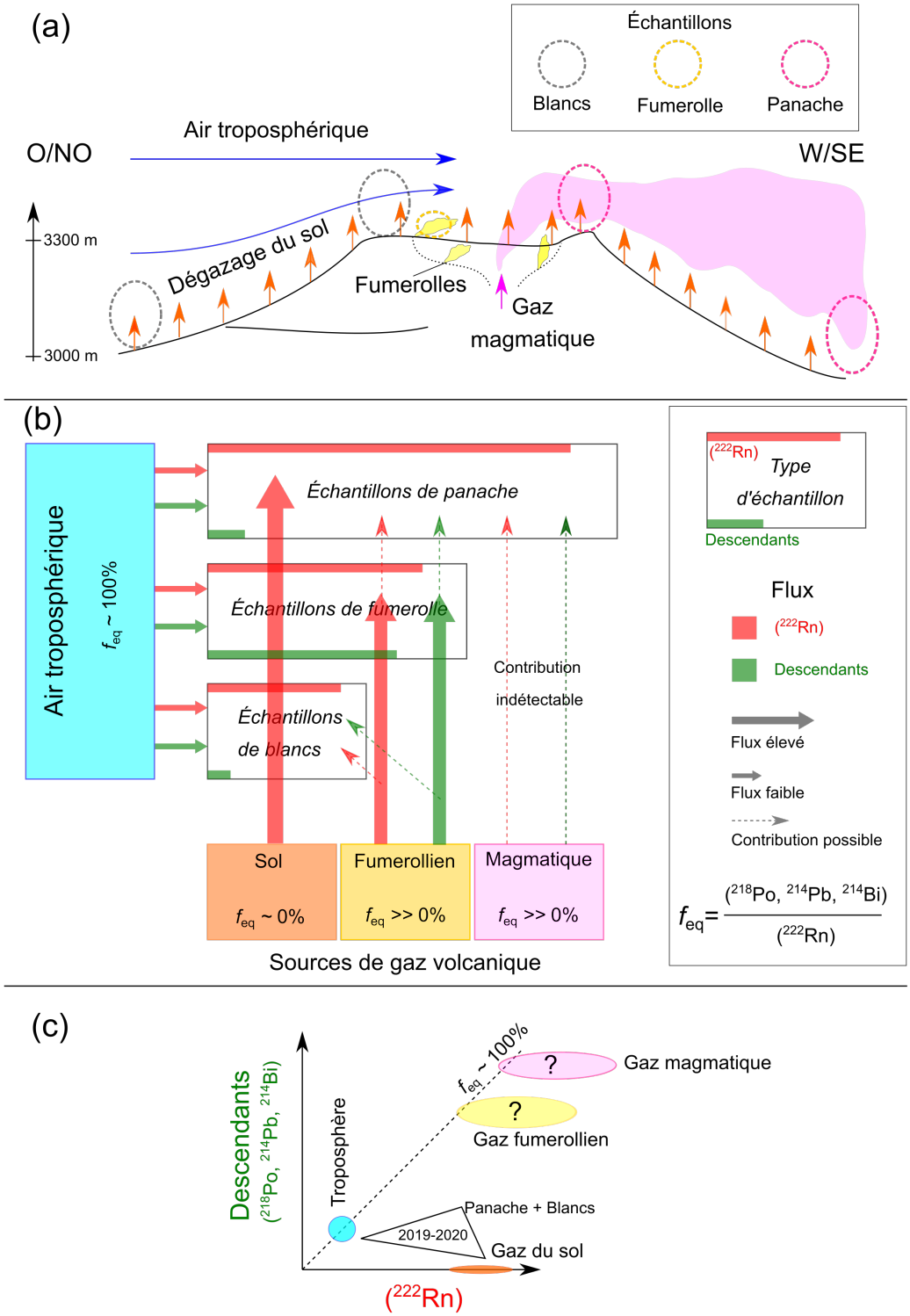


Figure 7.5 – Schéma de synthèse des sources de ^{222}Rn et de descendants de vie courte (^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi) dans l'air du sommet de l'Etna. (a) Représentation de la zone sommitale du volcan (> 3000 m) soumise à un flux d'air troposphérique et à différentes sources de gaz volcanique (dégazage du sol, fumerolles et gaz magmatique). Les différents emplacements de prélèvement d'air sont représentés selon leur type (blanc atmosphérique, fumerolle, panache). (b) Modèle de contribution des différentes sources expliquant les activités mesurées dans les échantillons et le facteur d'équilibre f_{eq}. (c) Représentation des différentes sources de gaz en fonction de leur teneur en ^{222}Rn et en descendants de vie courte.

7.4.4.1 Flux de radon volcanique dans un air troposphérique

En suivant l'interprétation d'une contamination de l'air atmosphérique par un flux de radon volcanique, inspirée des travaux de Raviart *et al.* (1996), les concentrations mesurées au sommet de l'Etna peuvent s'expliquer par le mélange de deux sources que sont l'air troposphérique et le gaz volcanique émis par le volcan. En effet, à la différence de la zone de stockage de résidus miniers étudiée par Raviart *et al.* (1996), la zone sommitale de l'Etna est située à environ 3000 m d'altitude et domine largement le relief sicilien dont le second point culminant s'élève seulement à 1979 m (Pizzo Carbonara, chaine des Madonies). Par conséquent, le sommet du volcan est soumis à un flux d'air d'une composition plutôt représentative de la troposphère libre que de la couche limite atmosphérique. Dans la troposphère libre à 3000 m d'altitude, l'activité typique de ^{222}Rn est de l'ordre de 1 Bq m^{-3} (Liu *et al.* 1984) et le facteur d'équilibre est proche de 1 (Beck & Gogolak 1979). Par conséquent, l'activité des descendants du radon mesurée sur la lèvre du Cratère Central (0.7 ± 0.4 Bq m^{-3}) est tout à fait compatible avec la composition de l'air troposphérique à l'altitude du sommet. À l'inverse, les niveaux de ^{222}Rn mesurés dans l'air du cratère (10-20 Bq m^{-3} en journée, 100-200 Bq m^{-3} en moyenne) sont largement supérieurs à la concentration troposphérique et révèlent un important flux local de ^{222}Rn. S'il est probable que l'ensemble du massif etnéen participe à l'enrichissement en radon de l'atmosphère locale, la contribution de la zone sommitale du volcan apparait néanmoins prépondérante dans la mesure où les niveaux moyens de radon mesurés dans l'air à basse altitude sur l'édifice (moyennes par secteur géographique inférieures à 10 Bq m^{-3} selon Vaupotič *et al.* 2010) sont inférieurs aux niveaux mesurés au sommet (Terray *et al.* 2020b).

7.4.4.2 Sources volcaniques de radon

La répartition du flux du radon entre les différentes sources de gaz volcanique (gaz du sol, gaz fumerolliens, gaz magmatique) est impossible à établir précisément en l'état de nos connaissances actuelles. Néanmoins, plusieurs conclusions ressortent des différentes mesures que nous avons effectuées :

1) Tout d'abord, l'absence d'anomalie de descendants dans le panache démontre que le gaz magmatique contribuait peu au flux volcanique de radon lors de nos campagnes de mesure en 2019 et 2020. En effet, l'excès d'activité dans le panache résulte directement du flux magmatique de radon et du taux de dilution dans l'atmosphère. Même si ce dernier paramètre est susceptible de varier fortement d'un jour à l'autre en fonction des conditions météorologiques, l'absence d'enrichissements en radon dans les échantillons de panache de 2019 et 2020, prélevés dans des conditions de mélange et de transport atmosphérique constrastées (vent faible à fort), suggère qu'il influe peu en comparaison du flux magmatique de radon. Par conséquent, l'absence d'un excès d'activité en 2019-2020 témoigne d'un flux magmatique de radon plus faible. À l'inverse, la mise en évidence en 2018 d'un fort enrichissement associé au panache (550 Bq m^{-3} Terray *et al.* 2020b) suggère que le flux magmatique de radon était nettement plus élevé. Cette variabilité du flux de radon pourrait s'expliquer à la fois par un flux de gaz magmatique plus faible et/ou par une concentration plus faible du radon dans le gaz magmatique pur. En 2020, les évents de la Bocca Nuova étaient largement bouchés par les produits de l'éruption de la Voragine, ce qui suggère que l'explication la plus simple de l'absence d'enrichissement en radon dans le panache est un flux

de gaz magmatique très faible. A contrario, ces évents étaient largement ouverts en 2018 (voir par exemple la figure 3.2) et en 2019. De plus, le flux de SO_2 émis globalement par les cratères sommitaux est comparable pour ces deux périodes (cf. chapitre 3), ce qui pourrait suggérer que la différence d'enrichissement en radon entre 2018 et 2019 est plutôt due à une variation de la teneur en radon du gaz magmatique. Cependant, l'absence de contrainte sur les flux de SO_2 individuels de chaque cratère ne permettent pas d'écarter totalement un effet lié au flux de gaz magmatique, et les deux explications peuvent donc être retenues.

2) Les deux autres modes d'émission de gaz (exhalaison par le sol, et fumerolle) contribuent au flux de radon volcanique dans l'air. D'une part, l'étude par dosimétrie passive présentée dans le chapitre 3 a permis de mettre en évidence que les niveaux de radon de plusieurs zones du cratère sont contrôlés par le dégazage du sol. Ce résultat provient de l'observation d'un fort gradient entre les activités mesurées à 5 cm et à 1 m. D'autre part, les activités de descendants mesurées à proximité immédiate d'une fumerolle de la Bocca Nuova (4-9 Bq m^{-3}, voir la table 7.2 et figure 7.3) sont en net excès par rapport au niveau de référence du cratère (0.7 Bq m^{-3}), ce qui démontre l'existence d'un flux de ^{222}Rn associé à ce type d'évents.

3) Si les gaz fumerolliens contribuent au flux de radon volcanique, il semble pour autant peu probable qu'ils en constituent la source majoritaire. En effet, si l'on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas un fort déséquilibre radioactif entre le ^{222}Rn et ses descendants (^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi) dans les émissions fumerolliennes (du fait de leurs demi-vies faibles), le flux de radon à l'évent est nécessairement associé à un flux de descendants de vie courte d'intensité comparable. Dans un scénario où le flux de radon fumerollien serait dominant, l'activité des descendants dans l'air devrait donc être du même ordre de grandeur que celle de ^{222}Rn, ce qui n'est manifestement pas le cas puisque le facteur d'équilibre mesuré est de l'ordre de quelques %. Par conséquent, nous proposons que la source principale du flux de radon volcanique dans l'atmosphère locale est le dégazage du sol (en l'absence d'émissions magmatiques exceptionnelles comme celles observées en 2018 par dosimétrie passive).

7.5 Conséquence sur les modèles de dégazage

Les activités des descendants de vie courte de ^{222}Rn, mesurées dans les échantillons de panache, ne sont pas statistiquement différentes des valeurs trouvées dans les échantillons de blanc atmosphérique. Par conséquent, il n'est pas possible d'utiliser ces échantillons afin de caractériser précisément les émissions magmatiques de ^{222}Rn, ce qui était l'objectif initial. Pour autant, les données que nous avons obtenues apportent une plus-value à l'étude des processus de dégazage. En effet, ces données permettent d'obtenir une estimation maximale de l'excès d'activité de ^{222}Rn apporté par les gaz magmatiques dans les panaches. Cette limite supérieure peut ensuite être utilisée afin de mieux contraindre les modèles de dégazage.

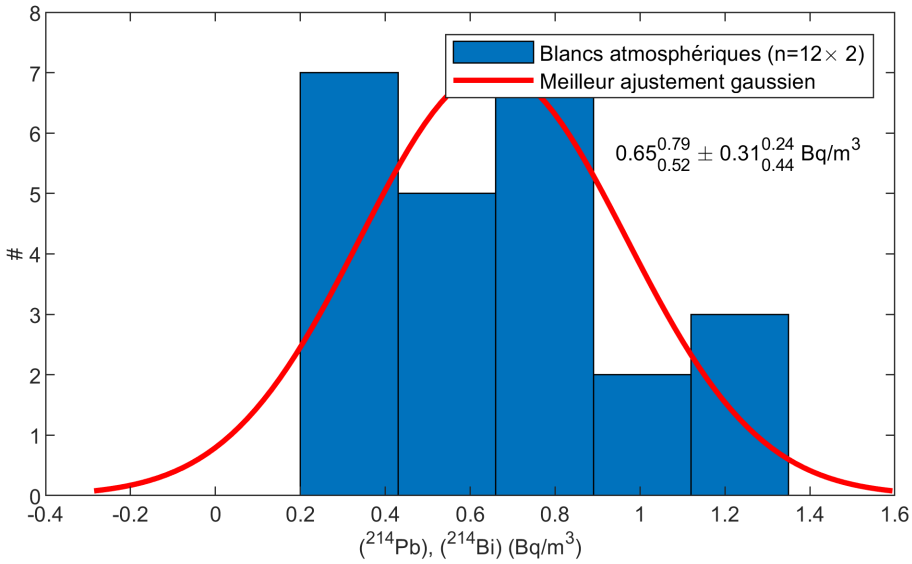


FIGURE 7.6 – Histogramme des activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi mesurées dans les échantillons de blanc atmosphérique et de panache. Le meilleur ajustement gaussien de l'histogramme est aussi tracé et les paramètres sont indiqués avec leur intervalle de confiance à 2σ.

7.5.1 Estimation maximale de l'excès de radon associé aux gaz magmatiques

Afin d'estimer une valeur maximale de l'excès de radon apporté par les gaz magmatiques, le concept statistique de limite de détection a posteriori (Currie 1968) s'avère particulièrement adapté. Ce concept a déjà été introduit dans le chapitre 6 pour quantifier les limites analytiques de la mesure des descendants de vie courte avec RAVIOLI. Bien qu'élaborée par Currie dans le cadre de la mesure de la radioactivité, la notion de limite de détection est très générale et peut s'appliquer à de nombreux problèmes impliquant l'identification d'un signal net par rapport à un bruit de fond. Dans le cas présent, le signal net correspond à l'excès d'activité des descendants de ^{222}Rn dans le panache par rapport aux blancs atmosphériques, et le bruit de fond correspond à l'activité des descendants dans l'atmosphère locale. En reprenant la définition donnée dans le chapitre 6 et en l'appliquant à cette situation, la limite de détection a posteriori se définit de la façon suivante : il s'agit de la borne supérieure de l'intervalle de confiance d'un signal net dont la mesure n'a pas dépassé le seuil de décision. Cette limite de détection peut être calculée à partir des formules données par Currie (1968) pour une largeur donnée de l'intervalle de confiance. Dans le cas présent, nous considérons un intervalle de confiance à 3σ (99.7 %) afin de minimiser le risque de faux négatif. Si l'on prend cette grandeur comme estimation maximale de l'excès d'activité, la probabilité que le signal net dans nos échantillons soit supérieur à cette limite est inférieure à 0.3 %.

Afin de pouvoir calculer la valeur de la limite de détection a posteriori, il convient de déterminer la distribution de probabilité de la valeur du bruit de fond, c'est-à-dire la distribution des activités des échantillons de blanc atmosphérique. La figure 7.6 représente la distribution des activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi mesurées dans les 12 échantillons de blanc atmosphérique prélevés en 2019 et 2020. Le meilleur ajustement gaussien de l'histogramme est également représenté sur la figure. Dans la mesure où le

nombre d'échantillons est faible, l'ajustement n'est pas visuellement très satisfaisant mais un test de type χ^2 ne permet pas de rejeter l'hypothèse nulle de normalité au seuil de signification de 5 %. Par conséquent, nous considérons que le bruit de fond atmosphérique est bien décrit par une distribution de probabilité gaussienne de moyenne $0.65^{0.79}_{0.52}$Bq m^{-3} et d'écart-type $0.31^{0.24}_{0.44}$Bq m^{-3}. On fait ensuite de même pour les échantillons de panache et on obtient le résultat suivant : moyenne de $0.75^{0.96}_{0.54}$Bq m^{-3} et écart-type de $0.41^{0.63}_{0.31}$Bq m^{-3}.

On peut donc déterminer la limite de détection a posteriori à partir de la formule suivante (Currie 1968) :

$$L_D^{post} = S_{\text{net}} + k_{3\sigma}\sigma_{\text{net}} \tag{7.2}$$

$$= \mu_{\text{pan}} - \mu_{\text{bdf}} + k_{3\sigma}\sqrt{\sigma_{\text{pan}}^2 + \sigma_{\text{net}}^2} \tag{7.3}$$

où S_{net} désigne le signal net, σ_{net} son écart-type, μ_{pan} et μ_{bdf} les activités moyennes mesurées dans le panache ou dans les échantillons de blanc atmosphérique, σ_{pan} et σ_{bdf} les écart-types correspondants et $k_{3\sigma}$ le facteur multiplicatif lié à un intervalle de confiance unilatéral de 99.7 % (2.8). On en déduit donc que la limite de détection de l'excès d'activité dans le panache en 2019-2020 était de 1.5 Bq m^{-3}.

Cette limite correspond aux activités de ^{214}Pb et ^{214}Bi mais pas directement à l'activité de ^{222}Rn. Afin d'obtenir une limite de détection propre à ^{222}Rn, il est nécessaire de faire une hypothèse quant à l'équilibre radioactif entre le radon et ses descendants de vie courte dans le gaz magmatique. Le facteur d'équilibre f_{eq} mesuré dans le panache (6 %) ne peut être appliqué car nous avons montré que cette valeur très faible résulte de l'interaction rapide entre l'air atmosphérique et le flux de ^{222}Rn émis par le volcan, ce qui engendre un fort déséquilibre. À l'inverse, le gaz magmatique émis en surface est probablement beaucoup plus proche de l'équilibre radioactif entre ^{222}Rn et ses premiers descendants du fait des longs temps de transfert des gaz entre le réservoir de dégazage et la surface (typiquement de plusieurs jours à l'Etna d'après Lambert *et al.* 1985; Terray *et al.* 2018). Nous faisons donc l'hypothèse que l'équilibre radioactif prévaut dans le gaz magmatique. Dans ce cadre, la limite de détection que nous avons obtenue pour ^{214}Pb et ^{214}Bi (1.5 Bq m^{-3}) s'applique également à ^{222}Rn.

Si l'hypothèse d'équilibre radioactif entre le radon et ses descendants est correcte, la limite de détection que nous avons obtenue démontre que la mesure des descendants de vie courte est la seule approche à même de pouvoir détecter un excès de ^{222}Rn dans le panache de l'Etna. En effet, les niveaux de ^{222}Rn mesurés dans l'air du cratère sont significativement plus élevés que 1.5 Bq m^{-3} ($>$ 10 Bq m^{-3}), ce qui suggère qu'une approche de mesure directe de ^{222}Rn présentera un rapport signal bruit beaucoup plus défavorable qu'une approche indirecte fondée sur les descendants.

Cette estimation maximale n'est cependant pas directement utilisable dans l'optique de de contraindre les modèles de dégazage. En effet, cette valeur est fortement dépendante de la dilution du gaz magmatique dans l'atmosphère, phénomène que les modèles de dégazage ne prennent pas en compte. Afin de s'affranchir de la dilution, une solution consiste à normaliser la limite de détection de ^{222}Rn par rapport à l'activité de ^{210}Po. En effet, l'activité de ^{210}Po dans l'atmosphère ($<$ 0.1 mBq m^{-3}, e.g. Terray *et al.* 2020c) est négligeable devant les activités dans les panaches et le budget de cet isotope est donc entière-

ment contrôlé par la composante magmatique. Dans ces conditions, le rapport d'activité ^{222}Rn/^{210}Po que l'on peut déterminer est caractéristique du pôle "gaz magmatiques primaires". Comme on peut le voir sur la figure 7.3, les activités de ^{210}Po s'étalent de quelques mBq m^{-3} à environ 0.25 Bq m^{-3}. L'estimation maximale la plus fine du rapport ^{222}Rn/^{210}Po est donc donnée par :

$$\left(^{222}\mathrm{Rn}/^{210}\mathrm{Po}\right)_{\max} = \frac{1.5\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}}{0.25\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}} = 6 \tag{7.4}$$

7.5.2 Vers une contrainte sur les modèles de dégazage

Dans la sous-section précédente, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir, sous certaines hypothèses, une estimation maximale du rapport ^{222}Rn/^{210}Po de l'ordre de 6. Ces hypothèses sont (1) l'équilibre entre ^{222}Rn et ses descendants de vie courte dans les gaz magmatiques et (2) l'absence de variation du rapport ^{222}Rn/^{210}Po entre les différents échantillons. Cette estimation maximale est-elle de nature à mieux contraindre la dynamique de dégazage ? Et si oui, quelle information supplémentaire apporte-t-elle ?

Dans le chapitre 2 nous avons proposé un nouveau modèle théorique de dégazage prenant en compte l'effet du radon sur la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po (Terray *et al.* 2018), ce qui constitue sa principale différence avec le modèle de Gauthier *et al.* (2000a). Dans ce nouveau modèle, l'activité de radon de la phase gazeuse est calculée en fonction du temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage (τ) et de la fraction de radon dégazé f (équation 2.35). Plus le temps de résidence augmente, plus la recroissance de ^{222}Rn par désintégration du ^{226}Ra non volatil est importante et plus la phase gazeuse sera enrichie en ^{222}Rn. La décroissance de cette activité lors du temps de transfert θ est également prise en compte, ce qui induit une augmentation de l'activité de ^{210}Pb dans la phase gazeuse et donc une diminution des déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb (voir la figure 2.11).

Si l'on intéresse maintenant au déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po en particulier, on s'attend à ce qu'il augmente avec le temps de résidence. En effet, la recroissance de ^{222}Rn dans la phase liquide du magma en cours de dégazage est plus importante et rapide que celle de ^{210}Po, dans la mesure où d'une part, la période de ^{222}Rn est beaucoup plus brève que celle de ^{210}Po et d'autre part, son précurseur ^{226}Ra est beaucoup moins volatil et donc plus concentré dans la phase liquide que celui de ^{210}Po (^{210}Bi). À l'inverse, on s'attend à ce que le déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po diminue avec le temps de transfert car la demi-vie de ^{222}Rn (3.8 jours) est beaucoup plus faible que celle de ^{210}Po (138 jours). Ces tendances peuvent êtres confirmées en calculant et en représentant le déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po en fonction de τ et θ (voir la figure 7.7). On observe bien les deux tendances de variations que nous venons d'expliquer. De plus, on constate que le déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po varie entre des valeurs très faibles (de l'ordre de 1) et 200 pour des temps de résidence dans la gamme 0-5000 j, ce qui suggère que la contrainte que nous avons obtenue (^{222}Rn/^{210}Po < 6) est de nature à contraindre fortement les prédictions issues du modèle de dégazage. Plus précisément, on peut s'attendre à la lecture des courbes de la figure 7.7 que l'estimation maximale du déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po se traduise en une contrainte maximale sur le temps de résidence et en une contrainte minimale sur le temps de transfert.

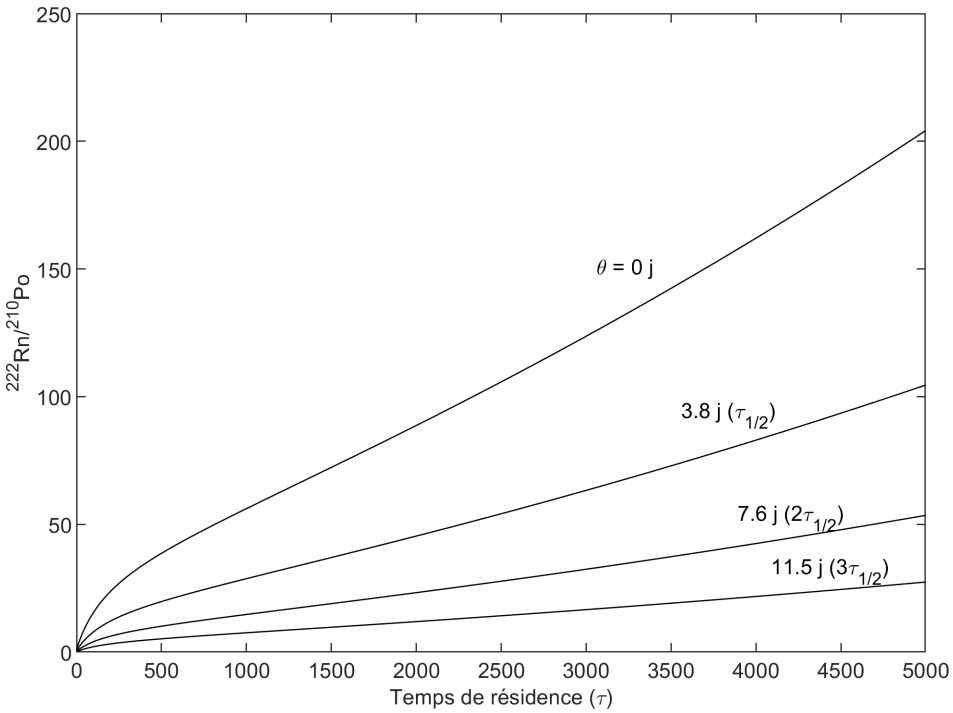


Figure 7.7 – Évolution du déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po en fonction du temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage (τ) et du temps des transfert des gaz vers la surface (θ) dans le cadre du modèle théorique présenté dans le chapitre 2 (Terray *et al.* 2018). Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs de θ (choisies parmi les premiers multiples de la demi-vie de ^{222}Rn, notée $\tau_{1/2}$). Les courbes ont été tracées en considérant une fraction de radon dégazé de 100 % et des coefficients d'émanation de 1 % pour le plomb, 30 % pour le bismuth et 90 % pour le polonium, qui sont des valeurs réalistes dans le cas de l'Etna.

7.5.3 Méthode d'inversion stochastique bayésienne

Afin de quantifier les nouvelles contraintes apportées sur la dynamique du dégazage, nous nous plaçons dans le cadre de l'étude présentée dans le chapitre 2 (Terray *et al.* 2018). En particulier nous considérons les déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb rapportés par cette étude comme les valeurs de référence pour l'Etna, ce que les données publiées depuis les années 70 ne démentent pas (voir la figure 2.5). Nous réutilisons aussi les gammes de variation des paramètres du modèle telles qu'elles y sont définies. Cependant, à la différence de Terray *et al.* (2018), nous utilisons une nouvelle approche mathématique afin d'inverser les paramètres dynamiques du modèle. En effet, la méthode Monte-Carlo que nous avons initialement proposée s'avère peu efficace du point de vue algorithmique car elle effectue une exploration aveugle de l'espace des paramètres. Nous lui préférons dans ce chapitre une approche stochastique bayésienne, plus performante et également mieux validée du point de vue théorique. Ce type de méthode consiste à déterminer la distribution de probabilité des paramètres du modèle de dégazage à partir des mesures disponibles et des contraintes sur les paramètres dont nous disposons a priori, ce qui

peut être résumé par l'expression suivante découlant du théorème de Bayes :

$$p(\boldsymbol{m} \mid \boldsymbol{d}) \propto p(\boldsymbol{d} \mid \boldsymbol{m}) p(\boldsymbol{m}) \tag{7.5}$$

où :

- $\boldsymbol{m}$ désigne les paramètres du modèles (incluant les paramètres dynamiques mais aussi les volatilités des éléments chimiques et le contenu en volatil du magma).
- $\boldsymbol{d}$ les observations dont nous disposons (déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb, ^{210}Po/^{210}Pb et ^{222}Rn/^{210}Po).
- $p(\boldsymbol{m} \mid \boldsymbol{d})$ désigne la distribution de probabilité des paramètres du modèle conditionnée aux observations. C'est la distribution que nous cherchons à estimer (il s'agit de la distribution a posteriori dans le vocable bayésien).
- $p(\boldsymbol{d} \mid \boldsymbol{m})$ correspond à la probabilité d'observer les données $\boldsymbol{d}$ pour des paramètres $\boldsymbol{m}$ donnés (fonction de vraisemblance). Cette probabilité se calcule en comparant la prédiction du modèle de dégazage aux mesures $\boldsymbol{d}$: si l'écart est important, cette probabilité est faible et à l'inverse, si les prédictions sont proches des valeurs mesurées, elle est très élevée.
- $p(\boldsymbol{m})$ représente l'information a priori dont nous disposons sur les paramètres du modèle (distribution a priori). Cette information est quasi nulle dans le cas des paramètres dynamiques et significative dans le cas des coefficients d'émanation et du contenu en volatils. C'est pourquoi on établit habituellement une séparation entre ces deux types de paramètre et on cherche à déterminer τ et θ en fixant les autres variables. Dans le cadre des méthodes bayésiennes, cette distinction n'a plus lieu d'être et le fait de ne fixer aucun paramètre permet de prendre en compte l'effet de leur incertitude sur le résultat final.

Un des intérêts d'une telle formulation est qu'il existe des méthodes algorithmiques permettant d'estimer la loi d'une probabilité quelconque à partir de la seule connaissance de la distribution d'une probabilité qui lui est proportionnelle. Ainsi, à condition de connaitre la fonction de vraisemblance et d'avoir une information *a priori* sur les valeurs des paramètres du modèle de dégazage, il est possible d'échantillonner la distribution *a posteriori* à l'aide de ces méthodes. Pour l'inversion des paramètres du modèle de dégazage, nous avons utilisé l'algorithme de Métropolis-Hastings qui fait partie de la famille des algorithmes stochastiques de marches aléatoires sur les chaines de Markov (Monte Carlo Markov Chain). En pratique, l'algorithme peut se résumer de la façon suivante :

- **Initialisation** :
  1) On choisit un jeu $\boldsymbol{m}^1$ de valeurs initiales des paramètres du modèle.
  2) On détermine les déséquilibres radioactifs $\boldsymbol{d}^1$ que l'on est censé obtenir pour les paramètres $\boldsymbol{m}^1$ selon le modèle de dégazage (cf. chapitre 2).
  3) On compare les déséquilibres effectivement mesurées $\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$ aux valeurs prédites $\boldsymbol{d}^1$ à l'aide de la fonction de vraisemblance (voir ci-dessous pour la description de cette fonction) et l'on obtient un score représentatif de l'adéquation entre les données observées et prédites pour le jeu de paramètres $\boldsymbol{m}^1$.
- **Partie itérative** :

1) À partir des paramètres $\boldsymbol{m}^n$, on propose de nouvelles valeurs des paramètres du modèle $\boldsymbol{m}^{n+1}$ proches des précédentes. Ce choix se fait aléatoirement par un tirage gaussien centré sur $\boldsymbol{m}^n$ avec un écart-type fixé dans tout l'algorithme.

2) On détermine les déséquilibres $\boldsymbol{d}^{n+1}$ prédits par le modèle de dégazage avec ces nouveaux paramètres (de façon analogue à l'étape 2 de l'initialisation) et l'on compare $\boldsymbol{d}^{n+1}$ à $\boldsymbol{d}_{\text{obs}}$ (de façon analogue à l'étape 3 de l'initialisation), ce qui permet d'obtenir un score pour $\boldsymbol{m}^{n+1}$.

3) Si le score obtenu par $\boldsymbol{m}^{n+1}$ est meilleur que le score obtenu par $\boldsymbol{m}^n$ (supérieur ou égal), ce nouveau jeu de paramètres est conservé. Si ce n'est pas le cas, on décide de le conserver ou de l'abandonner définitivement, en comparant l'écart de score à une variable aléatoire distribuée uniformément sur $[0, 1]$ (en d'autres termes, moins le nouveau jeu est probable, moins il a de chance d'être conservé).

- **Conclusion** : l'algorithme prend fin au bout d'un certain nombre prédéterminé d'itérations ou lorsque la population des modèles d'activités acceptés est suffisamment grande pour être représentative de la distribution *a posteriori*.

La fonction de vraisemblance a été implémentée dans l'algorithme par le produit d'une loi normale à deux dimensions (^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb) et d'une loi uniforme sur l'intervalle $[0, 6]$ (^{222}Rn/^{210}Po). Afin de comparer l'apport de la contrainte maximale sur les émissions de radon, deux inversions ont été effectuées en considérant ou non la valeur du rapport ^{222}Rn/^{210}Po dans le calcul de la fonction de vraisemblance. La distribution a priori des paramètres a été représentée par le produit de lois uniformes sur les gammes de variations des paramètres (voir la table 7.4). L'amplitude des sauts dans l'espace des paramètres a été ajustée de façon à obtenir un taux de réjection proche de la valeur optimale souvent recommandée (0.23, e.g. Roberts *et al.* 1997) et un déplacement rapide de la marche aléatoire dans l'espace des paramètres. La convergence de l'algorithme a été testée en modifiant la position de départ et s'obtient en moins de 100000 itérations. Du point de vue informatique, l'inversion est très rapide avec un temps d'exécution de 10 secondes environ pour un million d'itérations. Les résultats présentés par la suite ont été obtenus avec deux millions d'itérations.

7.5.4 Résultats

La figure 7.8 représente la distribution a posteriori des paramètres dynamiques lorsque la contrainte sur le déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po n'est pas considérée. Précisons d'emblée que nous ne détaillons pas dans ce chapitre les distributions obtenues pour les autres paramètres du modèle car elles ont déjà été décrites par Terray *et al.* (2018). Les distributions de τ et θ présentées dans ce chapitre intègrent donc la variabilité des autres paramètres du modèle.

Comme on peut le voir, le modèle permet d'expliquer les déséquilibres radioactifs ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb mesurés à l'Etna avec des couples temps de résidence/temps de résidence pris dans une très large enveloppe (entre 0 et 5000 jours pour τ, et entre 1 et 15 jours pour θ). La forme hyperbolique de cette distribution signifie simplement que le temps de résidence et le temps de transfert agissent de façon opposée sur les déséquilibres : augmentation avec τ, diminution avec θ. Ces résultats, obtenus avec une méthode d'inférence différente, sont très proches de ceux présentés dans le chapitre 2 (figures 2.13 et 2.14), ce qui confirme la cohérence des deux méthodes Monte-Carlo développées au cours de

Table 7.4 – Liste des éléments intervenant dans l'inversion des paramètres du modèle, incluant les contraintes issues de l'observation (déséquilibres radioactifs) et les paramètres du modèle de dégazage. Les intervalles de confiance des observations à 2σ sont donnés ainsi que la loi supposée pour le calcul de la fonction de vraisemblance. L'information a priori sur les paramètres du modèle est quant à elle décrite par des lois uniformes sur des intervalles de variation limités (Terray *et al.* 2018).

	Information	Loi de probabilité
Observations		**Fonction de vraisemblance** :
	$^{210}Bi/^{210}Pb = 7.0 \pm 0.4$ (2σ) $^{210}Po/^{210}Pb = 42 \pm 6$ (2σ)	Normale à deux dimensions
	$^{222}Rn/^{210}Po \leq 6$ (2σ)	Uniforme sur $[0, 6]$[a]
Paramètres		**Distribution a priori** :
	$\tau(j) \in [0, 5000]$	Uniforme sur $[0, 5000]$
	$\theta(j) \in [0, 20]$	Uniforme sur $[0, 20]$
	$\alpha \in [0.04, 0.05]$	Uniforme sur $[0.04, 0.05]$
	$f \in [0.9, 1]$	Uniforme sur $[0.9, 1]$
	$\epsilon_{Pb} \in [0.007, 0.015]$	Uniforme sur $[0.007, 0.015]$
	$\epsilon_{Bi} \in [0.2, 0.45]$	Uniforme sur $[0.2, 0.45]$
	$\epsilon_{Po} \in [0.8, 1]$	Uniforme sur $[0.8, 1]$

a. Dans le cas où l'on ne considère pas l'information apportée par la contrainte sur le rapport $^{222}Rn/^{210}Po$, cette loi uniforme est enlevée du calcul de la fonction de vraisemblance.

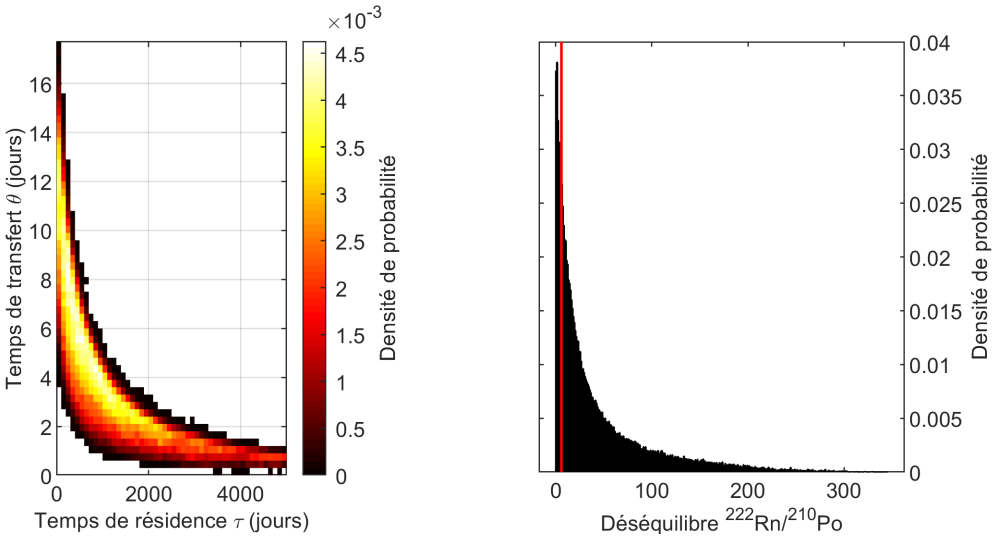


Figure 7.8 – Distribution a posteriori des paramètres τ et θ obtenue sans considérer la contrainte maximale sur les émissions de ^{222}Rn (à gauche) et distribution prédite du déséquilibre $^{222}Rn/^{210}Po$ (à droite). La contrainte maximale sur le déséquilibre $^{222}Rn/^{210}Po$ (6) est indiquée par la barre verticale rouge.

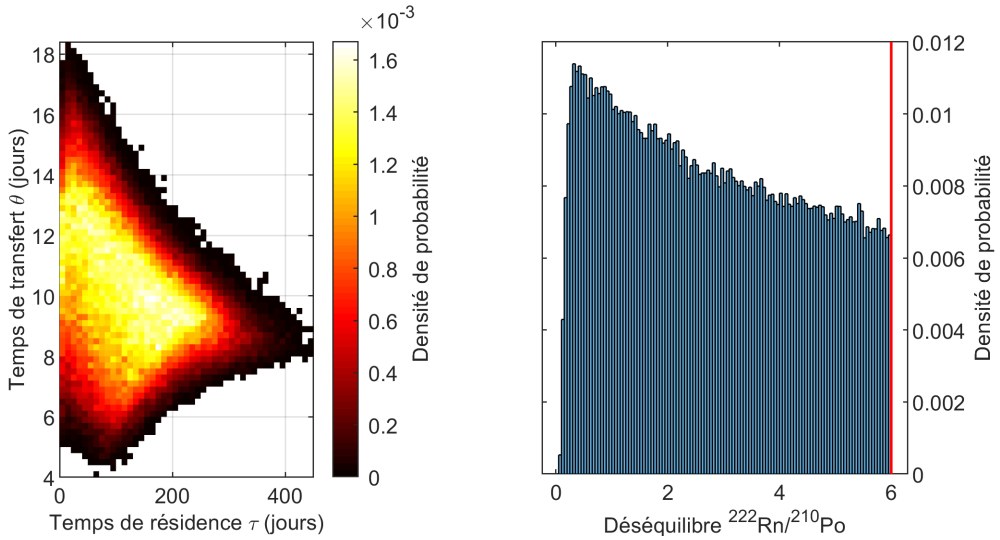


Figure 7.9 – Distribution a posteriori des paramètres τ et θ obtenue en considérant la contrainte maximale sur les émissions de ^{222}Rn (à gauche) et distribution prédite du déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po (à droite). La contrainte maximale sur le déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po (6) est indiquée par la barre verticale rouge.

cette thèse. Ceci étant, les deux distributions manifestent de légères disparités, en particulier pour les temps de résidence faibles : alors que la distribution rapportée par Terray *et al.* (2018) présentait une probabilité maximale pour $\tau \approx 500$ j, la distribution obtenue avec la méthode bayésienne est maximale vers 100 j. Cet écart, qui s'explique probablement par des différences d'hypothèses mathématiques entre les deux approches, demeure relativement modeste au regard de la grande largeur des distributions qui s'étalent sur plusieurs milliers de jours.

Compte tenu de cette distribution des paramètres dynamiques, le déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po dans le panache évolue entre 0 et 300 (figure 7.8). La majorité des solutions obtenues est donc incompatible avec la contrainte maximale sur les émissions de radon (^{222}Rn/^{210}Po < 6), ce qui confirme que cette contrainte est susceptible de se traduire par une restriction importante de la gamme de temps de résidence et de temps de transfert.

La figure 7.9 présente la distribution des paramètres dynamiques lorsque la contrainte sur la valeur du déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po est prise en compte et la figure 7.10 compare les deux distributions (avec ou sans limite sur le déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po). La limitation du rapport ^{222}Rn/^{210}Po en dessous de 6 se traduit par une réduction importante de l'enveloppe des solutions pour τ et θ. L'intervalle de variation du temps de résidence est réduit entre 0 et 400 j (contre 0-5000 j précédemment) et le temps de transfert évolue entre 5 et 16 j (contre 1-15 j précédemment). La comparaison des deux distributions (figure 7.10) permet d'apprécier précisément l'apport du ^{222}Rn à la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po :

1) si la valeur la plus probable du temps de résidence est à peu près égale dans les deux cas (autour de 100 j), la prise en compte du déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po permet de limiter τ à moins de 400 j.
2) de façon contrastée, la valeur la plus probable pour le temps de transfert est considérablement

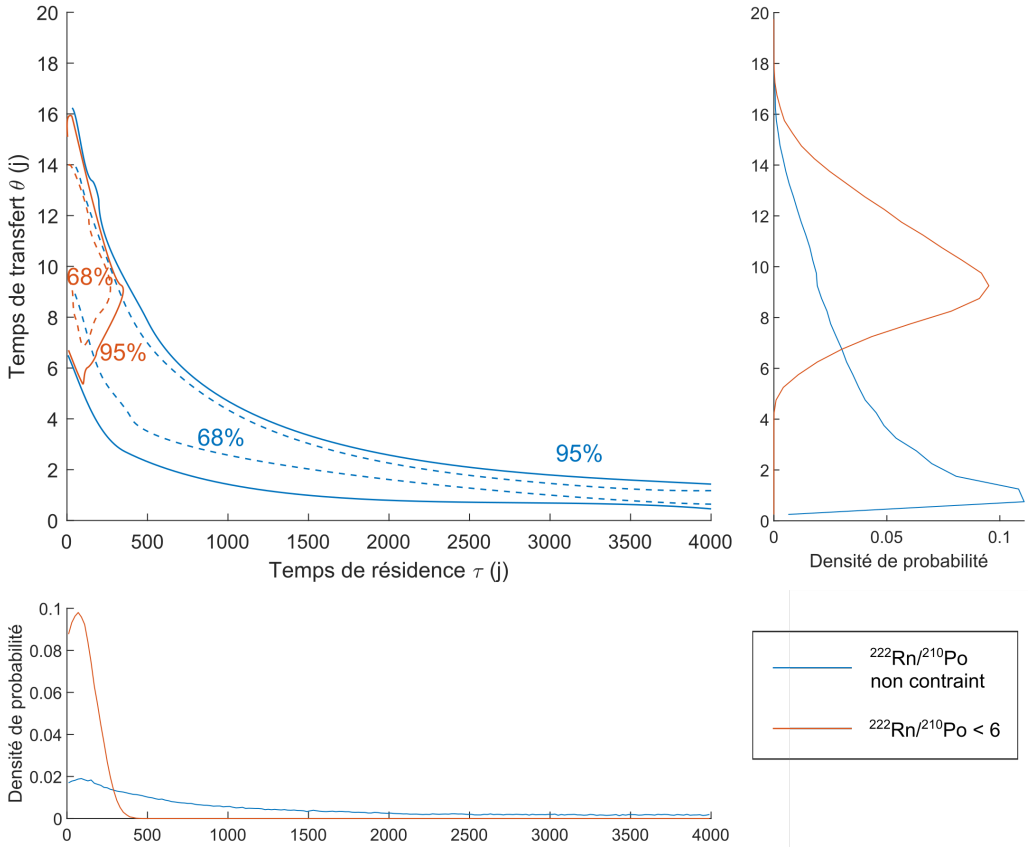


Figure 7.10 – Comparaison des deux distributions de probabilité des paramètres τ (temps de résidence du magma dans le réservoir de dégazage) et θ (temps de transfert des gaz) selon que contrainte maximale sur les émissions magmatiques de radon dans le panache est prise en compte ou non. Le graphe central représente les intervalles de confiance à 95 % (2σ, en traits pleins) ou à 68 % (1σ, en traits pointillés) dans l'espace (τ, θ) et les graphes inférieur et latéral droit indiquent les distributions individuelles de τ et θ, respectivement.

augmentée par la limitation du déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po. Le sommet de la distribution est atteint pour $\theta = 9$ j alors que la valeur la plus probable est de 1.5 j compte tenu des seuls déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb.

3) le graphe représentant la distribution des paramètres dynamiques dans l'espace (τ, θ) illustre bien la réduction d'incertitude apportée par cette nouvelle contrainte : tout un pan de l'enveloppe des solutions tombe littéralement lorsque que l'on contraint le déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po à être inférieur à 6.

7.5.5 Discussion

Ces résultats démontrent tout d'abord que l'estimation maximale de l'émission de ^{222}Rn magmatique dans le panache est assez fine pour pouvoir contraindre significativement l'interprétation des déséqui-

libres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb. Cela laisse présager de la réduction d'incertitude qu'apporterait une quantification précise de l'excès magmatique de ^{222}Rn dans le panache. De plus, l'exemple présenté ci-dessus permet d'appréhender la plus-value apportée par la mesure des descendants de vie courte de ^{222}Rn. En effet, si la mesure de ^{222}Rn était effectuée de façon directe, la limite de détection serait vraisemblablement plus élevée et ne permettrait plus de contraindre avec autant d'impact la modélisation du réservoir de dégazage.

Les résultats que nous venons de présenter permettent aussi de préciser les interprétations volcanologiques que l'on peut proposer à partir du temps de résidence et du temps de transfert. Le temps de résidence τ s'exprime en fonction du flux de magma non dégazé entrant dans le réservoir (ϕ_0) et de la taille du réservoir (M) : $\tau = M/\phi_0$. Un faible temps de résidence indique donc un fort flux de magma et donc un taux de renouvellement important, ou alternativement, un réservoir de dégazage de petite taille. En reprenant l'estimation de ϕ_0 donnée dans le chapitre 2 et en considérant un temps de résidence maximal de l'ordre de 400 j, on peut donc calculer que le volume du réservoir est inférieur à 0.12 km^3. Cette valeur est sensiblement inférieure aux estimations de la taille du système d'alimentation superficiel de l'Etna (entre 0.2 km^3 et 0.6 km^3, cf. chapitre 2 et Terray *et al.* 2018), provenant de différents types d'approche (volumes de lave émis, déséquilibres radioactifs dans les laves, budgets de dégazage). Cela suggère que donc que seule une partie du système d'alimentation est concernée par le processus de dégazage. Cette situation est tout à fait plausible dans la mesure où le réservoir de dégazage n'a aucune raison d'occuper l'intégralité du système d'alimentation superficiel. À l'inverse un volume de réservoir supérieur à 1 km^3 (correspondant à un temps de résidence de l'ordre de 3000 j) apparait peu réaliste. L'ajout de ^{222}Rn dans la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po vient donc confirmer qu'un tel scénario est peu probable.

De façon moins simple à interpréter, le temps de transfert apparait plus élevé après avoir pris en compte le déséquilibre ^{222}Rn/^{210}Po (9 j en moyenne) mais demeure compatible avec les précédentes estimations (e.g. Lambert *et al.* 1985). Cette échelle de temps caractéristique de l'extraction des gaz depuis le réservoir de dégazage magmatique peut-elle nous permettre de mieux appréhender sa profondeur ? Pour répondre à cette question, il convient de se rappeler que l'activité de dégazage sur un volcan à conduit ouvert comme l'Etna est conditionnée par deux processus principaux. En premier lieu, l'activité explosive de type strombolien correspond à la rupture en sub-surface de bulles pluri-métriques (*gas slug* en anglais) qui libèrent dans l'atmosphère une importante quantité de gaz et de fragments de lave (e.g., dans le cas de l'Etna, Gouhier & Donnadieu 2010). Ce dégazage actif est néanmoins un processus discret dans le temps, chaque explosion étant séparée par des périodes de dégazage passif au cours desquelles du gaz continue à être injecté dans l'atmosphère de façon importante. Ce second mode de dégazage (*puffing* en anglais) correspond vraisemblablement à la rupture de bulles de tailles beaucoup plus modestes (e.g Tamburello *et al.* 2012).

Sans connaissance précise de la vitesse d'ascension des bulles dans le magma, il est difficile d'estimer une profondeur de séparation de la phase gazeuse. Cependant, plusieurs modèles peuvent être utilisés pour approximer cette vitesse.

Les bulles métriques responsables du dynamisme strombolien résultent, selon plusieurs modèles théoriques et analogiques, de la coalescence massive et rapide d'une couche de mousse accumulée sous

le toit du réservoir magmatique, qui s'engouffre dans le conduit (e.g. Jaupart & Vergniolle 1988). Dans ce cadre, la taille de ces bulles est généralement contrainte par la largeur du conduit de dégazage et leur vitesse d'ascension est donnée par la formule suivante (e.g. Vergniolle & Jaupart 1986) :

$$U_{\text{slug}} = 0.345\sqrt{2gR_{\text{cond}}} \tag{7.6}$$

où U_{slug} désigne la vitesse de la bulle dans le conduit et R_{cond} le rayon du conduit. À l'Etna, l'étude du signal acoustique généré par les explosions stromboliennes suggère un rayon typique de 5 m, ce qui correspond à une vitesse de 3.5 m s^{-1} (Vergniolle & Ripepe 2008). Par conséquent, un tel régime de dégazage est inconciliable avec un temps de transfert du gaz de 9 jours car cela impliquerait une échelle spatiale de plusieurs milliers de km [b]. Cela suggère donc que les temps de transfert issus de la modélisation des déséquilibres radioactifs ne permettent pas d'estimer la profondeur de dégazage si l'essentiel du flux gazeux est dû au dégazage actif [c].

Néanmoins, Tamburello *et al.* (2012) ont montré que dans le cas du Stromboli, dont les dynamismes éruptifs sont proches de ceux de l'Etna, l'essentiel du flux gazeux (77 %) provient du dégazage passif et non des explosions stromboliennes. Par conséquent, s'il est possible de contraindre la vitesse de remontée des bulles de gaz associées au processus de *puffing*, il devient possible d'estimer la profondeur de dégazage. Dans ce cas, où les bulles sont de tailles beaucoup plus petites, la vitesse d'ascension peut être estimée en considérant la vitesse terminale d'une bulle dans un liquide infini (e.g. Gonnermann & Manga 2013) :

$$U_t = \frac{r_b^2 g(\rho_l - \rho_g)}{3\eta_0} \frac{\eta_0 + \eta_g}{\eta_0 + 3\eta_g/2} \tag{7.7}$$

avec ρ_l la densité du liquide (2600 kg m^{-3}), ρ_g celle de la bulle ($\approx$ 250 kg m^{-3} en supposant un comportement de gaz parfait à 100 MPa et une masse molaire de 30 g mol^{-1}), r_b le rayon de la bulle, g l'accélération de la gravité, η_0 la viscosité du liquide et η_g la viscosité du gaz. La viscosité du liquide peut être estimée à partir de mesures effectuées sur les basaltes de l'Etna (e.g. Pinkerton & Norton 1995). D'après les expériences rapportées par ces auteurs, la viscosité évolue entre 150 Pa s à 1125 °C et 3000 Pa s à 1084 °C. Nous considérons donc une viscosité de 1000 Pa s, intermédiaire entre une valeur faible proche du liquidus (150 Pa s) et une valeur élevée liée à une température assez faible (3000 Pa s). En négligeant la viscosité du gaz devant celle du liquide, on peut alors calculer la vitesse de remontée en fonction du rayon de la bulle.

La distribution en taille des bulles dans les scories de l'Etna a par exemple été mesurée par Polacci *et al.* (2006). Les travaux de ces auteurs concluent à un diamètre moyen de 200 µm associé à une distribution très large, s'étendant jusqu'à des diamètres > 1 cm. Les bulles infra-millimétriques représentent vraisemblablement la première phase de l'existence d'une bulle incluant sa nucléation et le

b. Bien qu'un calcul de la profondeur de dégazage en multipliant U_{slug} par θ n'ait aucune signification physique, une poche de gaz de 10 mètres de diamètre remontant à plus de 3 m s^{-1} proviendrait de 2700 km de profondeur !

c. Les vitesses U_{slug} obtenues à partir de l'équation 7.6 ne tiennent cependant pas compte des forces de viscosité ralentissant la remontée des bulles. Une expression de U_{slug} en fonction de la viscosité du liquide a été proposée par Wallis (1969), et utilisée par Pino *et al.* (2011) dans le cas de Stromboli. Pour une viscosité de l'ordre de 100 Pa s, typique du liquidus, U_{slug} avoisine 10 cm s^{-1}, ce qui demeure une valeur relativement élevée pour expliquer un temps de transfert d'une dizaine de jours à partir d'une profondeur raisonnable (< 30 km). En revanche, pour une viscosité de l'ordre de 1000 Pa s, la vitesse obtenue est de 1 cm s^{-1}, ce qui permet d'obtenir un temps de transfert de 9 j à partir d'une profondeur d'environ 8 km, compatible avec l'échelle spatiale verticale du système d'alimentation de l'Etna.

début de sa croissance par diffusion d'espèces volatiles. En considérant un diamètre moyen de l'ordre de 200 µm (e.g. Polacci *et al.* 2006), leur vitesse d'ascension peut être calculée à 7×10^{-8} m s^{-1} soit 0.25 mm h^{-1} (à l'aide de l'équation 7.7 et des paramètres de densité et viscosité précédemment déterminés). Il s'agit d'une vitesse extrêmement faible, en l'occurrence significativement inférieure à la vitesse d'ascension des magmas à l'Etna (0-10 m h^{-1}, e.g. Armienti *et al.* 2013). Par conséquent, les vésicules infra-millimétriques n'ont pas la capacité de se séparer de la phase liquide qui leur a donné naissance et ne peuvent pas transporter efficacement la phase gazeuse du magma vers la surface. De fait, leur préservation dans les scories émises lors des explosions (e.g. Polacci *et al.* 2006) indique qu'elles n'ont pas libéré leur contenu en gaz. Ainsi, l'application de la relation $z = U_t\theta$ indiquerait une profondeur de 5 cm, sans réelle signification physique.

Les bulles centimétriques correspondent aux vésicules les plus grandes préservées dans les scories basaltiques en régime strombolien (e.g. Polacci *et al.* 2006). Par conséquent, on peut supposer que le centimètre correspond à la taille maximale au-delà de laquelle une bulle n'est plus stable et coalesce rapidement avec d'autres bulles pour former des bulles pluri-centimétriques voire métriques, extrêmement mobiles. Pour un rayon de 1 cm, on déduit de l'équation 7.7 une vitesse de 2.5 m h^{-1}. Pendant un temps de transfert de 9 j, la distance parcourue par une bulle centimétrique est donc d'environ 500 m. Néanmoins, l'utilisation de la vitesse terminale U_t considère implicitement la remontée d'une bulle qui aurait un rayon constant de 1 cm depuis sa nucléation. Les premières étapes de développement des bulles (nucléation, croissance par diffusion et par décompression, e.g. Sparks 1978) sont donc négligées alors qu'elles sont associées à des vitesses d'ascension bien plus faibles (variation de U_t en r_b^2). A cet égard, la profondeur précédemment déterminée doit donc être considérée comme une profondeur maximale pour les bulles centimétriques. A contrario, si des bulles pluri-centimétriques ou décimétriques ont également contribué au transfert de la phase gazeuse en surface, l'estimation précédente correspond à une profondeur minimale pour le réservoir.

On voit donc que du fait des nombreuses approximations qu'elle comporte, cette brève analyse ne permet pas pour l'instant de tirer des conclusions solides quant à la profondeur du réservoir de dégazage. Étant donné les incertitudes associées à la viscosité du liquide et à la distribution en taille des bulles, ainsi que la forte sensibilité de la vitesse de remontée à ces paramètres, les profondeurs déduites des temps de transfert et de U_t fournissent au mieux un ordre de grandeur pour localiser le réservoir. Néanmoins, cette estimation minimale donne un ordre de grandeur compatible avec les profondeurs d'exsolution des espèces volatiles majeures (4 km pour l'eau, le soufre et le chlore, et 500 m pour le fluor, e.g. Spilliaert *et al.* 2006; Aiuppa *et al.* 2007), à l'exception de CO_2 qui dégaze à plus grande profondeur (10 km voire plus selon les mêmes auteurs). Les déséquilibres radioactifs dans les gaz de l'Etna semblent donc associés à un processus de dégazage plutôt superficiel dans la partie supérieure du système d'alimentation. Cette conclusion est en bon accord d'une part, avec l'analyse faite du volume du réservoir de dégazage à partir des temps de résidence et d'autre part, avec les données géophysiques enregistrées ces dernières années qui sont compatibles avec un siège de l'activité éruptive situé à faible profondeur (e.g. Bonforte *et al.* 2019). Ce bon accord en ordre de grandeur entre une échelle temporelle (déduite des déséquilibres radioactifs), une échelle spatiale (déduite des pressions d'exsolution) et une échelle de vitesse (issue d'un modèle physique simple) augure du potentiel qu'il y aurait à coupler

ces différentes approches afin de mieux contraindre le dégazage magmatique. En effet, à condition de pouvoir relier explicitement les modèles de dégazage de la radioactivité aux lois d'exsolution des espèces volatiles majeures et aux modèles mécaniques de transport de gaz dans un magma, le phénomène de dégazage pourrait être appréhendé et contraint dans sa globalité.

Conclusion

Le radon (^{222}Rn) est utilisé en volcanologie depuis plus d'un demi-siècle afin de tracer les processus tectoniques et pré-éruptifs opérant sous les volcans. Il a principalement été étudié dans les gaz du sol et les gaz fumerolliens où de très forts niveaux d'activité sont généralement décelés et où des anomalies marquées peuvent précéder des changements de l'activité volcanique. Cependant, l'interprétation de ces signaux précurseurs est rendue difficile par l'existence de deux sources distinctes et variables de radon, la production dans le sol et la production dans le magma. Par conséquent, la déconvolution de la signature magmatique contenue dans les enregistrements de radon dans le sol ou les fumerolles est très spéculative en l'état actuel des connaissances et nécessite vraisemblablement une analyse fine des processus d'émanation et de transport dans toute la colonne de roche.

De façon contrastée, les panaches de gaz volcanique dilué sont principalement constitués de gaz primaires mélangés à l'air atmosphérique et présentent donc une signature magmatique beaucoup plus directe à déchiffrer. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la radioactivité des panaches de gaz volcanique car celle-ci offre la possibilité de contraindre la dynamique des processus de dégazage dans les réservoirs magmatiques, ce qui constitue une information cruciale pour appréhender le déclenchement des éruptions. Ce champ d'investigation est construit principalement sur l'étude des déséquilibres radioactifs ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po dans les panaches, initiée à partir de la fin des années 1970, et repose sur l'idée que l'ampleur du fractionnement d'une chaine de désintégration lors du dégazage ne résulte pas uniquement de la volatilité des éléments chimiques mais également de l'échelle de temps sur laquelle ce fractionnement se déroule. Une compilation de l'ensemble des déséquilibres radioactifs mesurés dans les panaches de gaz depuis 50 ans a été réalisée et illustre bien le caractère systématique de ces fractionnements observés dans des systèmes très variés (magmas basaltiques ou différenciés, en zone de convergence de plaques ou associés à un magmatisme de point chaud). L'origine magmatique de ces déséquilibres est attestée par une insensibilité au mélange atmosphérique sur plusieurs ordres de grandeur de dilution.

Plusieurs cadres théoriques ont été proposés dans l'optique d'inférer des contraintes sur la dynamique de dégazage à partir de ces déséquilibres. Ces cadres reposent à la fois sur une modélisation du lien entre déséquilibres et échelles de temps mais aussi sur une estimation des volatilités chimiques des éléments plomb, bismuth et polonium. Les séries temporelles de déséquilibres ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po à l'Etna ou à Stromboli ont clairement montré la corrélation entre la dynamique de dégazage modélisée et l'activité volcanique, ce qui permet d'interpréter les changements d'activité en termes de variations affectant le réservoir de dégazage (taille, taux de renouvellement) ou l'extraction de la phase gazeuse (temps de transfert des gaz). Les valeurs absolues des paramètres dynamiques (temps de résidence du magma,

temps de transfert des gaz) peuvent être quant à elles couplées à d'autres méthodes géophysiques ou géochimiques afin d'estimer la taille du réservoir de dégazage, sa profondeur ou la vitesse de remontée des gaz, ce qui permet une compréhension multidisciplinaire des phénomènes.

Cependant, l'information dynamique obtenue à partir des déséquilibres radioactifs est fortement dépendante des modèles utilisés comme l'illustre l'antagonisme des modèles proposés par Lambert *et al.* (1985) puis Gauthier *et al.* (2000a) sur deux conceptions différentes. De plus, les résultats de la modélisation sont intrinsèquement liés aux paramètres d'entrée (par exemple la volatilité des éléments Pb, Bi et Po) qui ne sont pas toujours bien contraints.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés à une autre source d'incertitude importante : l'effet du radon (^{222}Rn) sur la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po. Si les premières études des déséquilibres radioactifs dans les panaches l'ont négligé à cause de sa faible demi-vie, la mise en évidence plus tardive du mécanisme de recroissance d'un radio-isotope volatil (par désintégration de son précurseur resté dans la phase liquide) a ouvert la voie à une reconsidération de cet effet. Nous avons donc mené une étude théorique qui suggère qu'un enrichissement significatif en radon pourrait caractériser la phase gazeuse lorsque le temps de résidence du magma dans le réservoir est non nul. Cet enrichissement se traduit ensuite par une recroissance de l'activité de ^{210}Pb dans la phase gazeuse lorsque celle-ci est extraite du liquide et transférée vers la surface, ce qui engendre une diminution des déséquilibres ^{210}Bi/^{210}Pb et ^{210}Po/^{210}Pb. Ce nouveau modèle permet d'expliquer les valeurs de déséquilibre mesurées à l'Etna, ce qui n'était pas possible avec un modèle prenant en compte la recroissance mais négligeant le radon. Ceci étant, une nouvelle méthode d'inversion basée sur la statistique bayésienne et permettant de propager les incertitudes sur les paramètres d'entrée du modèle, suggère que les paramètres dynamiques déterminés sont très mal contraints. Cela est particulièrement vrai de la volatilité des radio-isotopes et des éléments chimiques associés (Pb, Bi et Po). Ces paramètres sont généralement déterminés de façon empirique mais leur dépendance à la pression et à la température d'exsolution ainsi qu'à la composition du magma et de la phase gazeuse sont encore mal connues. Cette constatation augure de futures perspectives de recherche qui permettront, par exemple à l'aide d'études en pétrologie expérimentale, d'affiner notre connaissance de la volatilité de ces éléments pour un système magmatique donné, et donc de mieux caractériser la dynamique magmatique par modélisation.

De plus, de rares mesures de ^{222}Rn dans les gaz magmatiques émis en surface suggèrent que le radon ne décroit pas intégralement dans la phase gazeuse avant l'émission du gaz magmatique en surface, ce qui présage la possibilité de contraindre les modèles de dégazage avec une observable supplémentaire. Afin d'étudier et d'affiner l'hypothèse d'une très forte volatilité de l'élément radon, sur laquelle se fonde le nouveau modèle de dégazage, nous avons passé en revue les divers indices disponibles dans la littérature. Dans l'ensemble, les différentes données pertinentes pour évaluer la volatilité du radon (concentration dans les laves lors de leur éruption, déséquilibres ^{226}Ra-^{210}Pb dans les laves, expériences de laboratoires) confirment cette hypothèse. De plus, en extrapolant le comportement des gaz nobles stables au radon, nous montrons que cette hypothèse est totalement justifiée du point de vue thermodynamique. En revanche, plusieurs études ont rapporté des preuves d'un dégazage modeste voire faible du radon dans certains échantillons (émis par éruption explosive), ce qui suggère que l'hypothèse d'un dégazage complet du radon peut être mise en défaut dans certaines conditions. Nous expliquons ces

observations avec un modèle physique de diffusion démontrant qu'un très faible dégazage du radon peut résulter d'un contact prolongé entre la phase gazeuse et la phase liquide du magma. Le dégazage du radon évolue donc probablement entre une valeur maximale prédite par la thermodynamique (entre 97 % et quasiment 100 %) et une valeur minimale correspondant à l'état stationnaire d'équilibre entre la diffusion et la décroissance radioactive (pouvant aller jusqu'à 0 % dans certaines configurations). Dans le cas des magmas basaltiques, les mesures disponibles de la fraction de radon dégazé ne sont pas significativement différentes de 100 %, ce qui suggère que l'équilibre thermodynamique prévaut. Cependant, ces mesures sont entachées de larges incertitudes et il serait donc intéressant de les reproduire avec une meilleure précision afin de déceler un éventuel écart à ce cas idéal. Quoi qu'il en soit, la modélisation que nous présentons suggère que le radon pourrait aussi être utilisé de façon indépendante à la systématique ^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po comme un indicateur du temps de résidence des bulles dans le liquide silicaté.

Plusieurs stratégies instrumentales, nécessitant parfois de longs développements, ont été élaborées afin de pouvoir mesurer le radon dans les panaches de gaz volcaniques. Les techniques de mesure que nous avons employées sont caractérisées par des stratégies analytiques variées, des conditions de déploiement très différentes ainsi que des objectifs scientifiques ciblés :

1) La dosimétrie passive a été la première approche utilisée. Cette technique permet de déterminer le niveau moyen de l'activité de ^{222}Rn sur plusieurs mois à une position donnée. Connue et utilisée depuis longtemps dans des environnements moins agressifs que le sommet d'un volcan, la dosimétrie passive s'est révélée être une méthode robuste pour mesurer le radon dans l'air d'un cratère actif et n'a pas nécessité d'adaptations particulières. De par son faible coût et son indépendance vis-à-vis de la problématique d'alimentation électrique, elle peut être déployée en de multiples points et permet donc de dresser une cartographie de la distribution du radon dans l'air. Cette méthode apparait idéale pour une première caractérisation de la ligne de base des émissions de radon d'un volcan. Elle pourrait en outre être systématiquement déployée sur les volcans actifs très fréquentés par les scientifiques, les guides et les touristes, pour caractériser l'aléa sanitaire associé à la radioactivité des gaz volcaniques.
2) La dosimétrie électronique a ensuite été développée afin d'augmenter la résolution temporelle de la mesure. Alors que la dosimétrie passive ne peut fournir qu'une mesure tous les deux mois environ, l'utilisation de dosimètres plus sophistiqués destinés à la surveillance domestique du radon ouvre la voie à un suivi sur la demi-journée, pour un coût relativement modeste et avec une grande autonomie. L'instrument ÆR+ (Algade) que nous avons utilisé n'est cependant pas conçu pour fonctionner dans l'environnement volcanique et a donc nécessité plusieurs adaptations visant à protéger le capteur. Encore en cours de test, ces adaptations se sont pour l'instant révélées suffisantes. Dans le cadre de ce développement, nous avons démontré que la technologie LoRaWAN, adossée à un nœud communiquant dédié, est tout à fait adaptée à la mise en réseau de capteurs sur un volcan. Cet outil permet notamment de relever plusieurs défis propres à l'environnement volcanique : propagation du signal sur de longues distances (plusieurs km), consommation électrique faible afin d'atteindre une autonomie de plusieurs mois sans panneaux solaires, rapidité de transmission et pertes de données minimales dans l'optique de la surveillance,

robustesse générale pour un fonctionnement pérenne en conditions montagneuses. De plus, cette technologie s'insère facilement dans une infrastructure de gestion de données de type data lake, particulièrement intéressante lorsque le flux entrant est très hétérogène (types et formats), ce qui est souvent le cas dans les applications de surveillance de l'environnement. Bien que cette technologie soit intrinsèquement limitée à de petits flux de données, elle pourrait tout à fait être mise à profit dans les observatoires volcanologiques pour connecter des capteurs tels que des thermocouples ou des stations de mesure de gaz. Enfin, cette technologie permet maintenant d'envisager le déploiement de réseaux de capteurs avec une densité sans précédent, ce qui apportera sans doutes un gain considérable de résolution spatiale dans de nombreux domaines d'observation.

3) La mesure directe dans un échantillon de gaz a aussi été mise en place afin de pouvoir déterminer l'activité du radon dans un panache de façon extrêmement ciblée, y compris à bas niveau ($10\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$). Pour ce faire, nous avons retenu la technique de la fiole scintillante qui allie un très bon rendement de détection avec un bruit de fond réduit. Les principaux développements ont consisté à (i) mettre au point un système de prélèvement permettant un échantillonnage étalé sur plusieurs minutes et (ii) déterminer avec précision le bruit de fond intrinsèque de la fiole ainsi que les échanges diffusifs ayant lieu au travers de ses parois. De façon complémentaire à la dosimétrie (passive ou électronique) qui nécessite une installation pérenne sur le terrain, la mesure directe par scintillation permet de caractériser précisément (incertitude relative 2σ inférieure à 10 %) l'activité de ^{222}Rn dans un échantillon de quelques litres qui peut être prélevé n'importe où. Il s'agit néanmoins plus d'une méthode d'appoint, tout à fait pertinente pour caractériser précisément la teneur en radon d'un échantillon de gaz, mais impossible à déployer dans le cadre d'un suivi en continu de l'activité du radon des panaches.

4) Enfin, la mesure des descendants de vie courte de ^{222}Rn (^{218}Po, ^{214}Pb et ^{214}Bi) piégés sur filtre a fait l'objet des principaux développements instrumentaux et métrologiques menés au cours de cette thèse. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une mesure de ^{222}Rn au sens strict, elle permet à la fois une sensibilité inégalée par les autres méthodes (quantification de niveaux inférieurs au $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$) et une comparaison immédiate entre l'activité des descendants de vie courte de ^{222}Rn et celle de ses descendants de vie longue (^{210}Pb, ^{210}Bi et ^{210}Po) collectés sur un même filtre. Dans ce cadre, nous avons conçu un instrument portable baptisé RAVIOLI - pour *Radon Analysis on Volcanoes with In-situ Observations of short-Lived Isotopes* - capable de mesurer la radioactivité α-β-γ de filtres de panaches immédiatement après leur prélèvement sur le terrain. Afin de pouvoir étalonner les détecteurs dans des conditions de mesure variables, nous avons conçu une stratégie fondée sur le couplage des mesures expérimentales avec la simulation Monte-Carlo. En particulier nous avons montré que l'atténuation des particules α dans les filtres peut être corrigée à partir de la seule forme du spectre en énergie, ce qui permet un étalonnage autonome pour chaque échantillon. Ceci est particulièrement pratique sur le terrain où une calibration avec des sources radioactives serait délicate. Nous avons aussi étudié le processus de filtration afin de déterminer les supports les plus adaptés au regard de plusieurs critères (efficacité de collecte, enfouissement et atténuation α, perte de charge, robustesse, teneurs en éléments traces), ce qui nous a permis d'identifier une membrane filtrante en PTFE (porosité de 1 µm) présentant les meilleures performances. Enfin,

nous avons conçu une méthode d'inversion permettant de déterminer le résultat de mesure final (activités volumiques dans l'air) et son incertitude à partir des données instrumentales brutes.

Ces différentes approches, qui ont toutes été appliquées à l'Etna, nous ont permis d'étudier les variabilités spatiales et temporelles de la concentration du radon dans l'air de la zone sommitale à différentes échelles spatio-temporelles. Tout d'abord, les campagnes de dosimétrie passive tout autour du Cratère Central ont révélé une très grande variabilité spatiale avec des niveaux à 1 m du sol variant entre 20 $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ et 8800 $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$. L'analyse du gradient vertical entre 5 cm et 1 m d'altitude nous a également permis de différencier les zones où la majorité du radon dans l'air provient du dégazage du sol de celles où la contribution du panache joue un rôle important. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un excès de ^{222}Rn associé au panache de l'ordre de 550 $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$, ce qui confirme l'émission en surface de radon d'origine magmatique. La réitération de la mesure par dosimétrie passive en plusieurs points suggère aussi l'existence d'une importante variabilité temporelle du radon à basse fréquence. Cette variabilité pourrait s'expliquer par des variations du temps de remontée des gaz depuis le système superficiel ou bien par la contribution épisodique de phases gazeuse riches en ^{222}Rn formées à plus grande profondeur. Quoi qu'il en soit de l'origine exacte de cette variabilité, elle pourrait être mise à profit pour la surveillance volcanique, en complément des mesures de CO_2 et SO_2 dans les panaches. Les premiers résultats issus de la dosimétrie électronique, en bon accord avec les niveaux moyens mesurés de façon passive, confirment qu'une telle surveillance est envisageable du point de vue technique. De plus, les deux premiers mois d'enregistrement dont nous disposons (avec une résolution temporelle de l'ordre de 6 h) livrent aussi de premiers indices quant à la variabilité haute-fréquence du radon dans l'air du cratère. Même si cette analyse devra être renforcée à l'aide d'enregistrements plus longs, la majeure partie de la variabilité temporelle se concentre à l'échelle journalière ou infra-journalière ce qui est compatible avec les fluctuations diurnes du radon connues depuis longtemps dans la couche limite atmosphérique, et avec la périodicité des forçages externes (barométriques ou tidaux) s'exerçant sur les émissions du sol. Cette variabilité temporelle est aussi confirmée par la comparaison des niveaux intégrés par dosimétrie avec les mesures ponctuelles de ^{222}Rn par scintillation qui ont toutes été effectuées l'après-midi, c'est-à-dire lors des minima de concentration du radon dans l'air.

Dans ce contexte de forte variabilité spatiotemporelle du radon dans l'air et de coexistence de plusieurs sources, les mesures des descendants de vie courte de ^{222}Rn apportent un éclairage intéressant sur le radon d'origine magmatique. Si les niveaux faibles des descendants (0.7 $\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ en moyenne) que nous avons pu mesurer dans le panache de l'Etna ne diffèrent pas du blanc atmosphérique local, et ne permettent donc pas pour l'instant de quantifier la contribution magmatique, ils permettent déjà de mieux comprendre les sources de ^{222}Rn dans l'air du cratère. En effet, ces niveaux sont compatibles avec ceux de la troposphère à l'altitude du sommet de l'Etna mais indiquent un facteur d'équilibre avec le radon de 6 %, bien plus faible que celui attendu dans l'atmosphère. Cela suggère que la radioactivité naturelle de l'air du cratère s'explique au premier ordre par l'injection d'un fort flux volcanique de ^{222}Rn (non accompagné de ses descendants) dans une masse d'air troposphérique d'activité beaucoup plus faible mais proche de l'équilibre radioactif. Un tel flux suggère donc que le dégazage du sol est la source majeure de ^{222}Rn dans l'air du cratère, hors phénomènes exceptionnels comme celui responsable de l'anomalie détectée dans le

panache en 2018. En temps normal, l'identification de l'excès de radon associé au panache requiert donc une soustraction très fine du bruit de fond local lié au dégazage du sol. Si le radon et ses descendants de vie courte sont bien à l'équilibre radioactif dans le gaz magmatique, ce qui est probable du fait des temps de transfert entre le réservoir et la surface, la mesure des descendants présentera un rapport signal/bruit atmosphérique nettement plus favorable qu'une approche reposant sur une mesure directe. Cela confirme donc l'intérêt de continuer à développer cette mesure et l'instrumentation associée.

Enfin, même si nous n'avons pas pu identifier d'excès de radon dans le panache en 2019 et en 2020, une limite maximale de sa valeur a pu être établie et permet d'ores et déjà de mieux contraindre les modèles de dégazage. En effet, la limite de détection a posteriori de $1.5\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ atteinte en 2019 et 2020 se traduit par une limite maximale du rapport $^{222}Rn/^{210}Po$ dans le gaz magmatique de l'ordre de 6. Lorsqu'elle est prise en compte dans l'inversion des paramètres dynamiques du modèle de dégazage, cette estimation permet de contraindre le temps de résidence de façon beaucoup plus forte qu'à partir des seuls déséquilibres $^{210}Bi/^{210}Pb$ et $^{210}Po/^{210}Pb$. L'intervalle de confiance (2σ) du temps de résidence est ainsi réduit à l'intervalle 0-400 j, contre 0-2000 j en l'absence de contraintes sur les émissions de ^{222}Rn en surface. Cette amélioration de la contrainte sur le temps de résidence va dans le sens de plusieurs observations qui suggèrent que le système d'alimentation superficiel de l'Etna n'excède pas le km^3. Le temps de transfert apparait quant à lui plus élevé après avoir pris en compte le ^{222}Rn dans le modèle de dégazage mais demeure compatible avec les vitesses d'ascension des bulles et la profondeur du dégazage. La détermination précise de l'excès de radon dans les gaz magmatiques de surface permettra sans doute de mieux contraindre le temps de transfert des gaz et donc de pouvoir comparer les vitesses d'ascension déterminées théoriquement aux profondeurs supposées des réservoirs de dégazage.

Le cadre d'études de l'Etna présentait de nombreux avantages pour mener ce travail de thèse, notamment de par son activité de dégazage persistante et sa proximité géographique. Pour autant, la multiplicité des sources potentielles de radon sur cet édifice (dégazage diffus par le sol et système hydrothermal développé en plus des sources magmatique et atmosphérique) a bien évidemment compliqué cette première étude systématique du radon dans les panaches de gaz volcaniques dilués. Afin de valider nos premiers modèles et les étendre à d'autres systèmes volcaniques, plusieurs axes de développement peuvent être envisagés. Des environnements à très bas bruit atmosphérique permettraient de s'affranchir de la composante externe du signal. L'Erebus en Antarctique où les niveaux atmosphériques de radon et de ses descendants sont ultra-faibles (Polian & Lambert 1979), ainsi que le Kilauea à Hawaii, caractérisé par des niveaux d'activité modestes liés à sa situation en domaine insulaire océanique, constitueraient des cibles de choix. La réactivation du système magmatique et le retour d'un lac de lave dans la caldeira sommitale de Halema'uma'u depuis quelques jours (22 décembre 2020) permet d'envisager la tenue de missions d'études dans un avenir proche. Par ailleurs, l'identification plus fine du signal magmatique pourrait être conduite sur des volcans avec un système hydrothermal peu développé, voire absent, afin de s'affranchir des sources fumerolliennes et issues du sol. Le Masaya au Nicaragua remplit ce cahier des charges et constitue une cible intéressante pour poursuivre nos développements instrumentaux et méthodologiques et valider nos modèles théoriques. Enfin, l'augmentation du rapport signal magmatique / bruit atmosphérique consistera à terme à jouer sur la réduction du facteur de dilution de la source de

gaz, inhérente la distance séparant la lèvre du cratère des évents. De ce point de vue, le développement de l'échantillonnage du panache embarqué sur drone permettrait sans aucun doute d'augmenter le rapport signal/bruit. Un tel échantillonnage pourrait être envisagé de façon simple pour le prélèvement d'air dans un sac étanche (en vue d'une mesure par scintillation) mais aussi pour la filtration des aérosols en vue d'une mesure des descendants. Dans ce dernier cas, le poids du système de prélèvement actuel apparait comme un facteur limitant et devra être réduit.

Plusieurs perspectives de développement instrumental peuvent enfin être proposées afin d'augmenter la précision des mesures effectuées avec RAVIOLI :

1) La précision de la mesure des descendants du radon avec RAVIOLI pourra être accrue en intégrant l'information β. Le signal β que nous n'avons pas exploité au cours de cette thèse, apporte une contrainte supplémentaire sur l'activité de ^{214}Pb et ^{214}Bi, ce qui devrait se traduire par une baisse des incertitudes. Dans l'optique d'une exploitation du signal β nous avons initié plusieurs développements incluant (i) la conception d'un pré-amplificateur bas bruit et (ii) la conception d'un système de déclenchement plus sensible. Ces développements ont pour objectif d'augmenter le rendement de détection β. En effet, contrairement aux particules α qui génèrent une forte impulsion électrique, les électrons β^- déposent moins d'énergie dans le détecteur et produisent une impulsion de faible amplitude qui n'est pas toujours discernable du bruit électronique. L'atténuation des électrons dans le filtre, bien que beaucoup plus faible que celle des particules α, devra aussi être évaluée. Un autre aspect qu'il faudra étudier est le bruit de fond β dans le PIPS. Celui-ci est beaucoup plus important que le bruit de fond α (de l'ordre de plusieurs cpm contre moins de 0.1 cpm en α) et doit donc être réduit ou à défaut estimé précisément via une mesure indépendante. Pour ce faire, le signal γ pourrait être utilisé en coïncidence avec le signal β afin d'accroitre le rapport signal/bruit de la mesure de ^{214}Pb et ^{214}Bi.

2) Si la précision de la mesure des activités accumulées sur le filtre peut être augmentée en considérant les informations β et γ, une source importante d'incertitude sur le résultat final subsiste dans la modélisation de la phase de filtration. En effet, cette modélisation repose sur l'hypothèse que les activités dans l'air ne varient pas au cours du prélèvement. Cette hypothèse est probablement erronée dans certains cas, ce qui pourrait conduire à des erreurs significatives. Afin de limiter ces erreurs, une option consiste à modifier fortement l'instrument pour effectuer la mesure de radioactivité au fur et à mesure du prélèvement.

ANNEXE A

CONSIDÉRATIONS PHYSIQUES SUR LE DÉGAZAGE MAGMATIQUE DU RADON

A.1 Détermination des coefficients constants intervenant dans le profil de diffusion du radon dans une cellule de dégazage

Le profil de diffusion du radon dans la coquille liquide de la cellule de dégazage est donnée par l'équation 2.59 :

$$x(r) = x_{\mathrm{Ra}} + \frac{1}{r}\left(K_1 \cosh\left(\sqrt{\frac{\lambda}{D}}r\right) + K_2 \sinh\left(\sqrt{\frac{\lambda}{D}}r\right)\right)$$

La condition aux limites 2.60 s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}r}(r = r_c) = 0$$

En explicitant l'équation 2.60 avec l'expression de $x(r)$ donnée par l'équation 2.59, on obtient l'équation à deux inconnues (K_1 et K_2) suivante :

$$\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}r}(r = r_c) = 0 \\
\iff &-\frac{1}{r_c^2}\left(K_1 \cosh(l_d r_c) + K_2 \sinh(l_d r_c)\right) + \frac{l_d}{r_c}\left(K_1 \sinh(l_d r_c) + K_2 \cosh(l_d r_c)\right) = 0 \\
\iff &K_1 \frac{\cosh(l_d r_c) - l_d r_c \sinh(l_d r_c)}{-\sinh(l_d r_c) + l_d r_c \cosh(l_d r_c)} = K_2
\end{aligned} \tag{A.1}$$

où l_d désigne la longueur d'onde caractéristique de diffusion :

$$l_d = \sqrt{\frac{\lambda}{D}}$$

La condition aux limites 2.63 s'écrit :

$$
\begin{aligned}
& x(r_b)V_g + \int_{r=r_b}^{r_c} x(r)\mathrm{d}V && = x_{\mathrm{Ra}} V_c \\
\iff & x(r_b)\frac{4\pi r_b^3}{3} + \int_{r=r_b}^{r_c} 4\pi r^2 x(r)\mathrm{d}r && = x_{\mathrm{Ra}}\frac{4\pi(r_c^3 - r_b^3)}{3} \qquad \text{(A.2)} \\
\iff & \left(x_{\mathrm{Ra}} + \frac{1}{r_b}\left(K_1\cosh(l_d r_b) + K_2\sinh(l_d r_b)\right)\right) r_b^3 \\
& + 3\int_{r=r_b}^{r_c} \left(x_{\mathrm{Ra}} r^2 + r\left(K_1\cosh(l_d r) + K_2\sinh(l_d r)\right)\right)\mathrm{d}r && = x_{\mathrm{Ra}}(r_c^3 - r_b^3) \qquad \text{(A.3)} \\
\iff & \left(x_{\mathrm{Ra}} + \frac{1}{r_b}\left(K_1\cosh(l_d r_b) + K_2\sinh(l_d r_b)\right)\right) r_b^3 \\
& + 3x_{\mathrm{Ra}}\frac{r_c^3 - r_b^3}{3} \\
& + 3\int_{r=r_b}^{r_c} r\left(K_1\cosh(l_d r) + K_2\sinh(l_d r)\right)\mathrm{d}r && = x_{\mathrm{Ra}}(r_c^3 - r_b^3) \qquad \text{(A.4)} \\
\iff & \left(x_{\mathrm{Ra}} + \frac{1}{r_b}\left(K_1\cosh(l_d r_b) + K_2\sinh(l_d r_b)\right)\right) r_b^3 \\
& + 3\int_{r=r_b}^{r_c} r\left(K_1\cosh(l_d r) + K_2\sinh(l_d r)\right)\mathrm{d}r && = 0 \qquad \text{(A.5)}
\end{aligned}
$$

L'intégrale peut être calculée par intégration par parties :

$$
\begin{aligned}
& \int_{r=r_b}^{r_c} r\left(K_1\cosh(l_d r) + K_2\sinh(l_d r)\right)\mathrm{d}r \\
= & K_1\int_{r=r_b}^{r_c} r\cosh(l_d r)\mathrm{d}r \\
& + K_2\int_{r=r_b}^{r_c} r\sinh(l_d r)\mathrm{d}r \\
= & K_1\left(\frac{1}{l_d}\left[r\sinh(l_d r)\right]_{r_b}^{r_c} - \frac{1}{l_d^2}\left[\cosh(l_d r)\right]_{r_b}^{r_c}\right) \\
& + K_2\left(\frac{1}{l_d}\left[r\cosh(l_d r)\right]_{r_b}^{r_c} - \frac{1}{l_d^2}\left[\sinh(l_d r)\right]_{r_b}^{r_c}\right) \\
= & \frac{K_1}{l_d^2}\left(l_d r_c\sinh(l_d r_c) - l_d r_b\sinh(l_d r_b) - \cosh(l_d r_c) + \cosh(l_d r_b)\right) \\
& + \frac{K_2}{l_d^2}\left(l_d r_c\cosh(l_d r_c) - l_d r_b\cosh(l_d r_b) - \sinh(l_d r_c) + \sinh(l_d r_b)\right) \qquad \text{(A.6)}
\end{aligned}
$$

Enfin, en injectant l'expression donnée par l'équation A.6 dans l'équation A.5, on obtient une expression de la condition aux limites avec K_1 et K_2 factorisés :

$$
\begin{aligned}
& x_{\mathrm{Ra}} \\
& + K_1\left(r_b^2\cosh(l_d r_b) + 3\frac{l_d r_c\sinh(l_d r_c) - l_d r_b\sinh(l_d r_b) - \cosh(l_d r_c) + \cosh(l_d r_b)}{l_d^2}\right) \\
& + K_2\left(r_b^2\sinh(l_d r_b) + 3\frac{l_d r_c\cosh(l_d r_c) - l_d r_b\cosh(l_d r_b) - \sinh(l_d r_c) + \sinh(l_d r_b)}{l_d^2}\right) = 0 \qquad \text{(A.7)}
\end{aligned}
$$

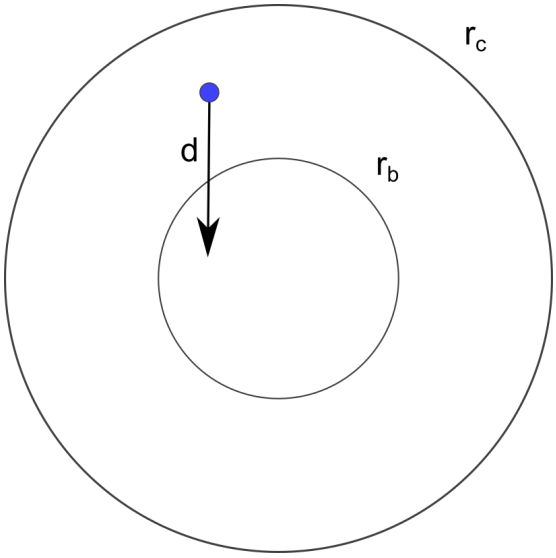


Figure A.1 – Vue en coupe de la géométrie de la cellule de dégazage. d désigne la portée de l'atome de recul.

ce qui permet d'obtenir une expression de K_1 en fonction de K_2 dans laquelle on injecte l'expression de K_2 donnée par l'équation A.1. On peut alors aboutir à une expression de K_1 puis de K_2, en utilisant de nouveau l'équation A.1. Ces expressions lourdes ne sont pas reproduites ici.

A.2 Détermination des fractions de radon dégazé par diffusion

A.3 Probabilité de recul dans une sphère creuse et facteur d'émanation correspondant

Le problème mathématique consistant à déterminer la probabilité de recul dans une sphère creuse a été traité par Semkow (1990). Par conséquent, nous reproduisons uniquement ici les principales formules obtenues par cet auteur. Nous considérons la géométrie constituée d'une sphère de rayon r_c (cellule de dégazage) contenant en son sein une sphère de rayon r_b (bulle de gaz) entourée d'une coquille sphérique d'épaisseur $h = r_c - r_b$ et comprise entre r_b et r_c (coquille de liquide). Cette géométrie est représentée en figure A.1. La formulation de la probabilité de recul intégrée dans tout le volume de la coquille dépend de la comparaison entre la portée de recul et les paramètres géométriques du problème. Trois cas, auxquels correspondent différentes expressions de la probabilité intégrée, peuvent être distingués :

$$\int_V P \mathrm{d}D = 2\pi r_b^2 h \left(1 + \frac{h}{r_b} - \frac{1}{3}\left[\frac{h}{r_b}\right]^2 \left(\left[1 + 2\frac{r_b}{h}\right]^{3/2} - 1\right)\right) \tag{A.8}$$

si

$$0 \leq h \leq \sqrt{r_b^2 + d^2} - r_b$$

$$= \pi r_b^2 h \left(2 - \frac{h}{d} - \frac{d}{r_b} + \frac{h}{r_b}\left[2 - \frac{h}{d}\right] + \frac{1}{12}\left[\frac{h}{r_b}\right]^2 \left(8 - 6\frac{d}{h} - 3\frac{h}{d} + \left[\frac{d}{h}\right]^3\right)\right) \tag{A.9}$$

si

$$\sqrt{r_b^2 + d^2} - r_b \leq h \leq$$

$$= \pi r_b^2 d \tag{A.10}$$

si

$$d \leq h$$

(A.11)

ANNEXE B

ARTICLE PARU AU JOURNAL *SENSORS* (TERRAY *ET AL.* 2020A)

Nous reproduisons ici l'article paru en 2020 au journal *Sensors* (Terray *et al.* 2020a) décrivant le déploiement de balises de mesure du radon à l'Etna au sein d'un réseau de capteurs connectés.

sensors

MDPI

Article

From Sensor to Cloud: An IoT Network of Radon Outdoor Probes to Monitor Active Volcanoes

Luca Terray [1,2], Laurent Royer [1], David Sarramia [1], Cyrille Achard [1], Etienne Bourdeau [3], Patrick Chardon [1], Alexandre Claude [1], Jérôme Fuchet [3], Pierre-Jean Gauthier [2], David Grimbichler [3], Jérémy Mezhoud [3], Francis Ogereau [3], Richard Vandaële [1] and Vincent Breton [1,*]

[1] Laboratoire de Physique de Clermont, Université Clermont Auvergne, CNRS/IN2P3, 63000 Clermont-Ferrand, France; luca.terray@clermont.in2p3.fr (L.T.); laurent.royer@clermont.in2p3.fr (L.R.); david.sarramia@clermont.in2p3.fr (D.S.); cyrille.achard@clermont.in2p3.fr (C.A.); patrick.chardon@clermont.in2p3.fr (P.C.); alexandre.claude@clermont.in2p3.fr (A.C.); richard.vandaele@clermont.in2p3.fr (R.V.)

[2] Laboratoire Magmas et Volcans, Université Clermont Auvergne, CNRS/INSU, 63000 Clermont-Ferrand, France; pierre-jean.gauthier@uca.fr

[3] Université Clermont Auvergne, Mésocentre, DSI, 63000 Clermont-Ferrand, France; etienne.bourdeau@uca.fr (E.B.); dje.emploi@free.fr (J.F.); david.grimbichler@uca.fr (D.G.); jeremy.mezhoud@uca.fr (J.M.); francis.ogereau@uca.fr (F.O.)

* Correspondence: vincent.breton@clermont.in2p3.fr; Tel.: +33-6-86-32-57-51

Received: 31 March 2020; Accepted: 8 May 2020; Published: 12 May 2020

Abstract: While radon in soil gases has been identified for decades as a potential precursor of volcanic eruptions, there has been a recent interest for monitoring radon in air on active volcanoes. We present here the first network of outdoor air radon sensors that was installed successfully on Mt. Etna volcano, Sicily, Italy in September 2019. Small radon sensors designed for workers and home dosimetry were tropicalized in order to be operated continuously in harsh volcanic conditions with an autonomy of several months. Two stations have been installed on the south flank of the volcano at ~3000 m of elevation. A private network has been deployed in order to transfer the measurements from the stations directly to a server located in France, using a low-power wide-area transmission technology from Internet of Things (IoT) called LoRaWAN. Data finally feed a data lake, allowing flexibility in data management and sharing. A first analysis of the radon datasets confirms previous observations, while adding temporal information never accessed before. The observed performances confirm IoT solutions are very adapted to active volcano monitoring in terms of range, autonomy, and data loss.

Keywords: IoT; radon; wireless sensor networks; sensors; LoRaWAN; data lake; volcano monitoring

1. Introduction and State-of-the-Art

1.1. Radon Monitoring on Active Volcanoes

Volcanic eruptions are still today extremely difficult to predict, and geological monitoring mostly relies on the search for precursors. A precursor is an alerting phenomenon that takes place sufficiently prior to the occurrence of an eruption. The recent dramatic events at Stromboli, one of the world's most active volcanoes, highlight that volcanic activity is not always announced by precursory signals that we are able to observe. It is thus important to improve our knowledge of precursory manifestations, both by identifying new types of monitoring parameters and by better understanding how well-known monitoring parameters (such as seismicity, ground deformation, or gas composition) relate to volcanic activity.

As early as 1975, soil radon emissions have been identified as a tracer of volcanic activity (see, for instance, [1]). Since then, many studies have been conducted on Mount Etna (see, for instance, [2,3] and references therein) and on many other volcanoes [4] to assess the potential of radon as precursor of volcanic activity. Radon gas emissions in soils have been monitored continuously, and correlations with volcanic or tectonic events have been repeatedly observed [5]. However, because of the complexity of the radon transport mechanism, these correlations need more investigations [6].

Beyond soil radon emissions, very few studies have investigated radon concentrations in the air in volcanic areas. One of these studies has documented the activity of radon in outdoor air in 25 locations of the Mt. Etna volcano region [7]. These preliminary results did not confirm elevated values close to tectonic faults. On the other hand, at three points close to the summit, activities up to 93 Bq/m^3 were found. More recently, radon activity in diluted volcanic gases of Mt. Etna was measured by passive dosimetry [8]. This observation strongly suggests for the first time that the plume is enriched in radon. Moreover, covariations of radon activity in the air and volcanic activity have been noticed and indicate that radon activity in magmatic gas plumes could also be an interesting parameter to monitor, as was previously proposed by theoretical modeling [9]. Finally, this study has also revealed very high radon activities (up to 8 kBq/m^3) in the air in a few zones of the Mt. Etna central crater that are characterized by enhanced soil fracturation and degassing. This suggests that in very active zones where soil radon probes cannot be permanently installed because of high temperature and acidity, soil radon emissions could still be monitored by measurements in the air. To further investigate the potential of radon activity in the air as a tool to monitor active volcanoes, continuous measurements at high frequencies are obviously needed.

In this paper, we present the preliminary deployment and test of a network of monitoring stations designed to provide continuous measurements of radon activity in the air in a volcanic environment.

1.2. Sensors for Radon Monitoring in the Air

While radon activity measurement in diluted volcanic gas is a relatively unexplored field of research, indoor airborne radon has been routinely monitored for decades, especially for public health issues. The health risks related to radon and its progeny through inhalation or ingestion are well-known and have been studied for many years (see, for instance, the handbook provided by the World Health Organization [10]). Outdoor airborne radon measurements are also routinely performed in the context of environmental surveillance of radioactive waste disposal facilities [11]. Therefore, many technologies have been designed to measure radon in the air (for a recent technological review, see [12]). Now, cost-effective Internet of Things (IoT) systems for monitoring indoor radon gas concentrations are also available [13].

Measuring radon concentration in the air on an active volcano is very challenging for several reasons. First of all, radon activity levels found in the air are much smaller than activity levels in soil gases because of important dilution. On Mt. Etna, airborne radon activity measured on the volcano flanks are typically of a few tens of Bq/m^3 [7]. Contrastingly, radon activity in soil gases in active areas is generally higher than 1000 Bq/m^3 and can reach several tens of kBq/m^3 (see [3,5], for instance). Since the radon activity to be measured in the air is low to moderate, the response time of any radon measurement instrument will be much higher than in the context of soil gas studies, and as a consequence, time resolution will be poorer. Very low-activity (<1 Bq/m^3) continuous radon measurements with excellent time resolutions (<1 h) have been developed for decades by atmospheric scientists [14]. However, such instruments require the aspiration of high volumes of air and, thus, need a significant power supply, which is not easily compatible with field conditions on active volcanoes. Indeed, active volcanoes are extreme environments for both meteorological and volcanological reasons. For instance, during the winter, Mt. Etna summit craters are hardly accessible due to snowfalls, and the operation of solar panels is very irregular and uncertain. Even in summer, the access to relevant measurement sites is only possible by foot. Moreover, when put in contact with volcanic gases and ash, instruments have to be protected against corrosion. Finally, in very active zones, eruptive hazards seriously threaten

any installation; as a consequence, low-cost and easily replaceable equipment is generally preferred. For all these reasons, deployed sensors must be thought to be resistant to hard outdoor conditions, autonomous energetically for several months, and relatively compact and low cost.

These three expectations (good time resolution, high autonomy/robustness, and low size/cost) are not easily concealed, and the choice of a measuring device is always a compromise between very precise and sophisticated instruments with very low expected lifetimes and less precise/more basic, easy to replace sensors with longer lifetimes. Among potential commercial devices for airborne radon monitoring, Alpha Guard radon monitors (Saphymo GmbH, Frankfurt, Germany) have already been used in a volcanic context [7]. Such systems collect air and pass it into an ionization chamber where radon and its daughters can be measured. Of great interest for outdoor field campaigns [15], these devices are not autonomous and robust enough for being left on the volcano during the winter (between 10 and 30 days).

Another physical option to measure radon is by the electrical collection of its daughters onto solid-state silicon detectors (see, for instance, [16]). Since this measurement technique needs a lower bias voltage (a few volts) compared to ionization chambers, it can be operated with very low power consumption and long autonomy using small batteries. On the other hand, they usually require longer integration periods, since measurement chambers are limited in volume by the achievable size of silicon photodiodes. Among others, the ÆR+ radon probe (Algade, Bessines-sur-Gartempe, France; [17]) uses this measurement principle with a typical sensitivity of 0.05 hits per hour per Bq/m^3 (equivalent to 20 Bq/m^3 per hits per hour). Its one-year autonomy makes it well-fitted for long measurement campaigns such as those considered in a volcanic context. Moreover, ÆR+ radon probes have been tested in a calibration chamber with varying humidity and proved to be very adapted to outdoor radon monitoring [18]. However, the probe is not tropicalized nor protected for operation in a volcanic environment.

In this paper, we describe the tropicalization of ÆR+ radon probes in order to make them suitable for deployment at high altitudes (>3000 m) and in acidic environments on Mt. Etna Volcano.

1.3. IoT Network Technologies toward Large-Scale Deployment of Small Sensors on Active Volcanoes

Volcano monitoring implies a data transfer from measuring stations to an observatory where the information can be treated and analyzed in real time. In a case of pending eruption, data transfer has to be as fast and as robust as possible in order to allow the earliest alert as possible. In a perspective of monitoring oriented toward real-time crisis management, the data transfer step has a predominant importance, since it will condition the quantity of information available to experts. What is more, the complexity of volcanic systems often requires geographically distributed measurements rather than punctual records in order to draw relevant scientific conclusions. For this reason, sensors are deployed in large networks covering important geographical areas, making data transfer even more challenging. The recent development of small sensor technologies relevant to many domains of volcano monitoring (mostly geodesy [19] and gas composition [20]) is opening the way to the deployment of networks with unprecedented density. Such deployments require innovative data transfer solutions able to manage efficiently a very high number of stations.

In this global context, volcano monitoring has been clearly identified as an area of particular interest for applying the Internet of Things technology. As early as 2004, a US research project deployed a small test wireless sensor network on the Tungurahua Volcano in Central Ecuador [21]. A wireless sensor network was developed for temporary or permanent monitoring of seismic tremors and deployed successfully on a suspended bridge for measuring its vibrations [22]. More recently, a wireless sensor network was deployed on the Masaya Volcano, Nicaragua, using Libelium technology (Libelium, Zaragoza, Spain; [23]). Wireless networks are also considered to deploy thermometers in order to measure soil temperatures in volcanic areas [24].

In most cases, sensor data are collected at site levels on gateways using the low-power wide area LoRa network technology. This technology is intended to achieve a long-range transmission of limited

amounts of information between so-called nodes with very low power consumption. As a consequence, its usage has spread rapidly to a large portfolio of applications, including the early detection of forest fires [25], monitoring the occupation of boat spots in a Danish harbor [26], e-health [27], and agriculture [28,29]. Other IoT technologies can also be used to operate low-power wide area networks (LPWAN). For instance, SigFox technology (Sigfox, Labège, France) has recently been chosen to operate a large and low-cost radon monitoring system in Spain [30]. Besides traditional LPWAN technologies like LoRa and SigFox, the mobile industry is developing IoT solutions based on existing mobile networks (e.g., via NB-IoT standards) that are characterized by increased bandwidths [31]. Even if the coverage of public networks provided by paid services like SigFox or mobile companies solutions is constantly growing, it is mainly focused on urban, densely inhabited areas and remains inconsistent or even absent from remote and especially isolated areas. Therefore, installing a private network based on open-source LoRa technology is a reliable option for volcano observatories located in such areas.

The deployment of IoT wireless sensor networks on active volcanoes is facing a number of challenges, some of them being already well-identified [32]:

- The signal quality between gateways and nodes to collect sensor data.
- The access to the internet required for data transfer from the gateway to the end point where it will be analyzed.
- The energy supply needed for several months of autonomy.
- The extreme conditions related to meteorology (very strong winds, heavy snowfalls, and extremely low temperatures) and, eventually, to volcanic activity (acidic plumes, damage due to ash, and bombs).

All these challenges have in practice considerably limited the adoption of IoT technologies to monitor active volcanoes.

For all these reasons, most of the cases documented in the literature are exciting proofs of concept that were dismantled after a couple weeks or months (see, for instance, [21,23]). In the next section, we will see how we successfully circumvent the different challenges on Mt. Etna.

1.4. Data Management

Once the data are collected on the volcano and sent to the internet, the next step is to collect, store, and process them in order to make them available to the volcano surveillance experts. Some volcanoes located close to urban areas and having an historical record of deadly eruptions have dedicated observatories and already dense networks of sensors to closely monitor their activity. However, other dangerous volcanoes, such as the majority of those situated in developing countries, do not benefit from such surveillance infrastructures. As a consequence, the data cannot be stored and analyzed locally, but they can be collected remotely and shared through the internet with experts in charge as soon as they have been processed.

The chain from the sensors to the expert can be described as follows:

- The sensor data are transmitted locally to a gateway using an ultra-low bandwidth local network.
- The gateway transmits the data to a server through the internet using a M2M SIM card.
- The data are collected, stored, and processed in a data center.
- They are exported back from the data center to local or international experts for interpretation and decision-making.

The data center should be equipped with the relevant tools to automatically collect, process, visualize, and share the data (see, for instance, [33]). Due to the multiplicity of sensors of interest in volcano monitoring, the data center must also provide flexibility on data types and formats. The specific features of the environmental information have been identified for many years, as well as the inadequacy of traditional database management systems to deal with this kind of information and,

particularly, to handle sensor networks data and to process data of multiple (and sometimes, unknown or fuzzy) types [34]. In these respects, many challenges for environmental data science have been recently identified, which include the problematics of uncertainty and concealing different spatial and temporal scales [35].

A data lake structure is very well-fitted to respond to these needs [36]. Data lakes are designed to store important amounts of data whatever their structure and format, from structured databases (e.g., relational databases) to semi-structured data (e.g., data in JSON format produced by sensor networks) or unstructured data (e.g., individual images or documents). Data lakes are also characterized by tools designed to allow efficient data indexing and searching. The data lake concept has emerged very recently and is just starting to be comprehensively analyzed and conceptualized [37]. We will detail in the next chapter the architecture of the data lake that was created to collect the data produced by the sensors deployed on Mt. Etna.

2. Materials and Methods

This section is dedicated to a description of the different elements that were designed and deployed to enable the continuous monitoring of airborne radon on Mt. Etna. This section will highlight the innovative aspects of our work, especially:

- The tropicalization of the radon probes to protect them from high-altitude mountain conditions and volcanic plumes.
- The use of versatile LoRaWAN nodes dedicated to environmental instrumentation.
- The sensor network infrastructure on-site for data collection and transfer.
- The data lake architecture in Clermont-Ferrand University Data Center.

2.1. Tropicalization of the Radon Probes

We chose the ÆR+ radon probe from Algade (Bassines-sur-Gartempe, France; [17]) for its very good compromise between sensitivity (about 20 Bq/m^3 per hit per hour) and autonomy. Moreover, the radon measurement performed by ÆR+ is in compliance with the norm ISO 11665-5 (measurement of radioactivity in the environment—Air: radon-222—Part 5: Continuous measurement methods of the activity concentration) [38]. The probe was originally designed for continuous indoor airborne radon measurements. To adapt it to outdoor activity measurements, a list of requirements was produced that resulted in a number of improvements illustrated in Figure 1:

- As radon measurements are affected by the temperature and humidity in the probe diffusion chamber, a 1-W heating resistance was added to maintain the temperature above 15 °C and humidity below saturation. As ÆR+ also measures continuously the temperature and humidity, the operation of this heating system is internally controlled by the ÆR+ itself.
- The ÆR+ probe was installed in a polystyrene box (see Figure 1) to increase thermic insulation. The polystyrene box itself was installed in a larger metal box containing also a 3.2 V/180 Ah $LiFePO_4$ battery to restore the probe autonomy despite the addition of the heating system. An M12 connector was installed to transfer ÆR+ data to a LoRa module (described hereafter).
- Two air entries were opened into the polystyrene box where the ÆR+ is placed (one on the side and the other one on the bottom of the main box). This configuration allows fast, passive circulation of air around the detector. Moreover, it is also meant to preserve the connection of the detector with outdoor air if one of the entries is obstructed, for instance, because of heavy snowfalls (Figure 2f).
- For the station to be deployed on the active crater rim of Mt. Etna (see next paragraph), the ÆR+ sensor was wrapped into a thin film of parafilm, allowing the diffusion of radon but protecting the sensor from acidic gases.
- A Universal Asynchronous Receiver Transmitter (UART) interface is used for the data readout.

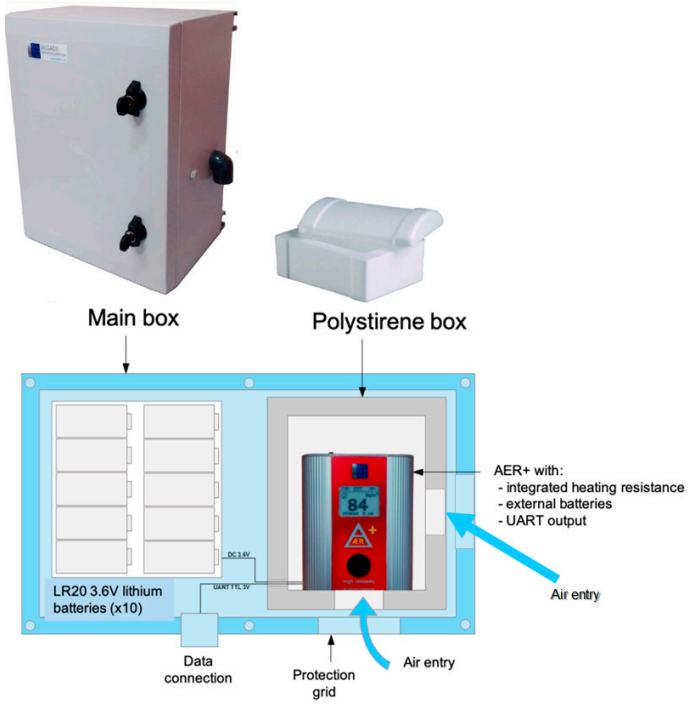


Figure 1. Tropicalization of ÆR+ radon probe by Algade. The dimensions of the main box are 400 × 300 × 210 mm.

Two radon probes were permanently installed on the South side of Mt. Etna Volcano in September 2019. One station was installed on top of the Mt. Frumento Supino cone (see Figures 2d and 3), and a second one was installed on the oriental flank of the Mt. Barbagallo cone (also called the 2002–2003 crater; see Figure 2e,f and Figure 3). The first site is located under the wind and is likely to be representative of the local atmospheric background. The second site is located on the flank of a cone presenting a peculiar hydrothermal system where very high soil emissions (including radon) have been noticed in the past [39,40]; therefore, it was chosen to study the potential influence of soil radon emissions on air activity. Another station was also deployed on the Western part of the Bocca Nuova crater rim on top of the volcano from June to October 2019 in order to evaluate the quality of the tropicalization in an acidic environment. This station was removed in October 2019 due to threatening strombolian explosive activity in the nearby Voragine Crater.

2.2. *LoRaWAN Network, Communicating Nodes, and Gateways*

LoRa technology was chosen to connect the sensors. The choice of LoRaWAN (LoRa wide-area network) was guided by the advantages of private networks compared to public networks in the context of volcano monitoring:

- Private network infrastructures can be installed by volcano observatories to fit their specific needs and constraints, while public networks rely on infrastructures that are managed independently by private companies and cannot be easily modified.
- Financial investments to operate a private network (hardware and maintenance) is more favorable than a subscription to paid public networks when a long-term operation is planned and when the number of connected sensors is high, which is the case of volcano observatories.

Finally, since the monitoring chain we deployed is aimed at being transferred to other volcanoes, especially in developing countries, it was also preferred to adopt solutions with minimal dependence on external factors like private companies.

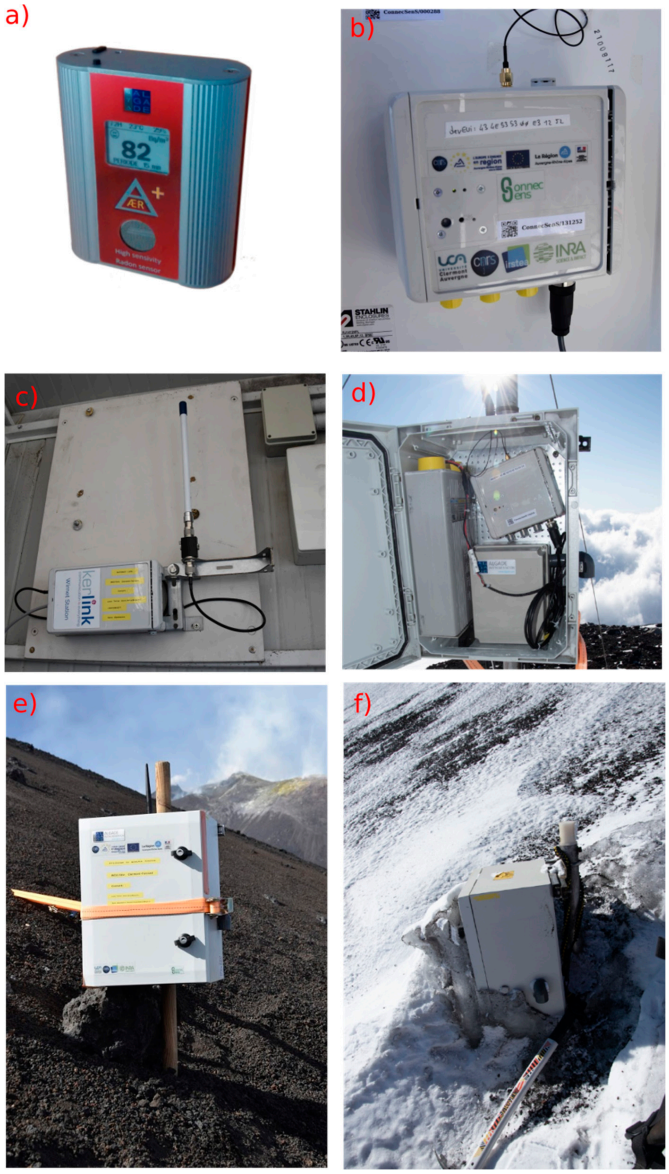


Figure 2. Different views of the equipment installed on Mt. Etna: (**a**) the ÆR+ sensor; (**b**) the communicating node; (**c**) the gateway in Montagnola Shelter; (**d**) the radon station on Mt. Frumento Supino comprising the ÆR+ box, the battery, and the communicating node; (**e**) the radon station on Mt. Barbagallo in September 2019; and (**f**) the same station in December 2019.

Figure 3. Map of the network with positions of sensor-attached nodes (Mt. Frumento and Mt. Barbagallo), gateway (Montagnola Shelter), and stand-alone node (Montagnola Peak). The distance between the gateway and the radon stations (Mt. Frumento and Mt. Barbagallo) is about 1.7 km. Communication with the gateway has also been tested from the Bocca Nuova Crater rim (red star).

The LoRaWAN network was installed in September 2019 in order to transfer radon measurements from the sensor to a server located in France. The network topology deployed on Mt. Etna is displayed in Figure 4. The two radon stations are connected to end nodes that transfer the data to a gateway. The gateway collects all data received from the two nodes and sends them to the server. The communication between the nodes and the gateway is performed using the LoRaWAN Protocol [41] and the LoRa physical layer. This technology allows communication over long distance (several kilometers) but with limited message sizes (230 bytes at most). LoRaWAN communication uses license-free sub-gigahertz radio frequencies available in Europe (868 MHz with a bandwidth of 125 kHz). The gateway (Wirnet IoT Station developed by Kerlink, Thorigné-Fouillard, France; see Figure 2c) acts as a bridge between the nodes and the LoRaWAN server located hundreds of kilometers away in Clermont-Ferrand, France using the Packet Forwarder software from Semtech company (Semtech, Camarillo, CA, USA). This gateway is connected to the server through the internet network using 3G mobile telecommunication thanks to an international multioperator SIM card purchased to the Things Mobile IoT company (Things Mobile, Milano, Italy). The server is based on the components provided by ChirpStack, an open-source LoRaWAN Network Server stack.

A third node was also installed in a stand-alone configuration on Montagnola Peak at a short distance from the gateway but behind an important rock obstacle in order to assess the quality of transmission in this particular configuration. Communication tests were also performed from Mt. Etna Summit craters (Bocca Nuova; see Figure 3).

The communicating LoRa end nodes (see Figure 2b) were developed within the context of a regional project in Auvergne, France. They were designed to allow data reading from a large variety of associated sensors. Each node has an internal memory to store data read from the sensor output and is able to send data to the gateway at a programmable time frequency. Messages sent by the node are called frames and contain a few measurement results. Due to the potential loss of communication between the node and the gateway or between the gateway and the server, frames sent by the node can be lost before reaching the server. In order to minimize the power consumption, the communicating node only makes one transmission attempt to the server per awakening period. If the node does

not receive an acknowledgement signal from the server, it considers the transmission has failed and goes back to sleep mode. At the next scheduled time of transmission, the node sends in priority the newly acquired data frames to the server. Within the limit of the payload, it also sends the frames it failed to transmit previously. If several frames are to be retransmitted due to a long interruption of communication with the server, the node is programmed to resend in priority the most recent one in order to fit the needs of real-time monitoring and not to resend frames older than 7 days in order to spare the memory space.

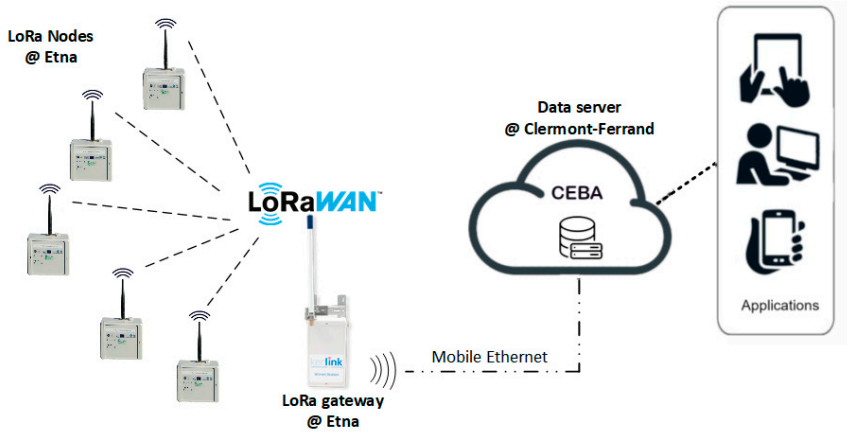


Figure 4. LoRaWAN (wide-area network) topology deployed from the LoRa nodes to the server (called CEBA).

Different modulations of the LoRa signal can be selected in order to improve the signal-to-noise ratio and, therefore, the range of transmission, but this implies limiting the data rate (the size of the data frame). In the present deployment, the data rate was fixed at 5 (the spreading factor being set to 7) in order to operate with the maximum allowed payload.

Regarding autonomy, the power supply of the node is separated from the power supply of the radon sensor and is made of a single 3.6 V/9 Ah Li-Ion battery. All communication nodes are also equipped with small sensors recording temperature, atmospheric pressure, relative humidity, and node battery voltage. Data from these internal sensors can also be sent to the server in order to monitor the autonomy of the node and the meteorological conditions around it.

The performances of this node coupled to the capabilities offered by the LoRaWAN technology offer a large flexibility on the type and number of sensors that can be integrated in the network. Moreover, the sensors can be deployed up to several kilometers away from the gateway and for several months thanks to the node low consumption.

The choice of the gateway location is the result of a compromise between the quality of the 3G network, the LoRa signal range from the stations, and the necessity to protect the gateway from winter extreme conditions. Due to the volcano topology and continuous activity of its summit craters, no single location allows a complete coverage of the areas of interest. After extensive tests conducted in July 2019, the gateway location was chosen in the INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia) instrumental shelter near Montagnola Peak (see Figure 3), about three kilometers south of the Etna Summit craters. The building did provide protection against winter storms and an energy supply but reduced the LoRa transmission range because of the RF signal screen induced by the building's metallic walls.

2.3. Data Lake

Figure 5 displays the structure of the data lake designed to respond to the needs of the academic research community to collect, store, and display environmental data coming from connected objects. The data packets are sent by the different LoraWAN networks through the internet and ingested as Json files into the data lake using the Elastic Stack Suite (Beats, Logstash and Elasticsearch products from Elastic, Mountain View, CA, USA; [42]) used here in the context of volcanic surveillance for the first time. As shown in Figure 5, Beats is a platform comprising the data shippers that transfer the data from collection points (the LoRa server, in our case) into the data lake. Logstash performs data ingestion into the data lake (logging of data received from Beats, labeling and sending to storage). Elasticsearch is a search engine able to work in the data lake. It can be coupled to the graphical interface Grafana (Grafana Labs, New York, NY, USA; [43]) for real-time data visualization on dashboards, automatic monitoring, or alarm triggering. Data can be also exported outside of the data lake using a Message Queuing Telemetry Transport protocol (MQTT) to share them with data users [44].

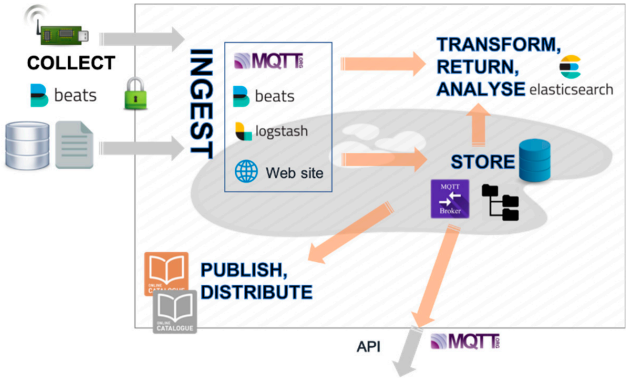


Figure 5. Structure of the data lake implemented in the Université Clermont Auvergne Mésocentre. Beats sends data to Logstash, an open-source data ingestion tool. Data can be retrieved and analyzed using the Elasticsearch engine and visualized on real-time dashboards or exported outside of the data lake using MQTT.

The data packets are stored for later usage either as flat files or in a relational PostgreSQL [45] database, where their consistency is checked. A website allows data lake users to enrich their datasets with metadata, while publication tools are made available, including a GeoNetwork data catalog [46].

3. Results

During six months from October 2019 to March 2020, the performance of the sensors network installed on Mount Etna was evaluated. This network operated in complete autonomy with autumnal and winter weather.

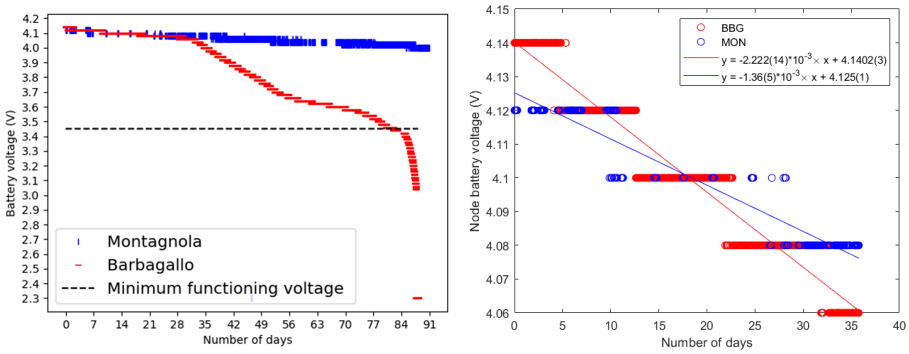
3.1. Autonomy and Mechanical Integrity of the Stations

3.1.1. Autonomy

Except the gateway, all the equipment deployed on Etna is power-supplied thanks to batteries (see Materials and Methods). Expected autonomy for both radon sensors and communicating nodes was estimated to be of several months (at least six months) but can eventually be reduced due to low temperatures decreasing the battery capacities. Data collected during the first six months of deployment of these devices give us an estimation of the lifetime of the batteries in field conditions.

First of all, the battery voltage of the radon stations has been monitored. At the time of writing, no significant deviation of battery capacity has been observed due to winter conditions, and batteries are progressively discharging.

Regarding communicating nodes, it was possible to observe very different discharge curves between the nodes. Indeed, the node configuration is expected to have a direct impact on its autonomy. Sensor reading frequency, data transmission periodicity, and LoRa data rate (modifying the spreading factor and the bandwidth) are likely to influence the activity of the device and, therefore, the final autonomy of the node. Battery voltages of LoRa nodes have been continuously monitored and transmitted to the LoRa server. Battery voltage evolution through time for nodes located at Mt. Barbagallo and Montagnola is reported in Figure 6 over a three-month period (Figure 6a), with a specific focus on the first 35 days (Figure 6b) where linear regression models were applied to fit the data. First of all, it should be pointed out that this monitoring has allowed the detection of an early battery discharge (Figure 6a), and an anticipated maintenance operation has been carried out on-site in order to change the faulty component. It can be observed that the battery discharge is 1.6 times faster for the node located on Mt. Barbagallo compared to the node located in Montagnola (2.22 mV per day against 1.36 mV per day) over the first 35 days of operation. The two nodes operate at different frequencies: the node located on Mt. Barbagallo is awake every 15 min to acquire measurements from sensors and send data to the LoRa server, whereas the node at Montagnola is awake once every hour. However, the difference in battery discharge could also be due to different discharge curve shapes between the batteries, related, for instance, to different histories of charge/discharge or temperature effects. To further investigate this issue, current absorption measurements are planned.



(**a**) (**b**)

Figure 6. Variation of the battery voltages with time for nodes at Montagnola (MON) and Mt. Barbagallo (BBG) during a 3-month period (**a**) with a focus over the first 35 days at the onset of the deployment (**b**). Figure 6b also displays linear regression models together with the corresponding coefficients and their standard errors for a 95% confidence interval.

Finally, it should be pointed out that the flexibility of the communication node in terms of both software and hardware allows replacing batteries with higher capacity models or adjusting the set-up (reading, transmission, and data rates) in order to reach a given autonomy.

3.1.2. Mechanical Integrity

A visit to the stations on 31st of December 2019 allowed checking their mechanical integrity during winter. Temperatures inside the stations were recorded to vary between −14 °C and 20 °C since their deployment. Despite these large temperature variations, no damage to the sensors and the nodes

was noticed. Only the presence of a thick layer of ice around the Mt. Barbagallo Station was observed, as shown in Figure 2f. However, it did not alter the LoRa communication (see after).

The radon probe that was installed on the Bocca Nuova Crater rim under the influence of volcanic acidic plume did work properly during 2.5 months from July to mid-September 2019, and when it was dismantled, we did not notice significant damage of the ÆR+ sensor that was protected within a plastic film (see Methods).

3.2. Performances of the Wireless Network

The performances of the wireless data transmission have been evaluated over the period October to December 2019. Table 1 displays the data loss rate (percentage of data never received by the server) and the first-try transmission failure rate (percentage of frame transmissions that failed at the first try) for the three communicating nodes. The data loss rate is about 2.7% at Mt. Barbagallo Station and about 1% at Monte Frumento. The degraded performance at the Montagnola site (37% loss) was expected, as the communication node was deliberately located behind a topographic obstacle for testing purposes. It is interesting to notice that the first-try transmission failure rate is significantly higher than the data loss rate (about 10% for Mt. Barbagallo and Mt. Frumento and about 50% for Montagnola). This means that the system in charge of detecting transmission failures has been properly working, allowing some data to be resent later and finally registered by the server.

Table 1. Transmission statistics table. The data loss rate corresponds to the global amount of data not transferred to the server, while the frame-first transmission failure rate is the observed probability of the system to fail the first transmission of a frame. The significance of the loss rate is computed from the number of missing measurements under a Poisson statistics assumption (relative standard deviation at 2σ is $2/\sqrt{N}$).

Node Location	Data Loss Rate	Statistical Significance (2σ)	Frame-First Transmission Failure Rate
Mt. Barbagallo	2.7%	±0.4%	9.2%
Mt. Frumento	1%	±0.4%	13.1%
Montagnola Peak	37%	±2.5%	54%

The overall transmission rate varies between 97% and 99% for obstacle-free configurations. However, this figure does not inform about the continuity of transmissions, since failed transmissions are reprogrammed later and finally received by the server. This transmission continuity is extremely important for near real-time monitoring of the volcano activity. In order to assess it, the cumulative number of frames received by the server over a period of 3.5 days is represented in Figure 7. The main trend observed at the beginning and at the end of the period is a linear increase corresponding to the normal rate of frame transmission (one every 15 min). Starting from 38.3 days until 39 days, however, the server does not receive any more data, indicating a temporary loss of transmission. When the transmission is back, the cumulative number of frames increases again but at a higher rate, until it reaches the main trend curve 1.3 days after. This feature corresponds to a phase of more intensive transmissions, because frames that could not be sent during the interruption were progressively resent along with new measurements. This illustrates the efficiency of the failure detection system that allows data to be recovered later after an interruption.

The actual delay between the time a measurement is made, and the time when it is registered in the Clermont-Ferrand data lake is shown in Figure 8. It can be seen that 94% of all measurements are transmitted within one hour to the server, while some measurements can be received as late as 100 h after they were made. The approximately flat distribution between 1 and 100 h is due to the fact that most of the transmission interruptions were not isolated but rather grouped in periods extending from a few hours up to a few days (possibly due to persisting regimes of unfavorable meteorological conditions). The high percentage of measurements transmitted within one hour confirms that the LoRa network is very adapted to near real-time data transfer in the context of volcano monitoring.

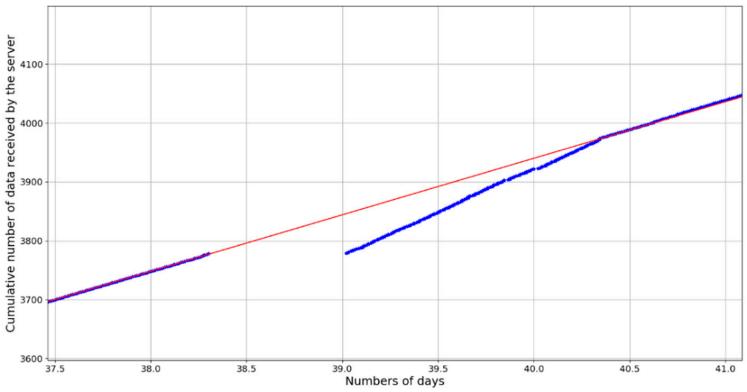


Figure 7. Cumulative number of data frames received by the LoRa server (from a Mt. Barbagallo node) before, during, and after an interruption of communication of about a half-day. The red linear trend represents the data production rate computed from the number of active sensors associated to the node and their frequency of acquisition. After the interruption, the rate at which data are transmitted to the server increases in order to transfer the data acquired during the interruption until it comes back to the normal data production rate curve after ~2.5 days.

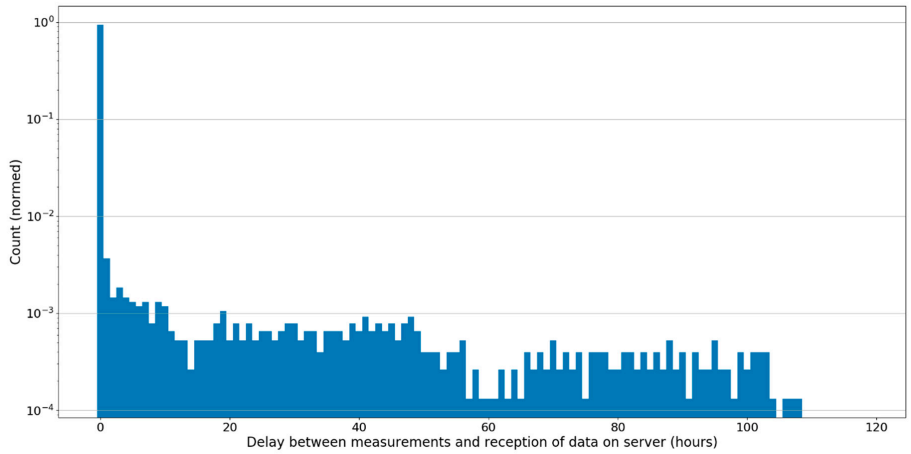


Figure 8. Logarithmic distribution of the delay between measurement and registration in the server (hours) for the Mt. Barbagallo Station. Most of the measurement results (94%) are transferred to the server within one hour.

3.3. Preliminary Radon Measurement Results

Figure 9 displays almost one month of data recorded at Mt. Barbagallo and Mt. Frumento Stations from 25/10/19 to 21/11/19. Measurements were performed every 15 min by ÆR+. Due to low activities in the air, measurements performed every 15 min are dominated by a statistical noise due to random fluctuations of the signal. In order to remove this noise, the running 48-h average of activity is presented for both stations. Radon activity at Mt. Barbagallo varies around a mean value of 83 ± 0.4 Bq/m^3, while at Mt. Frumento, the activity has a mean value of 63 ± 0.3 Bq/m^3 (2σ uncertainty on the mean under the Poisson statistics assumption). These activity levels are significantly different but are in qualitative agreement with measurements previously reported [7,8]. Higher radon activity at Mt. Barbagallo can be explained by the presence of an active hydrothermal system under

the cone, supported by many geological evidences ([39,40]), while such a system is clearly absent at Mt. Frumento, which is a much older and extinct edifice [47]. Moreover, some significant variations of the radon activity in the air are observed at both stations, which confirms the suitability of ÆR+ sensors to record air radon activity changes on a timescale of a few days. Even if a statistical study to fully exploit this dataset in relation with meteorological and volcanological information is out of the scope of the present study, these preliminary results demonstrate the feasibility of radon monitoring in the air on volcanoes with low-cost sensors like ÆR+.

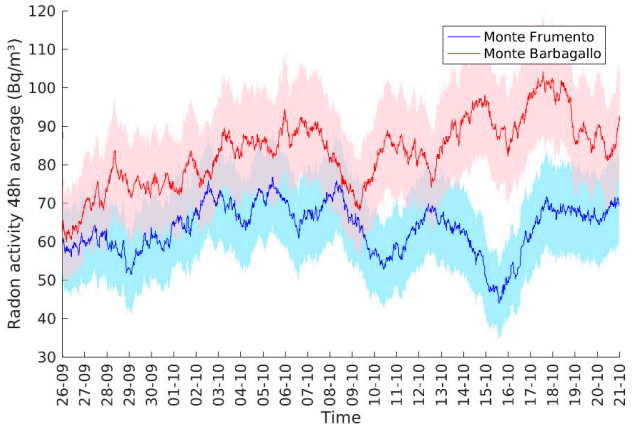


Figure 9. Running a 48-h average of radon activity measured at the Mt. Barbagallo and Mt. Frumento Supino Stations on the Mt. Etna South flank. Colored zones corresponds to a 2-sigma uncertainty in the 48-h mean (computed under the Poisson statistics hypothesis).

4. Conclusions

In this paper, we have presented the first complete implementation of a wireless network of outdoor air radon probes on the Mount Etna Volcano in Sicily. This was only made possible thanks to a number of specific developments: the tropicalization of a radon probe; the installation of a LoRa network with flexible and robust end nodes; and the construction of a data lake for sensor data collection, storage, and analysis.

Sensor tropicalization has proven very efficient, as airborne radon probes remained operational during winter and in the presence of volcanic plumes. The installed LoRa network allows several months of autonomy with a global transmission rate close to 100% and a very short delay of transmission (90% of the data are transmitted within 15 min). Further tests are needed to evaluate how the node autonomy is impacted by its configuration.

The network is currently operational on Mt. Etna and continues to transmit data. The gateway is protected from meteorological conditions, as it is installed in the INGV building at Montagnola, but this reduces its range. We are exploring different options to increase this range by implementing a robust outdoor LoRa antenna. The other foreseen improvement will be next year to install additional airborne radon probes, especially on the summit crater rim, but also to couple radon activity measurements in the air to measurements in the soil.

At the other end of the pipeline, the data lake has been collecting data in a very steady way since the day the gateways were turned on. A number of enhancements are foreseen to improve user friendliness and data security.

Our results overall demonstrate that wireless sensor networks based on LoRaWAN technology are relevant for near real-time surveillance of active volcanoes. All components of the architecture we have deployed, from the communicating nodes to the data lake software stacks, use open-source

technologies. The communicating nodes are flexible and can be interfaced to other sensors to measure temperature, position, humidity, deformation, tilt, etc. The only limitation is the ultra-low bandwidth that makes this architecture unsuitable for large data transfers, such as those required by imaging or video monitoring.

Our solution is easy to deploy and cheap. The gateway connection to the internet just requires purchasing a SIM card. Developing countries have wide mobile coverage—in particular, in the populated zones close to the dangerous volcanoes that require constant monitoring. We foresee extending our tests to such volcanoes in the coming months.

Author Contributions: Conceptualization, V.B., P.-J.G., L.R., and L.T.; methodology, P.C., D.G., P.-J.G., J.F., L.R., D.S., L.T., and R.V.; software, E.B., A.C., J.F., D.G., J.M., F.O., and D.S.; validation, L.R. and L.T.; formal analysis, L.R. and L.T.; investigation, V.B., P.-J.G., L.R., and L.T.; resources, C.A., E.B., A.C., J.F., J.M., and F.O.; data curation, A.C., E.B., L.R., L.T., and R.V.; writing—original draft preparation, V.B.; writing—review and editing, V.B., A.C., P.C., L.R., D.S., and L.T.; visualization, L.R. and L.T.; supervision, V.B.; project administration, L.R. and L.T.; and funding acquisition, V.B., P.-J.G., and L.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was funded by the CAP20-25 project supported by the ANR (Agence Nationale de la Recherche). We also acknowledge the support of the Auvergne Rhône-Alpes Region, the French Ministry of Research and Higher Education and European Regional Development Fund (FEDER) within the context of CPER 2015–2020 (ConnecSens Project of the Audace Challenge). This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 408.

Acknowledgments: Salvatore Giammanco, Marco Neri, Emilio Pecora, and Giuseppe Salerno (INGV Catania, Osservatorio Etneo) are warmly acknowledged for fruitful scientific discussions during the design phase of this study and for their support in the installation phase. We also acknowledged Parco dell Etna and, particularly, Salvo Caffo, who positively evaluated our work proposal on Mt. Etna and provided important administrative support. This work also significantly benefitted from the help and knowledge of Mt. Etna Guides, especially from the Gruppo Guide Etna Sud, who advised us during the station installation and maintenance phases, and from the Funivia dell Etna, for their logistic support relative to access to the field. We finally acknowledge the technical support of Algade for the tropicalization of the ÆR+ radon probes and the interface with communicating nodes.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Chirkov, A.M. Radon as a possible criterion for predicting eruptions as observed at Karymsky volcano. *Bull. Volcanol.* **1975**, *39*, 126–131. [CrossRef]
2. Immè, G.; La Delfa, S.; Nigro, S.L.; Morelli, D.; Patanè, G. Soil radon concentration and volcanic activity of Mt. Etna before and after the 2002 eruption. *Radiat. Meas.* **2006**, *41*, 241–245. [CrossRef]
3. Neri, M.; Ferrera, E.; Giammanco, S.; Currenti, G.; Cirrincione, R.; Patané, G.; Zanon, V. Soil radon measurements as a potential tracer of tectonic and volcanic activity. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24581. [CrossRef] [PubMed]
4. Cigolini, C.; Laiolo, M.; Coppola, D.; Trovato, C.; Borgogno, G. Radon surveys and monitoring at active volcanoes: Learning from Vesuvius, Stromboli, La Soufrière and Villarrica. *Geol. Soc. London Spéc. Publ.* **2016**, *451*, 183–208. [CrossRef]
5. Morales-Simfors, N.; Wyss, R.A.; Bundschuh, J. Recent progress in radon-based monitoring as seismic and volcanic precursor: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *50*, 979–1012. [CrossRef]
6. Mollo, S.; Tuccimei, P.; Soligo, M.; Galli, G.; Scarlato, P. Chapter 18—Advancements in Understanding the Radon Signal in Volcanic Areas: A Laboratory Approach Based on Rock Physicochemical Changes. In *Integrating Disaster Science and Management*; Samui, P., Kim, D., Ghosh, C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 309–328. ISBN 978-0-12-812056-9.
7. Vaupotič, J.; Žvab, P.; Giammanco, S. Radon in outdoor air in the Mt. Etna area, Italy. *Nukleonika* **2010**, *55*, 573–577.
8. Terray, L.; Breton, V.; Gauthier, P.I.; Giammanco, S.; Sigmarsson, O.; Salerno, G.; Caltabiano, T.; Falvard, A. Radon Emissions from an Open-Conduit Volcano: The Case of Mount Etna. In Proceedings of the the 27th IUGG General Assembly, Montreal, Canada, 8–18 July 2019.

9. Terray, L.; Gauthier, P.-J.; Salerno, G.; Caltabiano, T.; La Spina, A.; Sellitto, P.; Briole, P. A New Degassing Model to Infer Magma Dynamics from Radioactive Disequilibria in Volcanic Plumes. *Geoscience* **2018**, *8*, 27. [CrossRef]
10. Ting, D.S. WHO Handbook on Indoor Radon: A Public Health Perspective. *Int. J. Environ. Stud.* **2010**, *67*, 100–102. [CrossRef]
11. Ishimori, Y.; Lange, K.; Martin, P.; Mayya, Y.S.; Phaneuf, M. *Measurement and Calculation of Radon Releases from NORM Residues*; Technical Reports Series; International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria, 2013; no. 474.
12. Baskaran, M. Radon Measurement Techniques. In *Radon: A Tracer for Geological, Geophysical and Geochemical Studies*; Baskaran, M., Ed.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2016; pp. 15–35. ISBN 978-3-319-21329-3.
13. Blanco-Novoa, O.; Fernández-Caramés, T.; Fraga-Lamas, P.; Castedo, L. A Cost-Effective IoT System for Monitoring Indoor Radon Gas Concentration. *Sensors* **2018**, *18*, 2198. [CrossRef]
14. Schmithüsen, D.; Chambers, S.D.; Fischer, B.; Gilge, S.; Hatakka, J.; Kazan, V.; Neubert, R.; Paatero, J.; Ramonet, M.; Schlosser, C.; et al. A European-wide 222radon and 222radon progeny comparison study. *Atmos. Meas. Tech.* **2017**, *10*, 1299–1312. [CrossRef]
15. Beck, T.R.; Buchröder, H.; Schmidt, V. Performance tests for instruments measuring radon activity concentration. *Appl. Radiat. Isot.* **2009**, *67*, 876–880. [CrossRef]
16. Martín-Martín, A.; Gutiérrez-Villanueva, J.; Múñoz, J.; García-Talavera, M.; Adamiec, G.; Iñiguez, M. Radon measurements with a PIN photodiode. *Appl. Radiat. Isot.* **2006**, *64*, 1287–1290. [CrossRef] [PubMed]
17. ÆR Radon. Available online: https://www.algade.com/2017/09/04/\T1\AER/ (accessed on 23 January 2020).
18. Galli, G.; Cannelli, V.; Nardi, A.; Piersanti, A. Implementing soil radon detectors for long term continuous monitoring. *Appl. Radiat. Isot.* **2019**, *153*, 108813. [CrossRef] [PubMed]
19. Carbone, D.; Cannavò, F.; Greco, F.; Messina, A.; Siligato, G.; Lautier-Gaud, J.; Antoni-Micollier, L.; Hammond, G.; Middlemiss, R.; van Zeeuw de-Dalfsen, E. Application of newly developed gravimeters to monitor and study active volcanoes: The NEWTON-g project. In *Geophysical Research Abstracts, Proceedings of the European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, 7–12 April 2019*; Copernicus GmbH: Göttingen, Germany, 2019; Volume 21.
20. Roberts, T.J.; Lurton, T.; Giudice, G.; Liuzzo, M.; Aiuppa, A.; Coltelli, M.; Vignelles, D.; Salerno, G.; Couté, B.; Chartier, M.; et al. Validation of a novel Multi-Gas sensor for volcanic HCl alongside H2S and SO2 at Mt. Etna. *Bull. Volcanol.* **2017**, *79*, 1–14. [CrossRef]
21. Werner-Allen, G.; Lorincz, K.; Ruiz, M.C.; Marcillo, O.; Johnson, J.B.; Lees, J.; Welsh, M. Deploying a wireless sensor network on an active volcano. *IEEE Internet Comput.* **2006**, *10*, 18–25. [CrossRef]
22. Pereira, R.L.; Trindade, J.; Gonçalves, F.; Suresh, L.; Barbosa, D.; Vazao, T. A wireless sensor network for monitoring volcano-seismic signals. *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.* **2014**, *14*, 3123–3142. [CrossRef]
23. Libelium Presents a White Paper with 50 Real IoT Success Stories after Ten Years of Experience in the Market. Available online: http://www.libelium.com/libelium-presents-a-white-paper-with-50-real-iot-success-stories-after-ten-years-of-experience-in-the-market/ (accessed on 23 January 2020).
24. Awadallah, S.; Moure-García, D.; Torres-González, P. An Internet of Things (IoT) Application on Volcano Monitoring. *Sensors* **2019**, *19*, 4651. [CrossRef]
25. Hristov, G.; Raychev, J.; Kinaneva, D.; Zahariev, P. Emerging Methods for Early Detection of Forest Fires Using Unmanned Aerial Vehicles and Lorawan Sensor Networks. In Proceedings of the 2018 28th EAEEIE Annual Conference (EAEEIE), Hafnarfjordur, Iceland, 26–28 September 2018; pp. 1–9.
26. Bardram, A.V.T.; Larsen, M.D.; Malarski, K.M.; Petersen, M.N.; Ruepp, S. LoRaWan capacity simulation and field test in a harbour environment. In Proceedings of the 2018 Third International Conference on Fog and Mobile Edge Computing (FMEC), Barcelona, Spain, 23–26 April 2018; pp. 193–198.
27. Buyukakkaslar, M.T.; Erturk, M.A.; Aydin, M.A.; Vollero, L. LoRaWAN as an e-Health Communication Technology. In Proceedings of the 2017 IEEE 41st Annual Computer Software and Applications Conference (COMPSAC), Turin, Italy, 4–8 July 2017; Volume 2, pp. 310–313.
28. Davcev, D.; Mitreski, K.; Trajkovic, S.; Nikolovski, V.; Koteli, N. IoT agriculture system based on LoRaWAN. In Proceedings of the 2018 14th IEEE International Workshop on Factory Communication Systems (WFCS), Imperia, Italy, 13–15 June 2018; pp. 1–4. [CrossRef]

29. Makario, J.; Ngetich, K.; Maina, C. wa Long Range Low Power Sensor Networks for Agricultural Monitoring—A Case Study in Kenya. In Proceedings of the 2019 IST-Africa Week Conference (IST-Africa), Nairobi, Kenya, 8–10 May 2019; pp. 1–8.
30. Alvarellos, A.; Gestal, M.; Dorado, J.; Rabuñal, J.R. Developing a Secure Low-Cost Radon Monitoring System. *Sensors* **2020**, *20*, 752. [CrossRef]
31. Durand, T.G.; Visagie, L.; Booysen, M.J. Evaluation of next-generation low-power communication technology to replace GSM in IoT-applications. *IET Commun.* **2019**, *13*, 2533–2540. [CrossRef]
32. Rawat, P.; Singh, K.D.; Chaouchi, H.; Bonnin, J.M. Wireless sensor networks: A survey on recent developments and potential synergies. *J. Supercomput.* **2013**, *68*, 1–48. [CrossRef]
33. Beauducel, F.; Lafon, D.; Béguin, X.; Saurel, J.-M.; Bosson, A.; Mallarino, D.; Boissier, P.; Brunet, C.; LeMarchand, A.; Anténor-Habazac, C.; et al. WebObs: The Volcano Observatories Missing Link Between Research and Real-Time Monitoring. *Front. Earth Sci.* **2020**, *8*. [CrossRef]
34. Pokorny, J. Database architectures: Current trends and their relationships to environmental data management. *Environ. Model. Softw.* **2006**, *21*, 1579–1586. [CrossRef]
35. Blair, G.S.; Henrys, P.; Leeson, A.A.; Watkins, J.; Eastoe, E.; Jarvis, S.; Young, P.J. Data Science of the Natural Environment: A Research Roadmap. *Front. Environ. Sci.* **2019**, *7*. [CrossRef]
36. Khine, P.P.; Wang, Z.S. Data lake: A new ideology in big data era. *ITM Web Conf.* **2018**, *17*, 3025. [CrossRef]
37. Ravat, F.; Zhao, Y. Data Lakes: Trends and Perspectives. In Proceedings of the Applications of Evolutionary Computation, Leipzig, Germany, 24–26 April 2019; Springer Science and Business Media LLC: Berlin, Germany, 2019; pp. 304–313.
38. ISO. *11665-5: Measurement of Radioactivity in the Environment—Air: Radon-222—Part 5: Continuous Measurement Method of the Activity Concentration*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2012.
39. Pecoraino, G.; Giammanco, S. Geochemical Characterization and Temporal Changes in Parietal Gas Emissions at Mt. Etna (Italy) During the Period July 2000–July 2003. *Terr. Atmos. Ocean. Sci.* **2005**, *16*, 805. [CrossRef]
40. Giammanco, S.; Melián, G.; Neri, M.; Hernández, P.A.; Sortino, F.; Barrancos, J.; López, M.; Pecoraino, G.; Pérez, N.; Giovannella, P. Active tectonic features and structural dynamics of the summit area of Mt. Etna (Italy) revealed by soil CO2 and soil temperature surveying. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2016**, *311*, 79–98. [CrossRef]
41. Petäjäjärvi, J.; Mikhaylov, K.; Pettissalo, M.; Janhunen, J.; Iinatti, J. Performance of a low-power wide-area network based on LoRa technology: Doppler robustness, scalability, and coverage. *Int. J. Distrib. Sens. Netw.* **2017**, *13*, 1550147717699412. [CrossRef]
42. Bajer, M. Building an IoT Data Hub with Elasticsearch, Logstash and Kibana. In Proceedings of the 2017 5th International Conference on Future Internet of Things and Cloud Workshops (FiCloudW), Prague, Czech Republic, 21–23 August 2017; pp. 63–68.
43. Grafana Labs. Available online: https://grafana.com/grafana/ (accessed on 23 January 2020).
44. Yassein, M.B.; Shatnawi, M.Q.; Aljwarneh, S.; Al-Hatmi, R. Internet of Things: Survey and open issues of MQTT protocol. In Proceedings of the 2017 International Conference on Engineering & MIS (ICEMIS), Monastir, Tunisia, 8–10 May 2017; pp. 1–6.
45. PostgreSQL: The World's Most Advanced Open Source Database. Available online: https://www.postgresql.org/ (accessed on 23 January 2020).
46. GeoNetwork. Available online: https://geonetwork-opensource.org/ (accessed on 23 January 2020).
47. Branca, S.; Coltelli, M.; Groppelli, G.; Lentini, F. Geological map of Etna volcano, 1:50,000 scale. *Ital. J. Geosci.* **2011**, *130*, 265–291. [CrossRef]

© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

ANNEXE C

EXPRESSIONS LITTÉRALES DES MATRICES INTERVENANT DANS LA RÉSOLUTION DES ÉQUATIONS DE DÉCROISSANCE EN CHAINE

Les expressions littérales des matrices introduites dans le chapitre 6 sont données ci-dessous :

$$\boldsymbol{V} = \begin{pmatrix} \frac{(\lambda_2-\lambda_1)(\lambda_1-\lambda_3)(\lambda_1-\lambda_4)}{\lambda_2\lambda_3\lambda_4} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{(\lambda_1-\lambda_3)(\lambda_1-\lambda_4)}{\lambda_3\lambda_4} & \frac{(\lambda_2-\lambda_3)(\lambda_2-\lambda_4)}{\lambda_3\lambda_4} & 0 & 0 \\ \frac{\lambda_4-\lambda_1}{\lambda_4} & \frac{\lambda_4-\lambda_2}{\lambda_4} & \frac{\lambda_4-\lambda_3}{\lambda_4} & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{C.1}$$

$$\boldsymbol{V}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\lambda_2\lambda_3\lambda_4}{(\lambda_2-\lambda_1)(\lambda_1-\lambda_3)(\lambda_1-\lambda_4)} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\lambda_2\lambda_3\lambda_4}{(\lambda_1-\lambda_2)(\lambda_2-\lambda_3)(\lambda_2-\lambda_4)} & \frac{\lambda_3\lambda_4}{(\lambda_2-\lambda_3)(\lambda_2-\lambda_4)} & 0 & 0 \\ \frac{\lambda_2\lambda_3\lambda_4}{(\lambda_4-\lambda_3)(\lambda_3-\lambda_2)(\lambda_3-\lambda_1)} & \frac{\lambda_3\lambda_4}{(\lambda_3-\lambda_4)(\lambda_3-\lambda_2)} & \frac{\lambda_4}{\lambda_4-\lambda_3} & 0 \\ \frac{\lambda_2\lambda_3\lambda_4}{(\lambda_3-\lambda_4)(\lambda_4-\lambda_2)(\lambda_4-\lambda_1)} & \frac{\lambda_3\lambda_4}{(\lambda_4-\lambda_3)(\lambda_4-\lambda_2)} & \frac{\lambda_4}{\lambda_3-\lambda_4} & 1 \end{pmatrix} \tag{C.2}$$

où λ_i désigne la constante de radioactivité du descendant en position i dans la chaine de décroissance de ^{222}Rn (avec $i = 1$ pour ^{218}Po).

La formulation explicite de la matrice d'intégration de $\boldsymbol{\Lambda}(t)$, introduite dans le chapitre 6 (équation 6.35), est donnée par :

$$\int_{t_j^a}^{t_j^b} \boldsymbol{\Lambda}(t)dt = \begin{pmatrix} (e^{-\lambda_1 t_j^a} - e^{-\lambda_1 t_j^b})/\lambda_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (e^{-\lambda_2 t_j^a} - e^{-\lambda_2 t_j^b})/\lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (e^{-\lambda_3 t_j^a} - e^{-\lambda_3 t_j^b})/\lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (e^{-\lambda_4 t_j^a} - e^{-\lambda_4 t_j^b})/\lambda_4 \end{pmatrix} \tag{C.3}$$

ANNEXE D

ÉFFICACITÉ DE COLLECTE DES MÉCANISMES DE FILTRATION

D.0.1 Efficacité unitaire de collecte

Avant de présenter les trois principaux mécanismes de filtration que sont la diffusion, l'interception et l'impaction, il est bon d'introduire les principales caractéristiques nécessaires pour décrire un filtre à fibres en vue d'une évaluation de ses performances :

- le diamètre des fibres d_f .
- l'épaisseur du filtre h.
- la compacité α qui désigne le rapport entre le volume de fibres et le volume total du filtre.

L'efficacité unitaire de collecte d'une fibre désigne le rapport entre le flux de particules capturées par la fibre et le flux de particules s'approchant de la fibre. De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes de collecte sur fibre et ont dérivé des expressions mathématiques permettant de calculer l'efficacité unitaire pour chaque mécanisme considéré. Une synthèse bibliographique des différents modèles théoriques, empiriques ou semi-empiriques obtenus par ces auteurs peut être trouvée dans le livre de Thomas *et al.* (2018).

D.0.1.1 Efficacité unitaire de collecte par diffusion

L'efficacité unitaire de collecte par diffusion peut s'exprimer de la façon suivante (Payet 1991) :

$$\eta_{\text{diffusion}} = 1.6 \left(\frac{1-\alpha}{Ku} \right)^{1/3} Pe^{-2/3} C_d C'_d \tag{D.1}$$

Cette équation fait intervenir le facteur hydrodynamique de Kuwabara Ku (Kuwabara 1959) :

$$Ku = -\frac{1}{2}\ln(\alpha) - \frac{3}{4} + \alpha - \frac{\alpha^2}{4} \tag{D.2}$$

ainsi que le nombre de Péclet Pe caractérisant le rapport entre l'efficacité du transport de masse par convection et par diffusion :

$$Pe = \frac{d_f v}{D_b} \tag{D.3}$$

où v représente la vitesse de l'air et D_b désigne le coefficient de diffusion brownienne :

$$D_b = \frac{kTCu}{3\pi\mu_g d_p} \tag{D.4}$$

avec k la constante de Boltzman, T la température, Cu le coefficient de Cunningham, μ_g la viscosité dynamique de l'air et d_p le diamètre de l'aérosol. Le facteur de Cunningham peut être calculé à partir du nombre de Knudsen relatif à la particule d'aérosol (Kn), qui désigne le rapport entre le libre parcours moyen d'une molécule d'air et le diamètre de la particule d_p :

$$Cu = 1 + Kn(1.257 + 0.4e^{-2.2/Kn}) \tag{D.5}$$

On peut estimer le nombre Kn à partir de la théorie cinétique des gaz :

$$Kn = \frac{2\mu_g}{d_p\rho_g}\sqrt{\frac{\pi m}{2k_B T}} \tag{D.6}$$

où ρ_g désigne la masse volumique de l'air et m la masse moléculaire de l'air. Le modèle fait également appel à deux facteurs correctifs C_d et C'_d :

$$C_d = 1 + 0.388Kn\left(\frac{(1-\alpha)Pe}{Ku}\right)^{1/3} \tag{D.7}$$

$$C'_d = \left(1 + 1.6\left(\frac{(1-\alpha)}{Ku}\right)^{1/3} Pe^{-2/3}C_d\right)^{-1} \tag{D.8}$$

Au premier ordre, l'efficacité unitaire de collecte est donc inversement proportionnelle à la puissance 2/3 de la taille de l'aérosol.

D.0.1.2 Efficacité unitaire de collecte par interception

L'efficacité unitaire de collecte par interception peut s'exprimer par exemple selon le modèle de Liu & Rubow (1990) :

$$\eta_{\text{interception}} = 0.6\frac{1-\alpha}{Ku}\frac{R^2}{1+R}C_i \tag{D.9}$$

où R désigne le facteur géométrique d'interception :

$$R = \frac{d_p}{d_f} \tag{D.10}$$

et C_i un facteur correctif :

$$1 + 1.996\frac{Kn}{R} \tag{D.11}$$

À la différence du mécanisme de diffusion, l'efficacité unitaire de collecte augmente avec le diamètre de l'aérosol.

D.0.1.3 Efficacité unitaire de collecte par impaction inertielle

L'efficacité unitaire de collecte par impaction inertielle peut être calculée par la formule de Gougeon (1994) :

$$\eta_{\text{impaction}} = \frac{0.0334 Stk^{3/2}}{1 + 0.0334 Stk^{3/2}} \tag{D.12}$$

où Stk désigne le nombre de Stokes :

$$Stk = \frac{Cu \rho_p d_p^2 v}{18 \mu_g d_f} \tag{D.13}$$

avec ρ_p désigne la masse volumique de la particule.

D.0.2 Efficacité de collecte totale

L'efficacité de collecte totale, c'est-à-dire la probabilité de retenir un aérosol quelque soit le mécanisme impliqué, est une grandeur d'importance cruciale pour le choix d'un filtre. Pour un aérosol de diamètre donné, il peut être montré que l'efficacité de collecte totale P_c d'un filtre à fibres peut s'exprimer à partir de sa compacité (α), de son épaisseur h, du diamètre des fibres d_f selon la relation suivante :

$$P_c = 1 - e^{-\frac{4\alpha h \eta_f}{\pi(1-\alpha)d_f}} \tag{D.14}$$

où η_f désigne l'efficacité unitaire totale d'une fibre, obtenue en sommant les efficacités unitaires propres à chaque mécanisme de filtration :

$$\eta_f = \eta_{\text{diffusion}} + \eta_{\text{interception}} + \eta_{\text{impaction}} \tag{D.15}$$

Afin de dessiner les courbes d'efficacité présentées dans la figure 5.2, nous avons utilisées les expressions des efficacités de collecte unitaires données ci-dessus. Les principaux paramètres utilisés ont été choisis afin se rapprocher le plus possible des caractéristiques des filtres à fibres en acétate de cellulose que nous avons étudiés. Ces paramètres sont les suivants :

- épaisseur $h = 0.3\,\text{mm}$.
- compacité $\alpha = 30\,\%$.
- vitesse de l'air $v = 0.3\,\text{m}\,\text{s}^{-1}$, déduite du débit d'aspiration.
- densité des particules d'aérosols égale à 1.
- perte de charge $\Delta P = 1.2\,\text{kPa}$.
- toutes les valeurs des paramètres liés à l'air ont été prises à pression standard et à 20 °C.

Ne connaissant pas le diamètre des fibres, nous avons estimé sa valeur à partir de l'expression le reliant à la perte de charge (Payet 1991) :

$$\Delta P = \frac{16 \mu_g \alpha h v}{K u d_f^2} \tag{D.16}$$

où ΔP désigne la perte de charge. Pour une perte de charge de l'ordre de 1.2 kPa (typique de ces filtres en acétate de cellulose), on obtient un diamètre d'environ 7 µm.

Bibliographie

Aiuppa, A., Giudice, G., Gurrieri, S., Liuzzo, M., Burton, M., Caltabiano, T., McGonigle, A. J. S., Salerno, G., Shinohara, H., & Valenza, M. (2008). Total volatile flux from Mount Etna. *Geophysical Research Letters*, **35**(24).

Aiuppa, A., Dongarrà, G., Valenza, M., Federico, C., & Pecoraino, G. (2003). Degassing of trace volatile metals during the 2001 eruption of Etna. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, **139**, 41–54.

Aiuppa, A., Moretti, R., Federico, C., Giudice, G., Gurrieri, S., Liuzzo, M., Papale, P., Shinohara, H., & Valenza, M. (2007). Forecasting Etna eruptions by real-time observation of volcanic gas composition. *Geology*, **35**(12), 1115–1118.

Allard, P., Aiuppa, A., Bani, P., Métrich, N., Bertagnini, A., Gauthier, P. J., Shinohara, H., Sawyer, G., Parello, F., Bagnato, E., Pelletier, B., & Garaebiti, E. (2016). Prodigious emission rates and magma degassing budget of major, trace and radioactive volatile species from Ambrym basaltic volcano, Vanuatu island Arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **322**(Supplement C), 119–143.

Allard, P. (1997). Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna. *Geophysical Research Letters*, **24**(17), 2219–2222.

Allard, P., Behncke, B., D'Amico, S., Neri, M., & Gambino, S. (2006). Mount Etna 1993–2005 : Anatomy of an evolving eruptive cycle. *Earth-Science Reviews*, **78**(1), 85–114.

Allen, A. G., Baxter, P. J., & Ottley, C. J. (2000). Gas and particle emissions from Soufrière Hills Volcano, Montserrat, West Indies : characterization and health hazard assessment. *Bulletin of Volcanology*, **62**(1), 8–19.

Aloisi, M., Bonaccorso, A., Cannavò, F., Currenti, G., & Gambino, S. (2020). The 24 December 2018 Eruptive Intrusion at Etna Volcano as Revealed by Multidisciplinary Continuous Deformation Networks (CGPS, Borehole Strainmeters and Tiltmeters). *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **125**(8).

Ammann, M., & Burtscher, H. (1990). Characterization of ultrafine aerosol particles in Mt. Etna emissions. *Bulletin of Volcanology*, **52**(8), 577–583.

Andres, R. J., Rose, W. I., Kyle, P. R., DeSilva, S., & Francis, P. (1991). Excessive sulfur dioxide emissions from Chilean volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **46**(3-4), 323–329.

Andres, R., Rose, W., Stoiber, R., Williams, S., Matías, O., & Morales, R. (1993). A summary of sulfur dioxide emission rate measurements from Guatemalan volcanoes. *Bulletin of Volcanology*,

55(5), 379–388.

Armienti, P., Pareschi, M. T., Innocenti, F., & Pompilio, M. (1994). Effects of magma storage and ascent on the kinetics of crystal growth. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **115**(4), 402–414.

Armienti, P., Perinelli, C., & Putirka, K. D. (2013). A New Model to Estimate Deep-level Magma Ascent Rates, with Applications to Mt. Etna (Sicily, Italy). *Journal of Petrology*, **54**(4), 795–813.

Aubry, G. J., Sator, N., & Guillot, B. (2013). Vesicularity, bubble formation and noble gas fractionation during MORB degassing. *Chemical Geology*, **343**(Apr.), 85–98.

Bai, L., Baker, D. R., & Rivers, M. (2008). Experimental study of bubble growth in Stromboli basalt melts at 1 atm. *Earth and Planetary Science Letters*, **267**(3), 533–547.

Barillon, R., Violette, S., Nicolini, E., Klein, D., Chambaudet, A., Carbonnel, J. P., Heath, M. J., & Merefield, J. (1993). Continuous measurements of radon content in groundwater on the volcanic site of "Piton de la fournaise" (Island of Reunion, France). *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **22**(1), 277–280.

Barillon, R., Özgümüs, A., & Chambaudet, A. (2005). Direct recoil radon emanation from crystalline phases. Influence of moisture content. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(11), 2735–2744.

Basdevant, J.-L. (2008). Henri Becquerel : découverte de la radioactivité. *Bibnum. Textes fondateurs de la science*, Sept.

Bateman, H. (1908). The solution of a system of differential equations occurring in the theory of radio-active transformations. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **15**, 423–427.

Beauducel, F., Lafon, D., Béguin, X., Saurel, J.-M., Bosson, A., Mallarino, D., Boissier, P., Brunet, C., Lemarchand, A., Anténor-Habazac, C., Nercessian, A., & Fahmi, A. A. (2020). WebObs : The Volcano Observatories Missing Link Between Research and Real-Time Monitoring. *Frontiers in Earth Science*, **8**.

Beck, H. L., & Gogolak, C. V. (1979). Time-dependent calculations of the vertical distribution of 222Rn and its decay products in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, **84**(C6), 3139–3148.

Beckett, F. M., Burton, M., Mader, H. M., Phillips, J. C., Polacci, M., Rust, A. C., & Witham, F. (2014). Conduit convection driving persistent degassing at basaltic volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **283**(Aug.), 19–35.

Becquerel, H. (1896). Sur les radiations émises par phosphorescence. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **122**, 420–421.

Behncke, B., Branca, S., Corsaro, R. A., De Beni, E., Miraglia, L., & Proietti, C. (2014). The 2011–2012 summit activity of Mount Etna : Birth, growth and products of the new SE crater. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **270**(Jan.), 10–21.

Berger, M., Hubbell, J., & Seltzer, S. (2011). XCOM : Photon Cross Sections Database (version 3.1). Radiation and Biomolecular Physics Division, PML, National Institute of Standard and Technology. *XCOM program : http ://physics. nist. gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1-t. html*.

Berlo, K., & Turner, S. (2010). 210Pb–226Ra disequilibria in volcanic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **296**(3), 155–164.

Berlo, K., Turner, S., Blundy, J., Black, S., & Hawkesworth, C. (2006). Tracing pre-eruptive magma degassing using (210Pb/226Ra) disequilibria in the volcanic deposits of the 1980–1986 eruption of Mount St. Helens. *Earth and Planetary Science Letters*, **249**(3-4), 337–349.

Björnsson, S. (1968). Radon and water in volcanic gas at Surtsey, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**(8), 815–821.

Bonaccorso, A., Bonforte, A., Currenti, G., Del Negro, C., Di Stefano, A., & Greco, F. (2011). Magma storage, eruptive activity and flank instability : Inferences from ground deformation and gravity changes during the 1993–2000 recharging of Mt. Etna volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **200**(3), 245–254.

Bonaccorso, A., Calvari, S., Coltelli, M., Del Negro, C., & Falsaperla, S. (2004). Mt. Etna : Volcano Laboratory. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, **143**.

Bonforte, A., Guglielmino, F., & Puglisi, G. (2019). Large dyke intrusion and small eruption : The December 24, 2018 Mt. Etna eruption imaged by Sentinel-1 data. *Terra Nova*, **31**(4), 405–412.

Bortels, G., & Collaers, P. (1987). Analytical function for fitting peaks in alpha-particle spectra from Si detectors. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, **38**(10), 831–837.

Burton, M., Neri, M., & Condarelli, D. (2004). High spatial resolution radon measurements reveal hidden active faults on Mt. Etna. *Geophysical Research Letters*, **31**(7).

Busigin, A., & Phillips, C. R. (1980). Uncertainties in the measurement of airborne radon daughters. *Health Physics*, **39**(6), 943–955.

Caltabiano, T., Burton, M., Giammanco, S., Allard, P., Bruno, N., Murè, F., & Romano, R. (2004). Volcanic Gas Emissions from the Summit Craters and Flanks of Mt. Etna, 1987–2000. *Pages 111–128 of :* Bonaccorso, A., Calvari, S., Coltelli, M., Negro, C. D., & Falsaperla, S. (eds), *Mt. Etna : Volcano Laboratory*. American Geophysical Union.

Calvari, S., Bilotta, G., Bonaccorso, A., Caltabiano, T., Cappello, A., Corradino, C., Del Negro, C., Ganci, G., Neri, M., Pecora, E., Salerno, G. G., & Spampinato, L. (2020). The VEI 2 Christmas 2018 Etna Eruption : A Small But Intense Eruptive Event or the Starting Phase of a Larger One ? *Remote Sensing*, **12**(6), 905.

Campion, R., Salerno, G. G., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Clarisse, L., Kazahaya, K., Burton, M., Caltabiano, T., Clerbaux, C., & Bernard, A. (2010). Measuring volcanic degassing of SO2 in the lower troposphere with ASTER band ratios. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **194**(1), 42–54.

Cannavo', F., Sciotto, M., Cannata, A., & Grazia, G. D. (2019). An Integrated Geophysical Approach to Track Magma Intrusion : The 2018 Christmas Eve Eruption at Mount Etna. *Geophysical Research Letters*, **46**(14), 8009–8017.

Casanovas, R., Morant, J. J., & Salvadó, M. (2012). Energy and resolution calibration of NaI(Tl) and LaBr3(Ce) scintillators and validation of an EGS5 Monte Carlo user code for efficiency calculations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **675**(May), 78–83.

Chambers, S., Williams, A. G., Zahorowski, W., Griffiths, A., & Crawford, J. (2011). Separating

remote fetch and local mixing influences on vertical radon measurements in the lower atmosphere. *Tellus B : Chemical and Physical Meteorology*, **63**(5), 843–859.

Chen, J., & Harley, N. H. (2018). A Review of Indoor and Outdoor Radon Equilibrium Factors—part I : 222Rn. *Health Physics*, **115**(4), 490–499.

Chirkov, A. M. (1975). Radon as a possible criterion for predicting eruptions as observed at Karymsky volcano. *Bulletin Volcanologique*, **39**(1), 126–131.

Cigolini, C., Laiolo, M., Coppola, D., Trovato, C., & Borgogno, G. (2016). Radon surveys and monitoring at active volcanoes : learning from Vesuvius, Stromboli, La Soufrière and Villarrica. *Geological Society, London, Special Publications*, **451**(1), 183–208.

Cigolini, C., Laiolo, M., Coppola, D., Trovato, C., & Borgogno, G. (2018). Radon surveys and monitoring at active volcanoes : learning from Vesuvius, Stromboli, La Soufrière and Villarrica. *Geological Society, London, Special Publications*, **451**(1), 183–208.

Cioni, R., Corazza, E., & D'Amore, F. (1984). Radon in fumarolic gases from vulcano island (Sicily, Italy). *Geothermics*, **13**(4), 385–388.

Cliff, K. D. (1978). The measurement of low concentrations of radon-222 daughters in air, with emphasis on RaA assessment. *Physics in Medicine and Biology*, **23**(1), 55–65.

Condomines, M., Sigmarsson, O., & Gauthier, P. J. (2010). A simple model of 222Rn accumulation leading to 210Pb excesses in volcanic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **293**(3), 331–338.

Condomines, M., Tanguy, J.-C., & Michaud, V. (1995). Magma dynamics at Mt Etna : Constraints from U-Th-Ra-Pb radioactive disequilibria and Sr isotopes in historical lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, **132**(1), 25–41.

Corsaro, R. A., Andronico, D., Behncke, B., Branca, S., Caltabiano, T., Ciancitto, F., Cristaldi, A., De Beni, E., La Spina, A., Lodato, L., Miraglia, L., Neri, M., Salerno, G., Scollo, S., & Spata, G. (2017). Monitoring the December 2015 summit eruptions of Mt. Etna (Italy) : Implications on eruptive dynamics. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **341**(July), 53–69.

Cox, M. E., Cuff, K. E., & Thomas, D. M. (1980). Variations of ground radon concentrations with activity of Kilauea Volcano, Hawaii. *Nature*, **288**(5786), 74–76.

Crain, Jessie Larkin. (2002). *Magma Chamber Dynamics at Mount Erebus Volcano, Antarctiva : Determined Using Volatile Radionuclide Emissions*. M.Phil. thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology.

Curie, P., & Sklodowska-Curie, M. (1898). Sur une substance nouvelle radio-active, contenue dans la pechblende. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **127**, 175–178.

Curie, P., Curie, M., & Bémont, G. (1898). Sur une nouvelle substance fortement radio-active, contenue dans la pechblende. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **127**, 1215–1217.

Currie, L. A. (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical chemistry*, **40**(3), 586–593.

Daish, S. R., Dale, A. A., Dale, C. J., May, R., & Rowe, J. E. (2005). The temporal variations of 7Be, 210Pb and 210Po in air in England. *Journal of Environmental Radioactivity*, **84**(3), 457–467.

De Beni, E., Cantarero, M., & Messina, A. (2019). UAVs for volcano monitoring : A new approach applied on an active lava flow on Mt. Etna (Italy), during the 27 February–02 March 2017 eruption.

Journal of Volcanology and Geothermal Research, **369**(Jan.), 250–262.

De la Cruz-Reyna, S., Mena, M., Segovia, N., Chalot, J. F., Seidel, J. L., & Monnin, M. (1985). Radon emanometry in soil gases and activity in ashes from El Chichon Volcano. *Pure and Applied Geophysics*, **123**(3), 407–421.

De Novellis, V., Atzori, S., Luca, C. D., Manzo, M., Valerio, E., Bonano, M., Cardaci, C., Castaldo, R., Bucci, D. D., Manunta, M., Onorato, G., Pepe, S., Solaro, G., Tizzani, P., Zinno, I., Neri, M., Lanari, R., & Casu, F. (2019). DInSAR Analysis and Analytical Modeling of Mount Etna Displacements : The December 2018 Volcano-Tectonic Crisis. *Geophysical Research Letters*, **46**(11), 5817–5827.

Delmelle, P., Stix, J., Baxter, P., Garcia-Alvarez, J., & Barquero, J. (2002). Atmospheric dispersion, environmental effects and potential health hazard associated with the low-altitude gas plume of Masaya volcano, Nicaragua. *Bulletin of Volcanology*, **64**(6), 423–434.

Dueñas, C., Pérez, M., Fernández, M. C., & Carretero, J. (1994). Disequilibrium of radon and its short-lived daughters near the ground with atmospheric stability. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, **99**(D6), 12865–12872.

Duputel, Z., Agram, P. S., Simons, M., Minson, S. E., & Beck, J. L. (2014). Accounting for prediction uncertainty when inferring subsurface fault slip. *Geophysical Journal International*, **197**(1), 464–482.

Dutton, C. E. (1906). Volcanos and Radioactivity. *The Journal of Geology*, **14**(4), 259–268.

Edmonds, M., & Wallace, P. J. (2017). Volatiles and Exsolved Vapor in Volcanic Systems. *Elements*, **13**(1), 29–34.

El-Hussein, A., & Ahmed, A. A. (1995). Unattached fraction and size distribution of aerosol-attached radon progeny in the open air. *Applied Radiation and Isotopes*, **46**(12), 1393–1399.

EURATOM. (2013). *Directive laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation*.

Faber, E., Morán, C., Poggenburg, J., Garzón, G., & Teschner, M. (2003). Continuous gas monitoring at Galeras Volcano, Colombia : first evidence. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **125**(1), 13–23.

Ferlito, C. (2018). Mount Etna volcano (Italy). Just a giant hot spring ! *Earth-Science Reviews*, **177**(Feb.), 14–23.

Ferlito, C., Coltorti, M., Lanzafame, G., & Giacomoni, P. P. (2014). The volatile flushing triggers eruptions at open conduit volcanoes : Evidence from Mount Etna volcano (Italy). *Lithos*, **184-187**(Supplement C), 447–455.

Fleischer, R. L. (1983). Theory of alpha recoil effects on radon release and isotopic disequilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**(4), 779–784.

Foster, J., Kouris, K., Matthews, I. P., & Spyrou, N. M. (1983). Binomial vs poisson statistics in radiation studies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **212**(1), 301–305.

Fruchter, J. S., Robertson, D. E., Evans, J. C., Olsen, K. B., Lepel, E. A., Laul, J. C., Abel, K. H., Sanders, R. W., Jackson, P. O., Wogman, N. S., Perkins, R. W., Tuyl, H. H. V., Beauchamp, R. H., Shade, J. W., Daniel, J. L., Erikson, R. L., Sehmel, G. A., Lee, R. N., Robinson, A. V., Moss, O. R., Briant, J. K., & Cannon, W. C. (1980). Mount St. Helens Ash from the 18 May

1980 Eruption : Chemical, Physical, Mineralogical, and Biological Properties. *Science*, **209**(4461), 1116–1125.

Fujinami, N. (1996). Observational study of the scavenging of radon daughters by precipitation from the atmosphere. *Environment International*, **22**(Jan.), 181–185.

Galli, G., Cannelli, V., Nardi, A., & Piersanti, A. (2019). Implementing soil radon detectors for long term continuous monitoring. *Applied Radiation and Isotopes*, **153**(Nov.), 108813.

Gauthier, P. J., Le Cloarec, M. F., & Condomines, M. (2000a). Degassing processes at Stromboli volcano inferred from short-lived disequilibria (210Pb–210Bi–210Po) in volcanic gases. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **102**(1), 1–19.

Gauthier, P.-J., & Condomines, M. (1999). 210Pb–226Ra radioactive disequilibria in recent lavas and radon degassing : inferences on the magma chamber dynamics at Stromboli and Merapi volcanoes. *Earth and Planetary Science Letters*, **172**(1), 111–126.

Gauthier, P.-J., & Le Cloarec, M.-F. (1998). Variability of alkali and heavy metal fluxes released by Mt. Etna volcano, Sicily, between 1991 and 1995. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **81**(3), 311–326.

Gauthier, P.-J., Condomines, M., & Hammouda, T. (1999). An experimental investigation of radon diffusion in an anhydrous andesitic melt at atmospheric pressure : implications for radon degassing from erupting magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(5), 645–656.

Gauthier, P.-J., Condomines, M., & Hammouda, T. (2000b). Erratum to "an experimental investigation of radon diffusion in an anhydrous andesitic melt at atmospheric pressure : implications for radon degassing from erupting magmas" Geochim. Cosmochim. Acta (1999), 63–5, 645–656. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(5), 959–960.

Gauthier, P.-J., Sigmarsson, O., Gouhier, M., Haddadi, B., & Moune, S. (2016). Elevated gas flux and trace metal degassing from the 2014–2015 fissure eruption at the Bárðarbunga volcanic system, Iceland. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **121**(3), 1610–1630.

GEANT4 Collaboration. (2003). Geant4—a simulation toolkit. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **506**(3), 250–303.

Gerlach, T. M. (1980). Evaluation of volcanic gas analysis from surtsey volcano, iceland 1964–1967. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **8**(2-4), 191–198.

Geryes, T., Monsanglant-Louvet, C., & Gehin, E. (2008). Effects of filtration velocity on the measurements of radioactive aerosols in filters. *Pages 24–29 of : Proceeding of the European Aerosol Conference*.

Geryes, T., Monsanglant-Louvet, C., Berger, L., & Gehin, E. (2009a). Application of the monte carlo method to study the alpha particle energy spectra for radioactive aerosol sampled by an air filter. *Health Physics*, **97**(2), 125–131.

Geryes, T., Monsanglant-Louvet, C., & Gehin, E. (2009b). Experimental and simulation methods to evaluate the alpha self-absorption factors for radioactive aerosol fiber filters. *Radiation Measurements*, **44**(9), 763–765.

Geryes, T. (2011). *Etude expérimentale et numérique de la dégradation de la mesure nucléaire d'aérosols*

radioactifs prélevés avec desfiltres de surveillance. PhD Thesis, Université Paris-Est.

Geryes, T., & Monsanglant-Louvet, C. (2011). Determination of correction factors for alpha activity measurements in the environment (conditions of high dust loading). *Radiation Protection Dosimetry*, **144**(1-4), 659–662.

Giammanco, S., Sims, K. W. W., & Neri, M. (2007). Measurements of 220Rn and 222Rn and CO2 emissions in soil and fumarole gases on Mt. Etna volcano (Italy) : Implications for gas transport and shallow ground fracture. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **8**(10).

Giammanco, S., Melián, G., Neri, M., Hernández, P. A., Sortino, F., Barrancos, J., López, M., Pecoraino, G., & Perez, N. M. (2016). Active tectonic features and structural dynamics of the summit area of Mt. Etna (Italy) revealed by soil CO2 and soil temperature surveying. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **311**(Feb.), 79–98.

Gill, J., Williams, R., & Bruland, K. (1985). Eruption of basalt and andesite lava degasses ^{222}Rn and ^{210}Po. *Geophysical Research Letters*, **12**(1), 17–20.

Girard, G., Reagan, M. K., Sims, K. W. W., Thornber, C. R., Waters, C. L., & Phillips, E. H. (2017). 238U–230Th–226Ra–210Pb–210Po Disequilibria Constraints on Magma Generation, Ascent, and Degassing during the Ongoing Eruption of Kīlauea. *Journal of Petrology*, **58**(6), 1199–1226.

Gonnermann, H. M., & Manga, M. (2013). *Dynamics of magma ascent in the volcanic conduit, Modeling Volcanic Processes : The physics and mathematics of volcanism, edited by : Fagents, SA, Gregg, TKP, and Lopes, RMC*. Cambridge University Press.

Gougeon, R. (1994). *Liquid aerosol filtration by fibrous filters in interception and inertial regimes*. Tech. rept. CEA-R–5684. CEA Centre d'Etudes de Fontenay-aux-Roses.

Gouhier, M., & Donnadieu, F. (2010). The geometry of Strombolian explosions : insights from Doppler radar measurements. *Geophysical Journal International*, **183**(3), 1376–1391.

Gründel, M., & Porstendörfer, J. (2004). Differences between the activity size distributions of the different natural radionuclide aerosols in outdoor air. *Atmospheric Environment*, **38**(22), 3723–3728.

Gundersen, L. C. S., & Wanty, R. B. (1991). *Field studies of radon in rocks, soils, and water*. Tech. rept. PB–92-173855/XAB. Geological Survey. Issue : PB–92-173855/XAB.

Gurrieri, S., Liuzzo, M., Giuffrida, G., & Boudoire, G. (2020). The first observations of CO2 and CO2/SO2 degassing variations recorded at Mt. Etna during the 2018 eruptions followed by three strong earthquakes. *Italian Journal of Geosciences*.

Hansell, A., & Oppenheimer, C. (2004). Health Hazards from Volcanic Gases : A Systematic Literature Review. *Archives of Environmental Health : An International Journal*, **59**(12), 628–639.

Hartley, B. M., & Hartley, M. I. (1989). A new method for the determination of the activity of short half-life descendants of radon. *Journal of Radiological Protection*, **9**(3), 165–177.

Hayes, R. (2003). False CAM Alarms from Radon Fluctuations. *Health Physics*, **85**(Nov.), S81.

Heiligmann, M., Stix, J., Williams-Jones, G., Lollar, B. S., & Gustavo Garzón, V. (1997). Distal degassing of radon and carbon dioxide on Galeras volcano, Colombia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **77**(1), 267–283.

Higby, D. P. (1984). *Effects of particle size and velocity on burial depth of airborne particles in glass fiber filters*. Tech. rept. PNL–5278. Pacific Northwest Lab.

Huang, S., Schery, S. D., Alcantara, R. E., Rodgers, J. C., & Wasiolek, P. T. (2002). Influence of dust loading on the alpha-particle energy resolution of continous air monitors for thin deposits of radioactive aerosols. *Health Physics*, **83**(6), 884–891.

Huet, C., Tymen, G., & Boulaud, D. (2001). Size distribution, equilibrium ratio and unattached fraction of radon decay products under typical indoor domestic conditions. *Science of The Total Environment*, **272**(1), 97–103.

Iacono-Marziano, G., Paonita, A., Rizzo, A., Scaillet, B., & Gaillard, F. (2010). Noble gas solubilities in silicate melts : New experimental results and a comprehensive model of the effects of liquid composition, temperature and pressure. *Chemical Geology*, **279**(3), 145–157.

INGV. (2018). *Bollettino settimanale sul monitoraggio vulcanico, geochimico e sismico del vulcano Etna, 20/08/2018 - 26/08/2018*. Tech. rept. INGV-OE.

Iwasaki, I., Katsura, T., Shimojima, H., & Kamada, M. (1956). Radioactivity of volcanic gases in Japan. *Bulletin Volcanologique*, **18**(1), 103–123.

Jacobi, W., & André, K. (1963). The vertical distribution of radon 222, radon 220 and their decay products in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)*, **68**(13), 3799–3814.

Jambon, A., Weber, H., & Braun, O. (1986). Solubility of He, Ne, Ar, Kr and Xe in a basalt melt in the range 1250–1600°C. Geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**(3), 401–408.

Jan, S., Santin, G., Strul, D., Staelens, S., Assié, K., Autret, D., Avner, S., Barbier, R., Bardiès, M., Bloomfield, P. M., Brasse, D., Breton, V., Bruyndonckx, P., Buvat, I., Chatziioannou, A. F., Choi, Y., Chung, Y. H., Comtat, C., Donnarieix, D., Ferrer, L., Glick, S. J., Groiselle, C. J., Guez, D., Honore, P.-F., Kerhoas-Cavata, S., Kirov, A. S., Kohli, V., Koole, M., Krieguer, M., Laan, D. J. v. d., Lamare, F., Largeron, G., Lartizien, C., Lazaro, D., Maas, M. C., Maigne, L., Mayet, F., Melot, F., Merheb, C., Pennacchio, E., Perez, J., Pietrzyk, U., Rannou, F. R., Rey, M., Schaart, D. R., Schmidtlein, C. R., Simon, L., Song, T. Y., Vieira, J.-M., Visvikis, D., Walle, R. V. d., Wieërs, E., & Morel, C. (2004). GATE : a simulation toolkit for PET and SPECT. *Physics in Medicine and Biology*, **49**(19), 4543–4561.

Jaupart, C., & Vergniolle, S. (1988). Laboratory models of Hawaiian and Strombolian eruptions. *Nature*, **331**(6151), 58–60.

Jiránek, M., & Kačmaříková, V. (2019). Radon diffusion coefficients and radon resistances of waterproofing materials available on the building market. *Journal of Environmental Radioactivity*, **208-209**(Nov.), 106019.

Jordanov, V. T., Knoll, G. F., Huber, A. C., & Pantazis, J. A. (1994). Digital techniques for real-time pulse shaping in radiation measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **353**(1), 261–264.

Kahl, M., Chakraborty, S., Costa, F., & Pompilio, M. (2011). Dynamic plumbing system beneath volcanoes revealed by kinetic modeling, and the connection to monitoring data : An example from Mt. Etna. *Earth and Planetary Science Letters*, **308**(1), 11–22.

Kahl, M., Chakraborty, S., Costa, F., Pompilio, M., Liuzzo, M., & Viccaro, M. (2013). Compositionally zoned crystals and real-time degassing data reveal changes in magma transfer dynamics during the 2006 summit eruptive episodes of Mt. Etna. *Bulletin of Volcanology*, **75**(2), 692.

Kayzar, T. M., Cooper, K. M., Reagan, M. K., & Kent, A. J. R. (2009). Gas transport model for the magmatic system at Mount Pinatubo, Philippines : Insights from (210Pb)/(226Ra). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **181**(1), 124–140.

Kazahaya, K., Shinohara, H., & Saito, G. (2002). Degassing process of Satsuma-Iwojima volcano, Japan : Supply of volatile components from a deep magma chamber. *Earth, Planets and Space*, **54**(3), 327–335.

Kerr, G. D. (1975). *Measurement of radon progeny concentrations in air by alpha-particle spectrometry*. Tech. rept. ORNL-TM–4924. Oak Ridge National Lab.

Kojima, H. (1996). The equilibrium factor between radon and its daughters in the lower atmosphere. *Environment International*, **22**(Jan.), 187–192.

Krafft, M. (2003). *Les feux de la terre : histoires des volcans*. Gallimard.

Kuroda, P. K., Liou, J. C. H., Banavali, A. D., Akridge, J. D., & Burchfield, L. A. (1984). Polonium-210 fallout from the 1980 eruption of Mount St. Helens and the mystery cloud of 1982. *Geochemical Journal*, **18**(2), 55–60.

Kuwabara, S. (1959). The Forces experienced by Randomly Distributed Parallel Circular Cylinders or Spheres in a Viscous Flow at Small Reynolds Numbers. *Journal of the Physical Society of Japan*, **14**(4), 527–532.

Laeter, J. R. d., Böhlke, J. K., Bièvre, P. D., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. (2003). Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **75**(6), 683–800.

Laiolo, M., Ripepe, M., Cigolini, C., Coppola, D., Della Schiava, M., Genco, R., Innocenti, L., Lacanna, G., Marchetti, E., Massimetti, F., & Silengo, M. C. (2019). Space- and Ground-Based Geophysical Data Tracking of Magma Migration in Shallow Feeding System of Mount Etna Volcano. *Remote Sensing*, **11**(10), 1182.

Lambert, G., Bristeau, P., & Polian, G. (1976). Emission and enrichments of radon daughters from Etna Volcano magma. *Geophysical Research Letters*, **3**(12), 724–726.

Lambert, G., Ardouin, B., & Polian, G. (1982). Volcanic output of long-lived radon daughters. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, **87**(C13), 11103–11108.

Lambert, G., Le Cloarec, M. F., Ardouin, B., & Le Roulley, J. C. (1985). Volcanic emission of radionuclides and magma dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, **76**(1), 185–192.

Lambert, G., Polian, G., & Taupin, D. (1970). Existence of periodicity in radon concentrations and in the large-scale circulation at lower altitudes between 40° and 70° south. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)*, **75**(12), 2341–2345.

Lambert, G. (1983). Volcanic emission of radon daughters. *Pages 475–484 of :* Tazieff, H., & Sabroux, J.-C. (eds), *Forecasting Volcanic Events*. Developments in Volcanology, no. 1. Amsterdam : Elsevier.

Le Cloarec, M. F., Lambert, G., Le Guern, F., & Ardouin, B. (1984). Echanges de matériaux volatils entre phase solide, liquide et gazeuse au cours de l'éruption de l'Etna de 1983. *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre*, **298**(18), 805–808.

Le Cloarec, M. F., Lambert, G., & Ardouin, B. (1988a). Isotopic enrichment of 210-Pb in gaseous

emission from Mount Etna (Sicily). *Chemical Geology*, **70**(1), 128.

Le Cloarec, M. F., Pennisi, M., Corazza, E., & Lambert, G. (1994). Origin of fumarolic fluids emitted from a nonerupting volcano : Radionuclide constraints at Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(20), 4401–4410.

Le Cloarec, M. F. L., Pennisi, M., Ardouin, B., Roulley, J. C. L., & Lambert, G. (1988b). Relationship between gases and volcanic activity of Mount Etna in 1986. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **93**(B5), 4477–4484.

Le Cloarec, M.-F., & Gauthier, P.-J. (2003). Merapi Volcano, Central Java, Indonesia : A case study of radionuclide behavior in volcanic gases and its implications for magma dynamics at andesitic volcanoes. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **108**(B5), 2243.

Le Cloarec, M., & Pennisi, M. (2001). Radionuclides and sulfur content in Mount Etna plume in 1983–1995 : new constraints on the magma feeding system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **108**(1-4), 141–155.

Le Gall, N., & Pichavant, M. (2016). Homogeneous bubble nucleation in H2O- and H2O-CO2-bearing basaltic melts : Results of high temperature decompression experiments. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **327**(Nov.), 604–621.

Leifer, R., Hinchliffe, L., Fisenne, I., Franklin, H., Knutson, E., Olden, M., Sedlacek, W., Mroz, E., & Cahill, T. (1981). Measurements of the Stratospheric Plume from the Mount St. Helens Eruption : Radioactivity and Chemical Composition. *Science*, **214**(4523), 904–907.

Liotta, M., Paonita, A., Caracausi, A., Martelli, M., Rizzo, A., & Favara, R. (2010). Hydrothermal processes governing the geochemistry of the crater fumaroles at Mount Etna volcano (Italy). *Chemical Geology*, **278**(1), 92–104.

Liu, B. Y. H., & Lee, K. W. (1976). Efficiency of membrane and nuclepore filters for submicrometer aerosols. *Environmental Science and Technology*, **10**(Apr.), 345–350.

Liu, B. Y. H., & Rubow, K. L. (1990). Efficiency, pressure drop and figure of merit of high efficiency fibrous and membrane filter media. *In : Proceedings of the 5th World Filtration Congress*.

Liu, S. C., McAfee, J. R., & Cicerone, R. J. (1984). Radon 222 and tropospheric vertical transport. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, **89**(D5), 7291–7297.

Lubin, J. H., Boice, J. D., Edling, C., Hornung, R. W., Howe, G. R., Kunz, E., Kusiak, R. A., Morrison, H. I., Radford, E. P., Samet, J. M., Tirmarche, M., Woodward, A., Yao, S. X., & Pierce, D. A. (1995). Lung Cancer in Radon-Exposed Miners and Estimation of Risk From Indoor Exposure. *Journal of the National Cancer Institute*, **87**(11), 817–827.

Lucas, H. F. (1957). Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon. *Review of Scientific Instruments*, **28**(9), 680–683.

Luetzelschwab, J. W., Storey, C., Zraly, K., & Dussinger, D. (2000). Self absorption of alpha and beta particles in a fiberglass filter. *Health Physics*, **79**(4), 425–430.

Lux, G. (1987). The behavior of noble gases in silicate liquids : Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**(6), 1549–1560.

Mamont-Cieśla, K., & Stawarz, O. (2012). Studies of the radon progeny particle size distributions in the domestic environment. Epidemiological and dosimetric dose estimates. *Nukleonika*, **Vol. 57, No.**

3, 411–420.

Marchese, F., Neri, M., Falconieri, A., Lacava, T., Mazzeo, G., Pergola, N., & Tramutoli, V. (2018). The Contribution of Multi-Sensor Infrared Satellite Observations to Monitor Mt. Etna (Italy) Activity during May to August 2016. *Remote Sensing*, **10**(12), 1948.

Marchese, F., Genzano, N., Neri, M., Falconieri, A., Mazzeo, G., & Pergola, N. (2019). A Multi-Channel Algorithm for Mapping Volcanic Thermal Anomalies by Means of Sentinel-2 MSI and Landsat-8 OLI Data. *Remote Sensing*, **11**(23), 2876.

Martin, R. S., Mather, T. A., Pyle, D. M., Power, M., Allen, A. G., Aiuppa, A., Horwell, C. J., & Ward, E. P. W. (2008). Composition-resolved size distributions of volcanic aerosols in the Mt. Etna plumes. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, **113**(D17).

Martin, R. S., Mather, T. A., Pyle, D. M., Power, M., Tsanev, V. I., Oppenheimer, C., Allen, A. G., Horwell, C. J., & Ward, E. P. W. (2009). Size distributions of fine silicate and other particles in Masaya's volcanic plume. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, **114**(D9).

Martin, R. S., Ilyinskaya, E., Sawyer, G. M., Tsanev, V. I., & Oppenheimer, C. (2011). A re-assessment of aerosol size distributions from Masaya volcano (Nicaragua). *Atmospheric Environment*, **45**(3), 547–560.

Martín-Luis, C., Quesada, M., Eff-Darwich, A., De la Nuez, J., Coello, J., Ahijado, A., Casillas, R., & Soler, V. (2002). A new strategy to measure radon in an active volcanic island (Tenerife, Canary Islands). *Environmental Geology*, **43**(1), 72–78.

Martz, D. E., Holleman, D. F., McCurdy, D. E., & Schiager, K. J. (1969). Analysis of Atmospheric Concentrations of RaA, RaB and RaC by Alpha Spectroscopy. *Health Physics*, **17**(1), 131–138.

Mather, T. A., Pyle, D. M., & Oppenheimer, C. (2003). Tropospheric volcanic aerosol. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, **139**, 189–212.

Mather, T. A., Oppenheimer, C., Allen, A. G., & McGonigle, A. J. S. (2004). Aerosol chemistry of emissions from three contrasting volcanoes in Italy. *Atmospheric Environment*, **38**(33), 5637–5649.

Mather, T. A., McCabe, J. R., Rai, V. K., Thiemens, M. H., Pyle, D. M., Heaton, T. H. E., Sloane, H. J., & Fern, G. R. (2006). Oxygen and sulfur isotopic composition of volcanic sulfate aerosol at the point of emission. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, **111**(D18).

Mather, T. A. (2015). Volcanoes and the environment : Lessons for understanding Earth's past and future from studies of present-day volcanic emissions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **304**(Oct.), 160–179.

Menard, G., Moune, S., Vlastélic, I., Aguilera, F., Valade, S., Bontemps, M., & González, R. (2014). Gas and aerosol emissions from Lascar volcano (Northern Chile) : Insights into the origin of gases and their links with the volcanic activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **287**(Oct.), 51–67.

Meslin, P.-Y. (2008). *Le radon, traceur géophysique de l'environnement martien : étude de son transport, première mise en évidence et développement d'une instrumentation pour sa mesure*. PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie.

Mollo, S., Tuccimei, P., Soligo, M., Galli, G., & Scarlato, P. (2018). Chapter 18 - Advancements in Understanding the Radon Signal in Volcanic Areas : A Laboratory Approach Based on Rock

Physicochemical Changes. *Pages 309–328 of :* Samui, P., Kim, D., & Ghosh, C. (eds), *Integrating Disaster Science and Management*. Elsevier.

Monnin, M. M. (2001). Radon Over Volcanic and Seismic Areas. *Pages 319–330 of :* Frontasyeva, M. V., Perelygin, V. P., & Vater, P. (eds), *Radionuclides and Heavy Metals in Environment*. NATO Science Series. Dordrecht : Springer Netherlands.

Monsanglant-Louvet, C., Osmond, M., Ferreux, L., Liatimi, N., Maulard, A., Picolo, J. L., Marcillaud, B., & Gensdarmes, F. (2015). Production of reference sources of radioactive aerosols in filters for proficiency testing. *Applied Radiation and Isotopes*, **95**(Jan.), 13–22.

Moore, M. E., McFarland, A. R., & Rodgers, J. C. (1993). Factors That Affect Alpha Particle Detection in Continuous Air Monitor Applications. *Health Physics*, **65**(1), 69–81.

Moral, L., & Pacheco, A. F. (2003). Algebraic approach to the radioactive decay equations. *American Journal of Physics*, **71**(7), 684–686.

Morales-Simfors, N., Wyss, R. A., & Bundschuh, J. (2020). Recent progress in radon-based monitoring as seismic and volcanic precursor : A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **50**(10), 979–1012.

Moretti, R., Papale, P., & Ottonello, G. (2003). A model for the saturation of C-O-H-S fluids in silicate melts. *Geological Society, London, Special Publications*, **213**(1), 81–101.

Moretti, R., Métrich, N., Arienzo, I., Di Renzo, V., Aiuppa, A., & Allard, P. (2017). Degassing vs. eruptive styles at Mt. Etna volcano (Sicily, Italy). Part I : Volatile stocking, gas fluxing, and the shift from low-energy to highly explosive basaltic eruptions. *Chemical Geology*.

Métrich, N., Allard, P., Spilliaert, N., Andronico, D., & Burton, M. (2004). 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades. *Earth and Planetary Science Letters*, **228**(1), 1–17.

Neri, M., Acocella, V., Behncke, B., Giammanco, S., Mazzarini, F., & Rust, D. (2011). Structural analysis of the eruptive fissures at Mount Etna (Italy). *Annals of Geophysics*, **54**(5).

Neri, M., Ferrera, E., Giammanco, S., Currenti, G., Cirrincione, R., Patanè, G., & Zanon, V. (2016). Soil radon measurements as a potential tracer of tectonic and volcanic activity. *Scientific Reports*, **6**(Apr.), 24581.

Neri, M., Maio, M. D., Crepaldi, S., Suozzi, E., Lavy, M., Marchionatti, F., Calvari, S., & Buongiorno, M. F. (2017). Topographic Maps of Mount Etna's Summit Craters, updated to December 2015. *Journal of Maps*, **13**(2), 674–683.

Nevissi, A. E. (1984). Lead 210 and polonium 210 in Mount St. Helens ash. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **89**(B7), 6326–6328.

Paonita, A., & Martelli, M. (2006). Magma dynamics at mid-ocean ridges by noble gas kinetic fractionation : Assessment of magmatic ascent rates. *Earth and Planetary Science Letters*, **241**(1), 138–158.

Paonita, A., Caracausi, A., Iacono-Marziano, G., Martelli, M., & Rizzo, A. (2012). Geochemical evidence for mixing between fluids exsolved at different depths in the magmatic system of Mt Etna (Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **84**(May), 380–394.

Paquet, F., Bailey, M. R., Leggett, R. W., Lipsztein, J., Marsh, J., Fell, T. P., Smith, T., Nosske, D.,

Eckerman, K. F., Berkovski, V., Blanchardon, E., Gregoratto, D., Harrison, J. D., & Authors on Behalf of ICRP. (2017). ICRP Publication 137 : Occupational Intakes of Radionuclides : Part 3. *Annals of the ICRP*, **46**(3-4), 1–486.

Parks, M. M., Caliro, S., Chiodini, G., Pyle, D. M., Mather, T. A., Berlo, K., Edmonds, M., Biggs, J., Nomikou, P., & Raptakis, C. (2013). Distinguishing contributions to diffuse CO2 emissions in volcanic areas from magmatic degassing and thermal decarbonation using soil gas 222Rn–δ13C systematics : Application to Santorini volcano, Greece. *Earth and Planetary Science Letters*, **377-378**(Sept.), 180–190.

Payet, S. (1991). *Filtration stationnaire et dynamique des aérosols liquides submicroniques*. PhD Thesis, Université Paris 12.

Pennisi, M., Le Cloarec, M. F., Lambert, G., & Le Roulley, J. C. (1988). Fractionation of metals in volcanic emissions. *Earth and Planetary Science Letters*, **88**(3), 284–288.

Perinelli, C., Mollo, S., Gaeta, M., De Cristofaro, S. P., Palladino, D. M., & Scarlato, P. (2018). Impulsive Supply of Volatile-Rich Magmas in the Shallow Plumbing System of Mt. Etna Volcano. *Minerals*, **8**(11), 482.

Pering, T. D., Ilanko, T., & Liu, E. J. (2019). Periodicity in Volcanic Gas Plumes : A Review and Analysis. *Geosciences*, **9**(9), 394.

Perrier, F., & Girault, F. (2012). Measuring effective radium concentration with less than 5 g of rock or soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, **113**(Nov.), 45–56.

Picard David. (2018). *libszdist*.

Pickering, S. (1984). The interpretation of alpha energy spectra from particulate sources. *Journal of Aerosol Science*, **15**(5), 533–543.

Pinault, J.-L., & Baubron, J.-C. (1996). Signal processing of soil gas radon, atmospheric pressure, moisture, and soil temperature data : A new approach for radon concentration modeling. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **101**(B2), 3157–3171.

Pinkerton, H., & Norton, G. (1995). Rheological properties of basaltic lavas at sub-liquidus temperatures : laboratory and field measurements on lavas from Mount Etna. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **68**(4), 307–323.

Pino, N. A., Moretti, R., Allard, P., & Boschi, E. (2011). Seismic precursors of a basaltic paroxysmal explosion track deep gas accumulation and slug upraise. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **116**(B2).

Poet, S. E., Moore, H. E., & Martell, E. A. (1972). Lead 210, bismuth 210, and polonium 210 in the atmosphere : Accurate ratio measurement and application to aerosol residence time determination. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)*, **77**(33), 6515–6527.

Polacci, M., Corsaro, R. A., & Andronico, D. (2006). Coupled textural and compositional characterization of basaltic scoria : Insights into the transition from Strombolian to fire fountain activity at Mount Etna, Italy. *Geology*, **34**(3), 201–204.

Polian, G., & Lambert, G. (1979). Radon daughters and sulfur output from Erebus volcano, Antarctica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **6**(1), 125–137.

Pommé, S., & Caro Marroyo, B. (2015). Improved peak shape fitting in alpha spectra. *Applied*

Radiation and Isotopes, **96**(Feb.), 148–153.

Porstendorfer, J., Butterweck, G., & Reineking, A. (1994). Daily Variation of the Radon Concentration Indoors and Outdoors and the Influence of Meteorological Parameters. *Health Physics*, **67**(3), 283–287.

Porstendörfer, J., Butterweck, G., & Reineking, A. (1991). Diurnal variation of the concentrations of radon and its short-lived daughters in the atmosphere near the ground. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, **25**(3), 709–713.

Porstendörfer, J., Zock, C., & Reineking, A. (2000). Aerosol size distribution of the radon progeny in outdoor air. *Journal of Environmental Radioactivity*, **51**(1), 37–48.

Putirka, K. D. (2017). Down the Crater : Where Magmas are Stored and Why They Erupt. *Elements*, **13**(1), 11–16.

Pyle, D. M. (1992). The volume and residence time of magma beneath active volcanoes determined by decay-series disequilibria methods. *Earth and Planetary Science Letters*, **112**(1), 61–73.

Radvanyi, P. (2010). Ernest Rutherford : la transformation radioactive. *Bibnum. Textes fondateurs de la science*, May.

Ragon, T., Sladen, A., & Simons, M. (2018). Accounting for uncertain fault geometry in earthquake source inversions – I : theory and simplified application. *Geophysical Journal International*, **214**(2), 1174–1190.

Ramamurthi, M., & Hopke, P. K. (1989). On Improving the Validity of Wire Screen "Unattached" Fraction Rn Daughter Measurements. *Health Physics*, **56**(2), 189–194.

Raviart, S., Richon, P., Haristoy, D., Robé, M. C., Belot, Y., Kümmel, M., Düshe, C., & Ullman, W. (1996). Field determination of the time-varying equilibrium factor between 222Rn and its short-lived decay products in the atmosphere above a waste-rock pile. *Environment International*, **22**(Jan.), 279–286.

Reagan, M., Tepley, F. J., Gill, J. B., Wortel, M., & Hartman, B. (2005). Rapid time scales of basalt to andesite differentiation at Anatahan volcano, Mariana Islands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **146**(1), 171–183.

Reagan, M., Turner, S., Handley, H., Turner, M., Beier, C., Caulfield, J., & Peate, D. (2017). ^{210}Pb-^{226}Ra disequilibria in young gas-laden magmas. *Scientific Reports*, **7**(Mar.), 45186.

Reineking, A., & Porstendorfer, J. (1990). "Unattached" Fraction of Short-lived Rn Decay Products in Indoor and Outdoor Environments : an Improved Single-screen Method and Results. *Health Physics*, **58**(6), 715–727.

Renoux, A., & Boulaud, D. (1998). Les aérosols. *Physique et Métrologie. Paris, Lavoisier Tec&Doc*.

Richon, P., Salaun, A., Boudon, G., Villemant, B., Crispi, O., & Sabroux, J. (2010). Barometric pressure forcing on radon-222 and temperature in fumarolic gases : a tool to describe flow-rate dynamics. *AGU Fall Meeting Abstracts*, **53**(Dec.), V53B–2251.

Richon, P., Moreau, L., Sabroux, J.-C., Pili, E., & Salaün, A. (2012). Evidence of both M2 and O1Earth tide waves in radon-222 air concentration measured in a subglacial laboratory. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **117**(B12).

Roberts, G. O., Gelman, A., & Gilks, W. R. (1997). Weak convergence and optimal scaling of random

walk Metropolis algorithms. *Annals of Applied Probability*, **7**(1), 110–120.

Rolle, R. (1969). Improved Radon Daughter Monitoring Procedure. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **30**(2), 153–160.

Sabroux, Tjetjep, W., & Zettwoog, P. (1991). Continuous measurements of radon in soil gas of volcanic areas. *Page 245 of : Cahiers du Centre Européen de Géodynamique et de Sismologie*, vol. 4.

Sabroux, J.-C. (1998). Le radon, traceur de phénomènes naturels. *Pages 31–53 of : Le radon, de l'environnement à l'Homme*. IPSN. Les Ulis : EDP Sciences.

Salerno, G. G., Burton, M. R., Oppenheimer, C., Caltabiano, T., Tsanev, V. I., & Bruno, N. (2009a). Novel retrieval of volcanic SO2 abundance from ultraviolet spectra. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **181**(1), 141–153.

Salerno, G. G., Burton, M. R., Oppenheimer, C., Caltabiano, T., Randazzo, D., Bruno, N., & Longo, V. (2009b). Three-years of SO2 flux measurements of Mt. Etna using an automated UV scanner array : Comparison with conventional traverses and uncertainties in flux retrieval. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **183**(1), 76–83.

Salerno, G. G., Burton, M., Di Grazia, G., Caltabiano, T., & Oppenheimer, C. (2018). Coupling Between Magmatic Degassing and Volcanic Tremor in Basaltic Volcanism. *Frontiers in Earth Science*, **6**.

Sato, J. (2003). Natural radionuclides in volcanic activity. *Applied Radiation and Isotopes*, **58**(3), 393–399.

Sato, K., Sato, J., Aramaki, S., & Kanaya, H. (1979). Radon release observed in the 1977 ejecta from the Usu volcano, Hokkaido. *Bulletin of the Volcanological Society of Japan*, **24**, 73–74.

Sato, K., & Sato, J. (1977). Estimation of gas-releasing efficiency of erupting magma from 226 Ra–222 Rn disequilibrium. *Nature*, **266**(5601), 439–440.

Sato, K., Kaneoka, I., & Sato, J. (1980). Rare-gas releasing experiments and Rn degassing from erupting magma. *Geochemical Journal*, **14**(2), 91–94.

Sawyer, G. M., Salerno, G. G., Le Blond, J. S., Martin, R. S., Spampinato, L., Roberts, T. J., Mather, T. A., Witt, M. L. I., Tsanev, V. I., & Oppenheimer, C. (2011). Gas and aerosol emissions from Villarrica volcano, Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **203**(1), 62–75.

Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L., & Busà, T. (2001). Transition of Mount Etna lavas from a mantle-plume to an island-arc magmatic source. *Nature*, **412**(6850), 900–904.

Schipper, C. I., Le Voyer, M., Moussallam, Y., White, J. D. L., Thordarson, T., Kimura, J.-I., & Chang, Q. (2016). Degassing and magma mixing during the eruption of Surtsey Volcano (Iceland, 1963–1967) : the signatures of a dynamic and discrete rift propagation event. *Bulletin of Volcanology*, **78**(4), 33.

Schmithüsen, D., Chambers, S., Fischer, B., Gilge, S., Hatakka, J., Kazan, V., Neubert, R., Paatero, J., Ramonet, M., Schlosser, C., Schmid, S., Vermeulen, A., & Levin, I. (2017). A European-wide 222radon and 222radon progeny comparison study. *Atmospheric Measurement Techniques*, **10**(4), 1299–1312.

Scollo, S., Prestifilippo, M., Pecora, E., Corradini, S., Merucci, L., Spata, G., & Coltelli, M. (2014). Eruption column height estimation of the 2011-2013 Etna lava fountains. *Annals of Geophysics*,

57(2), 0214.

Segovia, N., Mena, M., Monnin, M., Peña, P., Seidel, J. L., & Tamez, E. (1997). Radon-in-soil variations related to volcanic activity. *Radiation Measurements*, **28**(1), 745–750.

Seidel, J. L., & Monnin, M. (1984). Mesures de Radon-222 dans le sol de l'Etna (Sicile) : 1980–1983. *Bulletin Volcanologique*, **47**(4), 1071–1077.

Semkow, T. M. (1990). Recoil-emanation theory applied to radon release from mineral grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**(2), 425–440.

Sharma, K., Blake, S., Self, S., & Krueger, A. J. (2004). SO2 emissions from basaltic eruptions, and the excess sulfur issue. *Geophysical Research Letters*, **31**(13), L13612.

Shinohara, H. (2008). Excess degassing from volcanoes and its role on eruptive and intrusive activity. *Reviews of Geophysics*, **46**(4).

Sicardi, L. (1940). Il recente ciclo dell' attività fumarolica dell' isola di Vulcano. *Bulletin Volcanologique*, **7**(1), 85–139.

Sigmarsson, O. (1996). Short magma chamber residence time at an Icelandic volcano inferred from U-series disequilibria. *Nature*, **382**(6590), 440–442.

Sigmarsson, O., Condomines, M., & Gauthier, P.-J. (2015). Excess 210Po in 2010 Eyjafjallajökull tephra (Iceland) : Evidence for pre-eruptive gas accumulation. *Earth and Planetary Science Letters*, **427**(Supplement C), 66–73.

Sigvaldason, G. E., & Elísson, G. (1968). Collection and analysis of volcanic gases at Surtsey Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**(8), 797–805.

Siiskonen, T., & Pöllänen, R. (2004). Simulation of alpha particle spectra from aerosol samples. *Applied Radiation and Isotopes*, **60**(6), 947–953.

Siiskonen, T., & Pöllänen, R. (2011). New approach to alpha spectrum analysis. Iterative Monte Carlo simulations and fitting. *Progress in Nuclear Science and Technology*, **2**, 437–441.

Sparks, R. S. J. (1978). The dynamics of bubble formation and growth in magmas : A review and analysis. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **3**(1), 1–37.

Sparks, R. S. J., Meyer, P., & Sigurdsson, H. (1980). Density variation amongst mid-ocean ridge basalts : Implications for magma mixing and the scarcity of primitive lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, **46**(3), 419–430.

Spilliaert, N., Métrich, N., & Allard, P. (2006). S–Cl–F degassing pattern of water-rich alkali basalt : Modelling and relationship with eruption styles on Mount Etna volcano. *Earth and Planetary Science Letters*, **248**(3), 772–786.

Steffke, A. M., Harris, A. J. L., Burton, M., Caltabiano, T., & Salerno, G. G. (2011). Coupled use of COSPEC and satellite measurements to define the volumetric balance during effusive eruptions at Mt. Etna, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **205**(1), 47–53.

Stevenson, D. S., & Blake, S. (1998). Modelling the dynamics and thermodynamics of volcanic degassing. *Bulletin of Volcanology*, **60**(4), 307–317.

Tamburello, G., Aiuppa, A., Kantzas, E. P., McGonigle, A. J. S., & Ripepe, M. (2012). Passive vs. active degassing modes at an open-vent volcano (Stromboli, Italy). *Earth and Planetary Science Letters*, **359-360**(Dec.), 106–116.

Taran, Y. A., Hedenquist, J. W., Korzhinsky, M. A., Tkachenko, S. I., & Shmulovich, K. I. (1995). Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(9), 1749–1761.

Tarantola, A. (2005). *Inverse problem theory and methods for model parameter estimation*. SIAM.

Terray, L., Gauthier, P.-J., Salerno, G., Caltabiano, T., La Spina, A., Sellitto, P., & Briole, P. (2018). A New Degassing Model to Infer Magma Dynamics from Radioactive Disequilibria in Volcanic Plumes. *Geosciences*, **8**(1), 27.

Terray, L., Royer, L., Sarramia, D., Achard, C., Bourdeau, E., Chardon, P., Claude, A., Fuchet, J., Gauthier, P.-J., Grimbichler, D., Mezhoud, J., Ogereau, F., Vandaële, R., & Breton, V. (2020a). From Sensor to Cloud : An IoT Network of Radon Outdoor Probes to Monitor Active Volcanoes. *Sensors*, **20**(10), 2755.

Terray, L., Gauthier, P.-J., Breton, V., Giammanco, S., Sigmarsson, O., Salerno, G., Caltabiano, T., & Falvard, A. (2020b). Radon Activity in Volcanic Gases of Mt. Etna by Passive Dosimetry. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **125**(9).

Terray, L., D'Amico, D., Masson, O., & Sabroux, J.-C. (2020c). What can gross alpha/beta activities tell about 210Po and 210Pb in the atmosphere ? *Journal of Environmental Radioactivity*, **225**(Dec.).

Terray, Luca. (2017). *Étude du déséquilibre radioactif 210Pb-210Bi-210Po dans les gaz volcaniques de l'Etna*. M.Phil. thesis, Université Clermont Auvergne.

Thomas, D., Charvet, A., Bardin-Monnier, N., & Appert-Collin, J.-C. (2018). *La filtration des aérosols*. ISTE Group.

Thomas, J. W. (1972). Measurement of Radon Daughters in Air. *Health Physics*, **23**(6), 783.

Théron, F., Lys, E., Joubert, A., Bertrand, F., & Le Coq, L. (2017). Characterization of the porous structure of a non-woven fibrous medium for air filtration at local and global scales using porosimetry and X-ray micro-tomography. *Powder Technology*, **320**(Oct.), 295–303.

Tokonami, S., Iimoto, T., & Kurosawa, R. (1996). Continuous measurement of the equilibrium factor F and the unattached fraction fp of radon progeny in the environment. *Environment International*, **22**(Jan.), 611–616.

Tsivoglou, E. C., Ayer, H. E., & Holaday, D. A. (1953). Occurence of nonequilibrium atmospheric mixtures of radon and its daughters. *Nucleonics (U.S.) Ceased publication*, **Vol : 11, No. 9**(Sept.).

UNSCEAR. (2000). *Sources and effects of ionizing radiation : sources, UNSCEAR 2000 Report*. Vol. 1. United Nations Publications.

UNSCEAR. (2010). *Sources and effects of ionizing radiation, UNSCEAR 2008 Report*. United Nations Publications.

Vacher, M. (2018). *Développement d'un système de traitement digital dans le cadre du projet RAVIOLI*. M.Phil. thesis, Université Clermont Auvergne.

Vaupotič, J., Žvab, P., & Giammanco, S. (2010). Radon in outdoor air in the Mt. Etna area, Italy. *Nukleonika*, **Vol. 55, No. 4**, 573–577.

Vendel, J., Laborde, J. C., Michielsen, N., & Gensdarmes, F. (2009). Lessons learnt over 30 years of air filtration in the nuclear industry. *Journal of Physics : Conference Series*, **170**(May), 012026.

Vergniolle, S., & Ripepe, M. (2008). From Strombolian explosions to fire fountains at Etna Vol-

cano (Italy) : what do we learn from acoustic measurements ? *Geological Society, London, Special Publications*, **307**(1), 103–124.

Vergniolle, S., & Jaupart, C. (1986). Separated two-phase flow and basaltic eruptions. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **91**(B12), 12842–12860.

Vogt, J., & Alvarez, S. (2014). van der Waals Radii of Noble Gases. *Inorganic Chemistry*, **53**(17), 9260–9266.

Wallace, P. J. (2005). Volatiles in subduction zone magmas : concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **140**(1), 217–240.

Wallis, G. B. (1969). *One-dimensional two-phase flow*. New York : McGraw-Hill.

Wasiolek, P., & James, A. (1995). Outdoor Radon Dose Conversion Coefficient in South-Western and South-Eastern United States. *Radiation Protection Dosimetry*, **59**(4), 269–278.

Wasiolek, P., & Schery, S. (1993). Outdoor Radon Exposure and Doses in Socorro, New Mexico. *Radiation Protection Dosimetry*, **46**(1), 49–54.

Watson, I. M., & Oppenheimer, C. (2001). Photometric observations of Mt. Etna's different aerosol plumes. *Atmospheric Environment*, **35**(21), 3561–3572.

Whitby, K. T. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Pages 135–159 of :* Husar, R. B., Lodge, J. P., & Moore, D. J. (eds), *Sulfur in the Atmosphere*. Pergamon.

Wieclawik, W. D., & Perrin, N. (1969). Charge des atomes de recul après émission alpha. *Journal de Physique*, **30**(11-12), 877–891.

Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjäraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Grüning, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H.-G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., Mcmurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., Leeuw, G. d., Löschau, G., & Bastian, S. (2012). Mobility particle size spectrometers : harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmospheric Measurement Techniques*, **5**(Mar.), 657– 685.

Wilkening, M. H. (1976). Influence of the Electric Fields of Thunderstorms on Radon-222 Daughter Ion Concentrations. *Pages 54–59 of :* Dolezalek, H., Reiter, R., & Landsberg, H. E. (eds), *Electrical Processes in Atmospheres*. Heidelberg : Steinkopff.

Wilkening, M. H., Kawano, M., & Lane, C. (1966). Radon-daughter ions and their relation to some electrical properties of the atmosphere. *Tellus*, **18**(2-3), 679–684.

Wu, Z., Huang, N. E., Long, S. R., & Peng, C.-K. (2007). On the trend, detrending, and variability of nonlinear and nonstationary time series. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **104**(38), 14889–14894.

Zahorowski, W., Chambers, S. D., & Henderson-Sellers, A. (2004). Ground based radon-222 observations and their application to atmospheric studies. *Journal of Environmental Radioactivity*, **76**(1), 3–33.

Zelenski, M., Malik, N., & Taran, Y. (2014). Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka : enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **285**(Sept.), 136–149.

Zelenski, M. E., Fischer, T. P., de Moor, J. M., Marty, B., Zimmermann, L., Ayalew, D., Nekrasov, A. N., & Karandashev, V. K. (2013). Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia. *Chemical Geology*, **357**(Oct.), 95–116.

Ziegler, J. F., Ziegler, M. D., & Biersack, J. P. (2010). SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, **268**(11), 1818–1823.

Zimmer, M., & Erzinger, J. (2003). Continuous H2O, CO2, 222Rn and temperature measurements on Merapi Volcano, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **125**(1), 25–38.

Zíková, N., Ondráček, J., & Ždímal, V. (2015). Size-Resolved Penetration Through High-Efficiency Filter Media Typically Used for Aerosol Sampling. *Aerosol Science and Technology*, **49**(4), 239–249.

Zreda-Gostynska, G., Kyle, P. R., & Finnegan, D. L. (1993). Chlorine, fluorine, and sulfur emissions from Mount Erebus, Antarctica and estimated contributions to the Antarctic atmosphere. *Geophysical Research Letters*, **20**(18), 1959–1962.