

THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

ECOLE DOCTORALE D'ASTRONOMIE ET ASTROPHYSIQUE D'ILE-DE-FRANCE

Présentée par

M. Pierre-Yves MESLIN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Le radon, traceur géophysique de l'environnement martien : étude de son transport, première mise en évidence et développement d'une instrumentation pour sa mesure.

Soutenue le 20 mai 2008

devant le jury composé de :

|                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| Mme Caroline TERQUEM       | Président          |
| M. Eric CHASSEFIÈRE        | Directeur de thèse |
| M. Lionel d'USTON          | Rapporteur         |
| M. Pascal RANNOU           | Rapporteur         |
| M. François FORGET         | Examineur          |
| M. Nilton RENNO            | Examineur          |
| M. Francis ROCARD          | Examineur          |
| M. Jean-Christophe SABROUX | Encadrant IRSN     |



## Résumé :

Le radon-222, gaz inerte et radioactif issu de la chaîne de désintégration de l'uranium, de même que ses descendants, sont fréquemment utilisés comme traceurs dans les sols et l'atmosphère terrestres. Le radon "lunaire" a également donné lieu à de nombreuses études portant sur le dégazage de notre satellite. Sur Mars, où il n'a encore jamais été étudié, nous montrons que sa mesure et celle de ses descendants pourraient apporter un nouvel éclairage, et de nouvelles contraintes, sur l'état physico-chimique de l'hydrogène mesuré dans le sol de la planète, sur les processus d'échanges sol-atmosphère, sur le transport atmosphérique et, enfin, sur le cycle de la poussière. Nous basons notre étude sur un modèle de transport couplé sol/atmosphère, implémenté dans le Modèle de Circulation Générale LMDZ. Il inclut le terme source, la diffusion et l'adsorption du gaz dans le sol, et son transport atmosphérique. Les paramètres d'entrée du modèle ont été déterminés expérimentalement (facteur d'émanation et coefficient d'adsorption, extrapolés à basse température) ou à partir d'une modélisation réaliste de divers milieux poreux (coefficient de diffusion à basse pression, en fonction du niveau de saturation). Le modèle permet d'obtenir une cartographie prédictive de l'exhalation de radon et des champs 3D de concentrations dans le sol et l'atmosphère, qui pourront être directement comparés aux mesures de bismuth-214 effectuées par le GRS de *Mars Odyssey*. Nous présentons quelques résultats préliminaires à ce sujet. Parallèlement, une analyse des spectres alpha obtenus par l'APXS du rover *Opportunity* a permis de mettre en évidence la présence de polonium-210 sur la poussière atmosphérique, apportant une première preuve indirecte de la présence de radon dans l'atmosphère. Nous proposons un modèle simplifié du cycle de la poussière qui permet d'estimer, à partir de cette mesure, le flux global moyen de radon sur Mars. Enfin, nous dimensionnons un instrument destiné à la mesure du radon et de ses descendants à la surface de la planète.

**Mots clés :** Mars, radon, polonium, rapport uranium/thorium, émanation, diffusion dans des milieux poreux, adsorption, exhalation, cycle de l'eau, cycle de la poussière, échanges sol-atmosphère, modèle de circulation générale, spectroscopie alpha.

## Abstract :

***Radon as a geophysical tracer on Mars : study of its transport, first evidence and development of an instrument for its measurement at the surface of the planet.***

*Radon-222, an inert and radioactive gas stemming from the uranium decay series, and its progeny are often used as tracers to study transfers in soils and in the atmosphere. They have also been studied on the surface of the Moon in connection with lunar outgassing. On Mars, where radon has never been studied nor measured so far, we show that their measurement could provide new insight and constraints on the chemical nature of the hydrogen measured in the Martian soil, in surface-atmosphere exchange processes, in atmospheric transport and, finally, in the dust cycle. Our approach is based on a coupled soil-atmosphere transport model implemented into the Global Circulation Model LMDZ. It includes the source term, the diffusion and adsorption of radon within the soil, and its atmospheric transport. The model input parameters are derived either experimentally (emanation factor and adsorption coefficient extrapolated to low temperatures) or by realistic models of porous media (diffusion coefficient at low pressure and as a function of the water saturation level). The model yields predictive maps of the radon exhalation rate as well as 3D fields of concentration in the soil and atmosphere, which will allow direct comparison with bismuth-214 measurements made by the GRS onboard the Mars Odyssey orbiter. We present preliminary results on this subject. An analysis of alpha spectra acquired by the APXS of the rover Opportunity is also presented, which shows evidence of a polonium-210 deposit on atmospheric dust, providing the first indirect proof of the presence of radon in the Martian atmosphere. We propose a simplified dust cycle model that enables us to infer an estimate of the global average radon exhalation rate on Mars. Lastly, we simulate the performance of an alpha spectrometer aimed at measuring radon and its progeny on the surface of the planet.*

**Keywords :** Mars, radon, polonium, uranium/thorium ratio, emanation, diffusion in porous media, adsorption, exhalation, water cycle, dust cycle, soil-atmosphere exchange processes, global circulation model, alpha spectroscopy.



# Remerciements

*L'essentiel de ma thèse a été effectué au Service d'Etudes en Aérocontamination et en Confinement (DSU/SERAC) de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), au sein du Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols (LPMA), à Saclay. Je tiens à remercier Jean-Claude Laborde, chef du SERAC, et Jacques Vendel, alors chef du LPMA, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire pendant ces trois années, ainsi que toutes les personnes qui, au sein de l'IRSN, ont permis à cette thèse "extraterrestre" de voir le jour, alors que la radioprotection des Martiens n'est pas encore perçue comme un sujet très sensible. J'espère que cette thèse aura contribué à la compréhension du radon dans "tous ses états", en particulier de son transport dans des milieux atypiques, et qu'elle permettra à l'avenir de repousser les frontières de sa mesure, tant géographiques que techniques.*

*Cette aventure a aussi été rendue possible grâce à l'engagement financier du Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), qui a cofinancé la thèse et financé la phase A du développement de l'instrument NITON, destiné à la mesure du radon et de ses descendants à la surface de Mars, et dont l'étude de faisabilité constituait l'objectif essentiel de la thèse. Je remercie plus particulièrement Francis Rocard, qui a également accepté de faire partie de mon jury de soutenance.*

*Je tiens à remercier Eric Chassefière, mon directeur de thèse, qui a cru en ce projet dès les premières phases de son élaboration, l'a soutenu et l'a porté à l'attention de la communauté des planétologues. Son soutien personnel m'a aidé dès notre premier contact, un an avant le début de la thèse, alors que j'étais encore à l'Université du Michigan et me demandais comment me lancer dans des études doctorales de planétologie en France.*

*Ma rencontre avec Jean-Christophe Sabroux, qui a encadré mes travaux à l'IRSN, a eu lieu dans un bar tabac au Christ de Saclay. Un repas bien arrosé dont j'ai peu de souvenirs précis (ayant pendant deux ans carburé au Sprite, ma résistance au Côtes du Rhône était affaiblie). Je ne sais pas si c'était une stratégie de sa part... Toujours est-il que j'en suis sorti, comme Bardamu, engagé. Je ne le regrette bien sûr pas. A l'origine de l'idée d'utiliser le radon comme traceur géophysique sur Mars, sa motivation était claire : comme le radon suit l'eau, si la NASA veut "suivre l'eau", alors elle doit "suivre le radon". Il a réalisé le potentiel que pouvait avoir la mesure de ce gaz sur Mars, sachant toutefois que le chemin serait long avant d'envoyer un instrument dédié à sa mesure. Personne n'avait même évoqué le radon martien jusque là, mais comme il aime à le rappeler, "si on est le premier à avoir une certaine idée, c'est qu'il s'agit probablement d'une mauvaise idée". Ou pas... Je le remercie pour la qualité de son encadrement, sa patience à toute épreuve, son flegme, sa disponibilité permanente, son humilité et ses nombreuses anecdotes scientifiques. J'espère en prendre de la graine.*

*L'instrument NITON est aussi né des réflexions de Jean-François Pineau, à la tête d'Albedo Technologies, qui en a assuré le développement technique. Je le remercie pour ses conseils, ses idées, et son optimisme communicatif. J'ai passé deux très agréables séjours à Razès, en Haute-Vienne, au sein de son entreprise. Je remercie également Patrick Richon, qui avec Jean-Christophe et Jean-François, fait partie de l'une des "French teams" du radon, et qui m'a transmis une petite partie de son ample savoir-faire technique.*

*Mes travaux de thèse ont aussi été réalisés au sein de deux autres laboratoires. Une bonne partie de ma troisième année a été effectuée au Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD), à Jussieu. Je remercie François Forget pour son accueil chaleureux au sein de cette structure et pour*

son enthousiasme. A chacune de mes questions, ou pour chaque problème soulevé, il n'a pas hésité à me consacrer du temps pour les résoudre immédiatement. Sa réactivité permet à de nombreux "néophytes" comme moi de prendre rapidement en main le Modèle de Circulation Générale martien qu'il a développé. Je le remercie également de m'avoir offert la possibilité de rester six mois de plus au LMD, dans le cadre d'un post-doc. L'assistance technique d'Ehouarn Millour, qui a, entre autres, développé le nouveau modèle thermique du sous-sol martien du LMDZ, a grandement facilité ma tâche.

D'autre part, j'ai passé plusieurs semaines au sein de l'UMR Sisyphé, à Jussieu, où Pierre Michel Adler n'a pas hésité à mettre à ma disposition ses modèles sophistiqués de milieux poreux, pour les appliquer à l'étude du transport du radon. Je l'en remercie et espère achever prochainement le travail que j'y ai effectué.

Je remercie Lionel d'Uston et Pascal Rannou qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce (volumineux !) manuscrit, ainsi que Caroline Terquem qui a accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie Nilton Renno, l'un des membres de ce jury, qui a continué à suivre, de loin (quelques milliers de kilomètres !), l'avancée de mes travaux, après m'avoir encadré pendant un an et demi à l'Université du Michigan, où il m'a fait découvrir les "coulisses" des missions martiennes, en particulier la préparation de la mission Phoenix. Ce furent des moments très marquants de mon expérience outre-atlantique.

Pour rester de l'autre côté de l'Atlantique, je remercie William Boynton, Principal Investigator du Spectromètre Gamma (GRS) de Mars Odyssey, qui a accepté qu'apparaissent dans ce manuscrit des données non encore publiées sur le bismuth-214 martien. Je remercie également Olivier Gasnault qui a prêté une oreille attentive et critique à nos suggestions concernant la possibilité d'utiliser les données de ce spectromètre pour mesurer le radon, et qui a servi de relais efficace avec la partie américaine de l'équipe. Concernant l'analyse des spectres alpha d'Opportunity, je remercie Ralf Gellert de nous avoir fourni des détails techniques relatifs à leur instrument.

Pour le volet expérimental de la thèse, j'ai bénéficié de l'assistance technique de plusieurs personnes : Philippe Cassette, du Laboratoire National Henri Becquerel, pour l'expérience de diffusion du radon dans la glace ; Sylvain Bassot (IRSN/DEI/SARG), qui a effectué des mesures de radium et de granulométrie du JSC Mars-1, et qui m'a accueilli pour effectuer des mesures de surface spécifique ; Rodolfo Gurriaran (IRSN/DEI/STEME), qui a utilisé une autre technique pour mesurer le radium de ces échantillons ; Nathalie Michielsen, qui a réalisé les mesures de spectres radon dans l'enceinte BACCARA et qui m'a accueilli dans le laboratoire du même nom (pas dans l'enceinte !) ; Stéphanie Demongeot et Stéphane Normand, qui m'ont prêté du matériel indispensable à la réalisation des expériences ; Alexandre Vallette, qui m'a aidé pour les mesures d'émanation.

Enfin, pour conclure cette première liste, je tiens à adresser mes remerciements à Lionel Berger, qui m'a initié au code MCNPX, et dont les discussions techniques ou relatives au monde du nucléaire, parfois jusqu'à des heures tardives, m'ont beaucoup intéressé.

Le thésard est un peu le sommet d'un iceberg. Pour flotter dans des mers froides parfois éprouvantes et agitées, il s'appuie sur une masse de glace importante (excusez la description peu scientifique de l'analogie, d'autant plus qu'elle n'a pas lieu d'être sur Mars, même si nous sommes à la recherche de glace). Je suis bien sûr reconnaissant envers chacun des cristaux de glace qui m'ont permis de flotter. Je sais ce que je leur dois, mais en ont-ils eux-mêmes conscience ? A eux de jouer et de se reconnaître...

Avec elle, y a pas (eu) de soucis à se faire.

Lionel

François-Xavier

Il voit la vie en violet, mais est toujours là pour aider

Nadia

Guillaume B.

J'aime bien écouter ses théories autour de la machine à café.

Sylvain B.

Pascal L.

Toujours loin, toujours près

Il/elle m'a mis la pression pour finir : qui arriverait le premier au terme ?

Il déteste mes vilains jeux de mots (et celui-là ?), mais adore mes messages commençant par « STP, pourrais-tu ... ». Heureusement que les vanes d'hélium ne résistent pas à la force de son poignet.

Sébastien P.

Claudine

Wei

Sylvain F.

Le feu du dragon m'a bien réchauffé.

Discrète, courageuse et décapante. C'est bien pour se serrer les coudes !

Jack is back. Bonne chance à la tête du LPMA !

Pascale

Zoubida

La classe. Les filles le trouveraient « Am'che ».

Court toujours, chez les roses, sans mettre de but. Venait s'assurer de ma survie, une fois par semaine, avant la piscine.

François Bernard

Bougon au premier abord, toujours serviable dans la minute qui suit.

Charles

Louise et Marie

François G.

Heureusement qu'il était là pour organiser un peu l'attaque.

Agnès et Stéphane

Un an de guerre des tranchées nous a rapprochés. On a fait la bataille d'Ypres ensemble. Heureusement tes chansons étaient là pour nous reconforter.

Laurent R.

Peu académique en défense, mais stagiaire sympathique.

Nicolas F.

La deuxième année fut, grâce à elle, plus mélodieuse.

Sa parure toujours renouvelée donne des couleurs au labo.

Denis M.

Le Maître des Sources. Alors mieux vaut l'avoir dans sa poche (le Maître, pas les sources !)

A veillé à ma radioprotection

Débrideur de labo : quand il est en vacances, ça nous manque !

Geneviève et Catherine

Marc

Marjorie

Duel au sommet avec le Roi de la Qualité : heurt d'un œil avec le côté tranchant d'une feuille contre doigt cassé !

Quand le téléphone gris sonnait, c'était le petit réconfort du Sud !

Terkia

RogerAK

Mum and Dad

Les nouvelles du volcan, des ouragans, les chocos Prince et autres surprises ont rythmé et égaillé en mots et en images ces 182 semaines de thèse.

Il m'a mis cinq mois dans la vue, qui m'a presque mis la goutte à l'œil, mais je ne lui en veux pas...

Euna

Britt et Grand Marc

La Pro des « Social Events » qui n'oublie jamais rien, ni personne. On attend la fin de ton exil avec impatience !

Les reines des avis de rendez-vous, des ordres de mission, des reliures de dernière minute, etc. Réactivité, efficacité !

Guy

Débrideur de labo : quand il est en vacances, ça nous manque !

Geneviève et Catherine

Marc

Marjorie

Duel au sommet avec le Roi de la Qualité : heurt d'un œil avec le côté tranchant d'une feuille contre doigt cassé !

Quand le téléphone gris sonnait, c'était le petit réconfort du Sud !

Terkia

RogerAK

Mum and Dad

Les nouvelles du volcan, des ouragans, les chocos Prince et autres surprises ont rythmé et égaillé en mots et en images ces 182 semaines de thèse.

Il m'a mis cinq mois dans la vue, ce qui m'a presque mis la goutte à l'œil, mais je ne lui en veux pas...

Euna

Britt et Grand Marc

La Pro des « Social Events » qui n'oublie jamais rien, ni personne. On attend la fin de ton exil avec impatience !

Les reines des avis de rendez-vous, des ordres de mission, des reliures de dernière minute, etc. Réactivité, efficacité !

Guy



*Mon général, votre tank est si solide !  
Il couche une forêt, il écrase  
cent hommes.  
Mais il a un défaut :  
il a besoin d'un mécanicien.*

*Mon général, votre bombardier est si puissant !  
il vole plus vite que l'orage  
et transporte plus qu'un éléphant.  
Mais il a un défaut :  
il a besoin d'un pilote.*

*Mon général, l'homme est très utile !  
Il sait voler, il sait tuer.  
Mais il a un défaut :  
il sait penser.*

*Bertolt Brecht (1938)*



# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| Remerciements.....   | 5         |
| Sommaire .....   | 11        |
| Introduction.....  | 15        |
| <b>Chapitre 1 : Intérêts scientifiques de la mesure du radon sur Mars et objectifs de la thèse .....</b>                                     | <b>23</b> |
| 1.1. Objectifs scientifiques de l'instrument NITON et de la thèse .....  | 23        |
| 1.1.1. Radon et cycle de l'eau.....  | 23        |
| 1.1.2. Echanges gazeux sol-atmosphère et volcanisme résiduel.....  | 24        |
| 1.1.3. Stabilité et mélange turbulent dans la couche limite atmosphérique - Validation des modèles de circulation générale .....             | 26        |
| 1.1.4. Polonium-210 et cycle de la poussière .....   | 27        |
| 1.1.5. Rapport uranium/thorium .....   | 28        |
| 1.2. Objectifs techniques de la thèse .....  | 30        |
| <b>Chapitre 2 : La recherche de l'eau sur Mars.....</b>  | <b>33</b> |
| <b>Chapitre 3 : Modèle de production et de transport du radon dans le sol et l'atmosphère de Mars</b>  |           |
| 3.1. Rappels sur le transport des gaz dans les milieux poreux.....   | 46        |
| 3.1.1. Equations de transport dans un mélange binaire.....   | 48        |
| 3.1.1.1. Mélange binaire [gaz + milieu poreux].....  | 48        |
| 3.1.1.2. Rapport entre flux de pression et effusion thermique pour un système binaire [gaz + milieu poreux] .....                            | 53        |
| 3.1.2. Equations de transport dans un mélange ternaire [gaz 1 + gaz 2 + milieu poreux] - Comparaison des différents termes de transport..... | 56        |
| 3.2. Modèle de production-transport retenu.....  | 61        |
| 3.2.1. Equation de diffusion-adsorption .....  | 62        |
| 3.2.2. Validité de l'hypothèse d'un équilibre $C_{ads} - C_a$ instantané .....   | 65        |
| 3.2.3. Terme source .....  | 66        |
| 3.2.3.1. Teneur en radium $C_{Ra}$ .....   | 66        |
| 3.2.3.2. Facteur d'émanation $E$ .....   | 67        |
| 3.2.4. Termes de transport.....  | 70        |
| 3.2.4.1. Coefficient de diffusion $D_b$ .....  | 70        |
| 3.2.4.2. Coefficient de porosité apparente $\beta$ .....   | 71        |
| 3.2.5. Profil de concentration, longueur de diffusion et taux d'exhalaison dans un milieu homogène.....                                      | 73        |
| 3.2.6. Etude analytique de sensibilité.....  | 75        |
| 3.2.7. Interprétation des données $^{214}Bi$ et rapport $^{238}U/^{232}Th$ apparent.....   | 76        |
| 3.2.8. Implémentation et couplage avec le modèle de circulation générale LMDZ .....  | 79        |
| 3.2.8.1. Présentation du GCM LMDZ.....   | 79        |
| 3.2.8.2. Structure globale du modèle .....   | 80        |
| 3.2.8.3. Calcul du profil de température dans le sol .....   | 82        |
| 3.2.8.4. Calcul du profil de concentration de radon dans l'air du sol .....  | 82        |
| 3.2.8.5. Expression du flux turbulent à la surface .....   | 84        |
| 3.2.8.6. Diffusion turbulente dans la couche limite et ajustement convectif.....   | 89        |
| 3.2.8.7. Advection des traceurs .....  | 90        |
| 3.3. Modèle d'attachement et de dépôt des descendants à vie courte du radon.....   | 91        |
| 3.3.1. Equations d'évolution .....   | 92        |
| 3.3.2. Taux d'attachement de la fraction libre .....   | 94        |
| 3.3.3. Modèle de dépôt sec de la fraction libre .....  | 98        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Chapitre 4 : Détermination des paramètres d'entrée du modèle</b> .....  | <b>103</b> |
| 4.1. Activité en radium .....  | 103        |
| 4.1.1. Distribution et fractionnement des éléments thorium, potassium, uranium à la surface de Mars - Conséquences sur le rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ..... | 103        |
| 4.1.2. Hypothèse sur le rapport $A(^{226}\text{Ra})/A(^{238}\text{U})$ .....   | 107        |
| 4.2. Facteur d'émanation .....   | 107        |
| 4.2.1. Théorie.....  | 107        |
| 4.2.1.1. Les processus d'émanation.....  | 109        |
| 4.2.1.1.1. Fraction directe de l'émanation .....   | 111        |
| 4.2.1.1.2. Fraction indirecte de l'émanation .....   | 111        |
| 4.2.1.1.3. Emanation par diffusion .....   | 117        |
| 4.2.1.2. Facteurs contrôlant l'émanation.....  | 120        |
| 4.2.1.2.1. Influence de la distribution du radium et de la taille des grains sur la probabilité d'émanation .....  | 120        |
| 4.2.1.2.2. Mécanismes contrôlant la distribution du radium .....   | 122        |
| 4.2.1.2.3. Relation entre émanation, porosité et surface spécifique.....   | 123        |
| 4.2.1.2.4. Influence de l'eau .....  | 128        |
| 4.2.1.2.5. Influence de la température .....   | 132        |
| 4.2.1.2.6. Influence de la pression .....  | 135        |
| 4.2.1.2.7. Influence de l'isotope considéré (demi-vie et énergie de recul) .....   | 136        |
| 4.2.1.3. Conclusion.....   | 136        |
| 4.2.2. Détermination expérimentale du facteur d'émanation .....  | 137        |
| 4.2.2.1. Description, représentativité et caractérisation des échantillons analysés.....   | 137        |
| 4.2.2.2. Mesure du radium.....   | 140        |
| 4.2.2.3. Mesure du facteur d'émanation.....  | 141        |
| 4.2.2.3.1. Protocole de mesure .....   | 141        |
| 4.2.2.3.2. Corrections et résultats .....  | 143        |
| 4.2.2.3.3. Analyse .....   | 147        |
| 4.2.2.4. Influence de la pression .....  | 148        |
| 4.2.3. Diffusion du radon dans la glace .....  | 152        |
| 4.2.3.1. Etude bibliographique .....   | 152        |
| 4.2.3.2. Détermination expérimentale .....   | 156        |
| 4.2.3.2.1. Dispositif expérimental.....  | 156        |
| 4.2.3.2.2. Nature du film de glace .....   | 159        |
| 4.2.3.2.3. Résultats .....   | 160        |
| 4.2.3.3. Conclusion.....   | 163        |
| 4.3. Détermination du coefficient de diffusion.....  | 165        |
| 4.3.1. Modèles de milieux poreux .....   | 167        |
| 4.3.2. Distribution de la phase liquide dans les milieux poreux .....  | 171        |
| 4.3.3. Détermination du facteur de porosité-tortuosité, de l'influence du niveau de saturation et comparaison avec les données expérimentales .....                      | 171        |
| 4.3.3.1. Comparaison entre modèle et expériences en présence d'eau liquide.....  | 172        |
| 4.3.3.2. Profil du coefficient de porosité-tortuosité en fonction du niveau de saturation ...  | 180        |
| 4.3.4. Calcul du coefficient de diffusion en régime de Knudsen .....   | 181        |
| 4.3.5. Détermination du coefficient de diffusion moléculaire .....   | 184        |
| 4.3.5.1. Potentiel d'interaction des dimères Rn-Rn et $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ .....  | 186        |
| 4.3.5.2. Règles de combinaison et détermination des paramètres du potentiel d'interaction du dimère Rn- $\text{CO}_2$ .....  | 190        |
| 4.3.5.4. Vérification expérimentale .....  | 196        |
| 4.4. Détermination du coefficient d'adsorption .....   | 199        |
| 4.4.1. Eléments de théorie .....   | 199        |
| 4.4.2. Mesure du coefficient d'adsorption en fonction de la température .....  | 203        |
| 4.4.2.1. Expérience dite de chromatographie en phase gazeuse .....   | 203        |
| 4.4.2.1.1. Principe de la méthode .....  | 203        |
| 4.4.2.1.2. Dispositif expérimental et procédure.....   | 206        |
| 4.4.2.1.3. Résultats .....   | 209        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.4.2.2. Méthode statique d'adsorption-désorption .....   | 216        |
| 4.4.2.2.1. Principe de la méthode.....  | 216        |
| 4.4.2.2.2. Dispositif expérimental et procédure.....  | 217        |
| 4.4.2.2.3. Résultats .....  | 218        |
| 4.4.3. Influence de la teneur en eau .....  | 219        |
| 4.4.4. Conclusion.....  | 220        |
| <b>Chapitre 5 : Résultats du modèle .....</b>   | <b>223</b> |
| 5.1. Cas simple de validation du code de transport .....  | 223        |
| 5.2. Etude de sensibilité aux paramètres.....   | 224        |
| 5.2.1. Influence de l'eau sur le taux d'exhalaison et la longueur de diffusion .....  | 224        |
| 5.2.2. Dépendance du flux en latitude, influence de l'inertie thermique et de l'albédo .....  | 227        |
| 5.3. Cycle diurne du radon .....  | 230        |
| 5.3.1. Description .....  | 230        |
| 5.3.2. Influence de l'adsorption, de l'inertie thermique, de l'albédo et de l'épaisseur optique sur le cycle diurne. ....               | 234        |
| 5.3.3. Influence de l'inertie thermique .....   | 235        |
| 5.3.4. Influence de l'albédo.....   | 236        |
| 5.3.5. Influence de l'épaisseur optique de l'atmosphère.....  | 237        |
| 5.4. Cycle saisonnier du radon.....   | 238        |
| 5.5. Influence de la profondeur de la couche émanatrice.....  | 240        |
| 5.6. Résultats du modèle 3D .....   | 241        |
| 5.6.1. Origine des écarts entre rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ apparent et rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ réel..... | 242        |
| 5.6.2. Rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ apparent moyen et conséquences sur le scénario d'émanation .....                        | 244        |
| 5.6.3. Longueur de diffusion et régions source .....  | 247        |
| 5.6.4. Transport atmosphérique du radon depuis les régions source .....   | 249        |
| 5.6.5. Contraintes observationnelles .....  | 254        |
| <b>Chapitre 6 : Polonium-210 : mise en évidence et estimation du flux de radon.....</b>   | <b>263</b> |
| 6.1. Présentation de l'instrument APXS .....  | 263        |
| 6.2. Etapes de l'analyse .....  | 265        |
| 6.2.1. Calibration en énergie .....   | 266        |
| 6.2.2. Détermination de la résolution <i>in situ</i> du détecteur .....   | 271        |
| 6.2.3. Tri des différentes cibles par catégorie .....   | 271        |
| 6.2.4. Analyse statistique différentielle des spectres.....   | 271        |
| 6.2.5. Détermination du rendement de détection de l'instrument et de l'activité des radio-isotopes recherchés.....                      | 272        |
| 6.3. Le polonium-210 : traceur du cycle de la poussière .....   | 273        |
| 6.4. Estimation du flux global moyen de radon .....   | 278        |
| 6.5. Comparaison avec les mesures terrestres et lunaires .....  | 280        |
| <b>Chapitre 7 : La mesure du radon et de ses descendants à la surface de Mars.....</b>  | <b>283</b> |
| 7.1. Présentation de l'instrument NITON .....   | 283        |
| 7.2. Détermination de la limite de détection de l'instrument .....  | 285        |
| 7.2.1. Définition.....  | 285        |
| 7.2.2. Détermination du rendement de détection pour des géométries simples.....   | 288        |
| 7.2.2.1. Approche analytique .....  | 289        |

|   |            |
|---|------------|
| 7.2.2.1.1. Rendement géométrique pour une source alpha volumique .....  | 289        |
| 7.2.2.1.2. Rendement géométrique pour une source alpha surfacique.....  | 292        |
| 7.2.2.2. Approche numérique .....   | 294        |
| 7.2.2.2.1. Comparaison approche analytique/approche numérique et validation des simulations MCNPX par comparaison avec des données expérimentales. .... | 294        |
| 7.2.2.2.2. Détermination du rendement de détection de l'instrument à l'aide de MCNPX ..   | 296        |
| 7.2.3. Bruit de fond.....   | 299        |
| 7.2.3.1. Les sources possibles de bruit .....   | 299        |
| 7.2.3.1.1. Bruit propre .....   | 299        |
| 7.2.3.1.2. Bruit "extrinsèque" : environnement radiatif à la surface de Mars .....  | 300        |
| 7.2.3.2. Estimation du niveau de bruit de fond.....   | 301        |
| 7.2.4. Calcul de la limite de détection.....  | 303        |
| 7.3. Niveau d'activité attendu .....  | 306        |
| 7.4. Simulation de la réponse de l'instrument .....   | 309        |
| 7.5. Réjection du bruit.....  | 313        |
| 7.5.1. Bruit basse énergie .....  | 313        |
| 7.5.2. Bruit proton .....   | 313        |
| 7.5.3. Limites .....  | 314        |
| 7.6. Conclusion .....   | 315        |
| <b>Conclusions.....</b>   | <b>317</b> |
| <b>Annexe 1.....</b>  | <b>323</b> |
| <b>Annexe 2.....</b>  | <b>327</b> |
| <b>Annexe 3.....</b>  | <b>331</b> |
| <b>Annexe 4.....</b>  | <b>333</b> |
| <b>Annexe 5.....</b>  | <b>335</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>   | <b>337</b> |

# Introduction

L'idée d'utiliser le radon comme traceur géophysique sur la planète Mars est née d'une longue expérience acquise en sciences de la Terre et enrichie lors de l'exploration lunaire. Mais avant d'évoquer les grandes lignes de cet héritage, commençons par présenter les "acteurs" auxquels nous nous intéresserons dans le cadre de cette étude et rappelons certaines de leurs propriétés.

Le principal "acteur" est le radon, le plus lourd des gaz nobles, ou plus exactement, le plus lourd des gaz nobles naturels, l'élément 118, ou *ununoctium*, ayant été créé artificiellement en 2006. Il possède trois isotopes naturels : le radon-222, issu de la chaîne de désintégration de l'uranium-238 (figure 0.1), le radon-220 (ou thoron), issu du thorium-232 (figure 0.2), et le radon-219 (ou actinon), issu de l'uranium-235. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons presque exclusivement au radon-222 qui est le seul isotope à posséder une demi-vie suffisamment longue (3,82 jours, contre, respectivement, 55,6 et 3,96 secondes pour le thoron et l'actinon) pour pouvoir être déplacé significativement de son site de production. Il peut donc être utilisé comme sonde géophysique dans l'étude des mécanismes de transport possédant des temps caractéristiques de cet ordre<sup>1</sup>. Comme nous le voyons sur la figure 0.1, il possède un cortège de descendants à vie plus ou moins longue, qui va du polonium-218 au plomb-206, élément final stable de la chaîne de l'uranium. Le <sup>218</sup>Po et le <sup>214</sup>Po, émetteurs alpha comme le radon, mais non gazeux à température ambiante, se désintègrent peu de temps après lui. Ils peuvent donc être utilisés pour mesurer indirectement l'activité de radon. Le bismuth-214, qui suit aussi de près le radon-222, est un émetteur bêta-gamma souvent utilisé dans la prospection aérienne de l'uranium, les photons gamma étant beaucoup plus pénétrants que les particules alpha. Nous aurons donc l'occasion d'en reparler dans le cadre de l'analyse des mesures du spectromètre gamma GRS de l'orbiteur *Mars Odyssey*, qui cartographie la composition élémentaire de la surface de Mars (essentiellement Fe, Si, Cl, H, K, Th, U). Enfin, le plomb-210, le bismuth-210 (émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$ ) et le polonium-210 (émetteur  $\alpha$ ) qui succèdent aux descendants dits "à vie courte", possèdent une demi-vie beaucoup plus longue (22,3 ans pour le <sup>210</sup>Pb) et se fixent à l'aérosol atmosphérique. Ils permettent donc d'étudier des phénomènes caractérisés par des échelles de temps plus longues, et sont utilisés, entre autres, pour étudier le cycle des aérosols. Ainsi, nous voyons déjà que les phénomènes que l'un ou l'autre de ces radioéléments permet d'étudier dépendent de leur demi-vie et de leur mode de désintégration, ceux-ci conditionnant également les moyens instrumentaux à mettre en œuvre pour les mesurer.

Le caractère radioactif et inerte du radon lui confère à la fois un avantage métrologique et un avantage comme traceur passif. Bien que les concentrations naturelles en radon soient extrêmement faibles, 1 Bq.m<sup>-3</sup> en conditions STP ne représentant jamais qu'un rapport de mélange

---

<sup>1</sup> Dans la suite, le mot "radon" sans autre précision désigne donc le radon-222.

en volume de  $1,8 \times 10^{-20}$  (soit  $1,8 \times 10^{-11}$  ppbv), sa radioactivité alpha permet de le mesurer avec précision dans l'air et dans l'eau. L'étude de son transport dans les sols, dans les matériaux de construction, du dépôt de ses descendants et de son piégeage a été pendant longtemps stimulée par les risques sanitaires qu'il engendre. Il représente en effet la principale source d'exposition des populations aux radiations à la surface de la Terre (environ 50% du débit d'équivalent de dose d'origine naturelle).

Sa mobilité a été mise à profit depuis longtemps dans de nombreuses applications géophysiques. Ainsi, les mesures de radon ont souvent été utilisées pour localiser les gisements d'uranium (Smith *et al.*, 1976) ou même dans la prospection pétrolière (Alekseyev et Gottikh, 1966; Armstrong et Heemstra, 1973). Le radon est également utilisé comme traceur pour étudier la dynamique des masses d'air et des masses d'eau dans le sous-sol (Dörr et Münnich, 1990; Trique *et al.*, 1999; Richon *et al.*, 2004; Perrier *et al.*, 2005; Le Druillenec, 2007; Richon *et al.*, 2007). A titre d'illustration, il a été observé que le stress mécanique subi par les roches avant ou pendant les séismes conduit à des anomalies de concentration en radon dans l'eau ou l'air du sol, de sorte que le radon est surveillé en prévision des séismes dans des régions à risques telles qu'à Kobe au Japon (Igarashi *et al.*, 1995), en Californie (King, 1978; King, 1990) ou aux Philippines (Richon *et al.*, 2003). Les teneurs élevées en radon des eaux thermales permettent de détecter l'activité géothermique, souvent associée à des anomalies d'hélium et de mercure (Sabroux, 1998). Lee et Hollyday (1987) ont utilisé le radon pour étudier la relation entre nappes phréatiques et réseau hydrographique, pour localiser les résurgences et estimer leur débit. Radon et polonium-210 sont des traceurs fréquemment utilisés en volcanologie, notamment pour quantifier les émissions gazeuses ou bien pour la prédiction des éruptions (Tazieff et Sabroux, 1983; Baubron *et al.*, 1991; Allard *et al.*, 1998). Le radon a également été mis à profit dans l'étude des échanges gazeux sol-atmosphère et océan-atmosphère (Sabroux, 1998). L'idée d'utiliser le radon et son cortège de descendants comme traceurs atmosphériques remonte à presque 60 ans (Israël, 1951). A nouveau, les applications dans ce domaine sont multiples : détermination du temps de résidence, des taux de rabattement et des vitesses de dépôt secs des aérosols atmosphériques (Malhakhov *et al.*, 1966; Nevissi *et al.*, 1974; Turekian *et al.*, 1977; Rangarajan et Eapen, 1990; Schery et Whittlestone, 1995; Beks *et al.*, 1998; Brandford *et al.*, 2004; Papastefanou, 2006), étude de la stabilité et du mélange turbulent de la couche limite atmosphérique (Jacobi et André, 1963; Crozier et Biles, 1966; Cohen *et al.*, 1972; Peng *et al.*, 1974; Duenas *et al.*, 1993), traçage des masses d'air continentales et de la circulation zonale (Renoux *et al.*, 1980; Polian *et al.*, 1986; Dörr et Münnich, 1990), utilisation du radon dans l'étude de la pollution urbaine (Giral *et al.*, 1995), étude des échanges troposphère-stratosphère (Lambert *et al.*, 1982; Lambert *et al.*, 1990; Kritz *et al.*, 1993), validation ou intercomparaison de modèles de circulation générale (Feichter et Crutzen, 1990; Jacob et Prather, 1990; Genthon et Armengaud, 1995; Jacob *et al.*, 1997; Hourdin et Armengaud, 1999; Chevillard *et al.*, 2002). Enfin, pour conclure cette liste non exhaustive, citons l'utilisation du plomb-210 dans l'étude des taux d'érosion des sols ou dans la datation des dépôts atmosphériques (Lambert *et al.*, 1966; Lambert *et al.*, 1990; Matissof *et al.*, 2002).



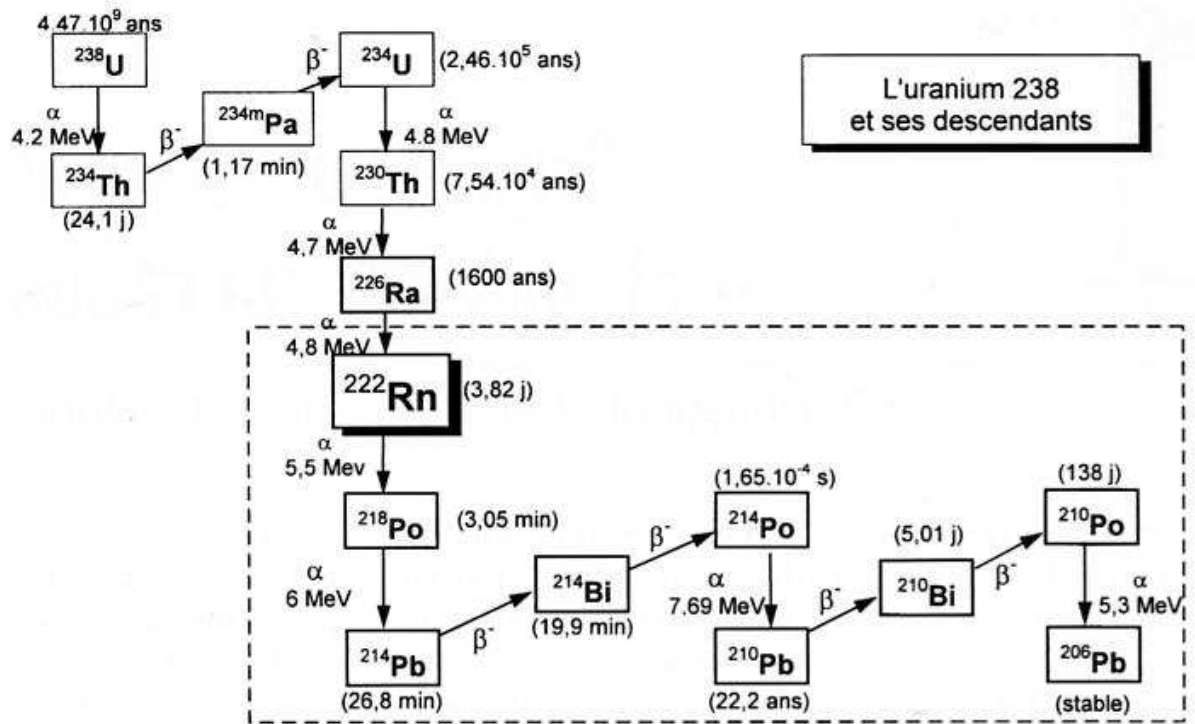


Figure 0.1 : Chaîne de désintégration de l'uranium-238, avec modes de décroissance et demi-vies.

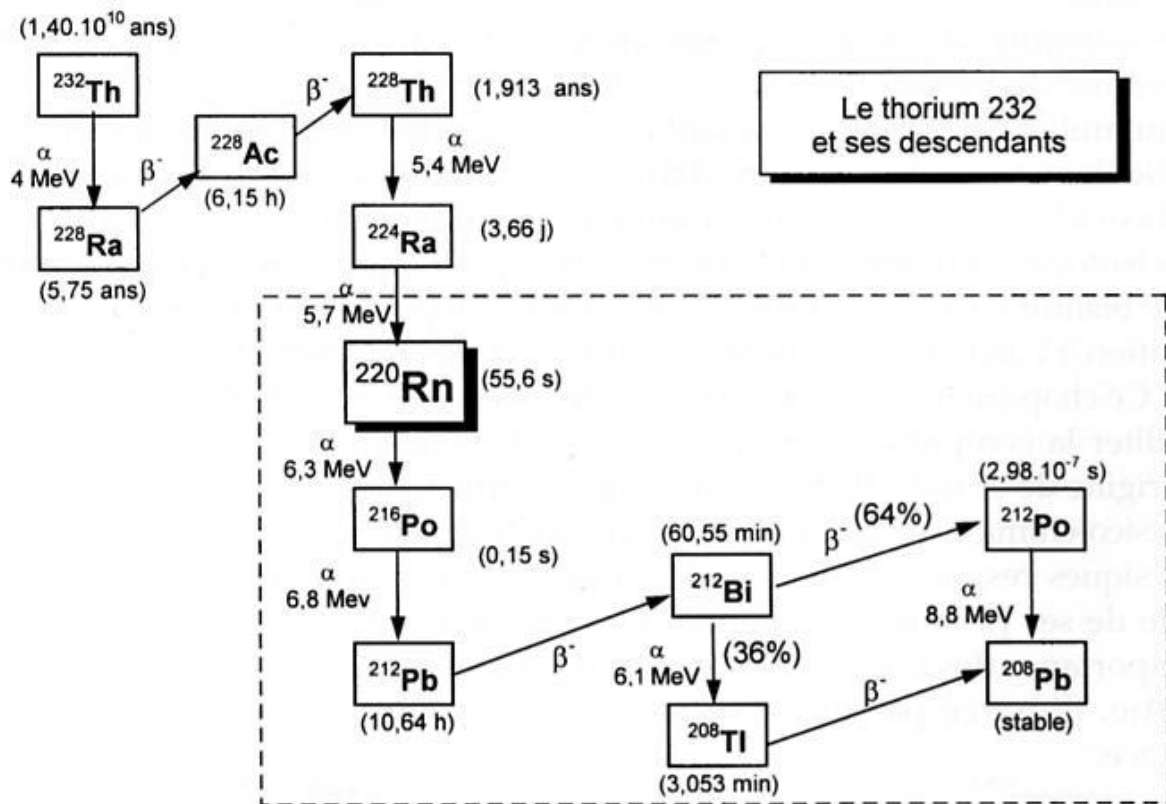


Figure 0.2 : Chaîne de désintégration du thorium-232, avec modes de décroissance et demi-vies.

Un intérêt pour le radon lunaire s'est manifesté dès les premières phases de l'exploration de la Lune. Les études sur la migration du radon dans son sous-sol et sur la radioactivité alpha de sa surface ont en effet commencé dès 1966 avec l'idée émise par Kraner *et al.* (1966) que le radon-222 pourrait être transporté par diffusion ou entraîné par d'autres gaz jusqu'à la surface, créer une atmosphère raréfiée et finalement former un "verniss" de plomb-206 à la surface de la Lune, mesurable via l'émission de particules alpha de son parent, le polonium-210. Les données recueillies par les missions *Surveyor* 5, 6 et 7 (Turkevich *et al.*, 1970), par les orbiteurs d'*Apollo* 15 et 16 (Bjorkholm *et al.*, 1973; Gorenstein et Bjorkholm, 1973), et plus récemment, par la mission *Lunar Prospector* (Lawson *et al.*, 2001; Lawson *et al.*, 2005), ainsi que l'analyse des échantillons lunaires (Grjebine *et al.*, 1972; Le Roulley, 1975) ont révélé des variations temporelles et de larges disparités dans la distribution spatiale des activités en  $^{222}\text{Rn}$  et  $^{210}\text{Po}$ . Celles-ci furent expliquées par la présence de zones de dégazage encore actives, hypothétiquement liées à l'existence de poches de gaz alimentées par le cœur semi fondu de la Lune et relâchées par les *moonquakes* probablement causés par une contraction globale et continue du satellite ou par des phénomènes de marée (Hodges, 1972; Gorenstein et Bjorkholm, 1973; Hodges *et al.*, 1973; Friesen, 1974; Hodges, 1974; Friesen et Adams, 1976; Hodges, 1977; Lawson *et al.*, 2001). L'existence d'un dégazage localisé et d'origine profonde a aussi été envisagée par Hodges (1975, 1977) pour expliquer les mesures d'argon-40, dont la variabilité est corrélée avec l'occurrence de *moonquakes*. Les anomalies les plus significatives ont été détectées au voisinage des cratères Artistarchus, Kepler et Grimaldi, et des frontières maria/hauts plateaux (Gorenstein et Bjorkholm, 1973; Lawson *et al.*, 2001), déjà identifiés comme donnant lieu à d'étranges événements optiques transitoires (les Phénomènes Lunaires Transitoires), les frontières maria/hauts plateaux étant par ailleurs corrélées avec les emplacements des *moonquakes* mesurés par les sismographes des missions *Apollo* (Crotts, 2007). Toutefois, les activités de radon mesurées furent bien en deçà des estimations de Kraner *et al.* (1966) et les causes principales des différences observées entre les taux d'exhalaison terrestre et lunaire (dans un rapport  $\leq 1/100$ ) mettent en avant le rôle crucial de l'eau (Tanner, 1980) : 1) à cause de l'extrême siccité du sol lunaire, les surfaces sont peu altérées, les parents du radon-222 peu mobiles et rien ne permet de stopper le radon dans les pores du sol, ce qui fait que les facteurs d'émanation sont extrêmement faibles (<1%) (Adams *et al.*, 1973) ; 2) les conditions de basses pression et température augmentent fortement l'adsorption du radon sur les surfaces et ralentissent donc son transport (Friesen, 1974; Le Roulley, 1975) ; 3) cette adsorption n'est pas inhibée par la présence d'eau comme sur Terre. La mission japonaise *Sélène* qui vient d'être mise en orbite autour de la Lune (le 14 septembre 2007) avec, entre autres, l'objectif de cartographier plus précisément la radioactivité alpha de sa surface et de localiser les principales sources d'émission de radon, permettra bientôt d'affiner notre connaissance du radon lunaire. Toutefois, on voit que l'on dispose déjà de deux terrains d'étude assez bien caractérisés, la Terre et la Lune, qui, au regard du radon, constituent deux cas très différents compte tenu du rôle que l'eau y joue et a pu y jouer dans le passé géologique.

Fort de ce constat et des nombreuses expériences de laboratoire et de terrain qui montrent l'importance de l'eau sur la production et le transport ou, plus précisément, sur l'émanation et l'exhalaison du radon, Sabroux *et al.* (2003, 2004a) ont suggéré de s'intéresser au radon martien avec l'objectif d'utiliser ce gaz comme une « sonde à eau » du sous-sol. Ils ont donc proposé une méthode innovante et complémentaire aux autres techniques pour confirmer ou infirmer la présence d'eau porale dans les premiers mètres du sous-sol au niveau des basses et moyennes latitudes. La méthode est basée sur la forte variation du taux d'émanation du radon d'un sol en fonction de sa teneur en eau. De manière assez surprenante, il n'existait avant le début de cette thèse aucun article dans la littérature concernant le radon martien, alors que, nous l'avons vu, ce gaz est utilisé abondamment comme traceur géophysique et météorologique. On peut probablement expliquer cette omission par la difficulté de le détecter depuis l'orbite. Sa mesure est en effet rendue possible sur la Lune par l'absence d'atmosphère et donc par la portée infinie des particules alpha émises par le radon et ses descendants. Sa mesure par les alpha, par rapport aux gamma, permet de bénéficier d'un bruit de fond considérablement réduit, même s'il s'est finalement avéré que les spectres des spectromètres alpha (APS) d'*Apollo 15* et de *Lunar Prospector* étaient en réalité pollués par des sources utilisées pour leur calibration ( $^{210}\text{Po}$  pour l'APS d'*Apollo 15*,  $^{241}\text{Am}$  pour celui de *Lunar Prospector*). L'atmosphère martienne présente néanmoins l'avantage d'être peu dense (7 mbar de  $\text{CO}_2$ ), ce qui fait que les particules alpha ont une portée de plusieurs mètres, contre seulement quelques centimètres dans l'atmosphère terrestre. Ceci rend leur mesure possible par une méthode passive à l'aide de détecteurs silicium, sans moyen de pompage ni chambre d'ionisation plus encombrante, car le volume de mesure (volume capable) est de plusieurs mètres cubes. La méthode proposée par Sabroux *et al.* (2003, 2004a) consiste donc à utiliser un spectromètre alpha à la surface de Mars pour mesurer le radon et ses descendants dans la couche limite atmosphérique, en déduire le taux d'exhalaison, puis le taux d'émanation *via* un modèle de diffusion du radon dans un sol poreux représentatif du sol martien, en prenant en compte son niveau de saturation. A partir de la connaissance de ce taux d'émanation, il serait donc possible d'estimer la teneur en eau porale de manière expérimentale ou bien par modélisation.

Initialement intégré à l'expérience PALOMA de mesure des gaz rares à la surface de Mars, l'instrument NITON (mesure du radon) a été proposé dans le cadre de la mission *Mars Science Laboratory 2009* mais n'a pas été sélectionné (Sabroux *et al.*, 2004b). Grâce à un financement du CNES, la phase A de son développement a néanmoins pu aller à son terme. L'objectif de cette thèse, cofinancée par le CNES, est d'en consolider les bases scientifiques et techniques. Si l'essentiel des problématiques abordées dans ce mémoire concerne avant tout la communauté des planétologues, précisons que le travail réalisé rejoint les préoccupations de l'IRSN sur plusieurs domaines d'étude, au delà du seul développement instrumental : le transfert des radioéléments dans les sols et les milieux poreux, la circulation générale de l'aérosol atmosphérique et la cartographie prédictive de l'exhalaison de radon. Le modèle développé dans le cadre de cette thèse est le premier modèle global intégrant à la fois la production et la diffusion du radon dans le sol et son transport atmosphérique. Sur Terre, les comparaisons entre modèles de circulation générale et

mesures au sol ou mesures aéroportées de radon ne sont que très ponctuelles et sporadiques. Aussi, son éventuelle validation par les mesures de bismuth-214 effectuées par *Mars Odyssey* et par de futures missions au sol ferait de Mars le plus grand "laboratoire" naturel de radon connu, voire même le plus contraint à grande échelle.

Dans le premier chapitre de ce mémoire [**Intérêts scientifiques de la mesure du radon sur Mars et objectifs de la thèse**], nous présenterons les objectifs scientifiques d'un instrument capable de mesurer le radon et nous verrons qu'ils ne se limitent pas à la détection d'eau dans les pores du sol. Ceux-ci s'orientent en réalité autour de plusieurs axes, dont nous présenterons les principales problématiques :

- radon et cycle de l'eau,
- échanges gazeux sol-atmosphère et volcanisme résiduel,
- stabilité et mélange turbulent dans la couche limite atmosphérique, validation des modèles de circulation générale,
- polonium-210 et cycle de la poussière,
- rapport uranium/thorium.

Pour chacune des problématiques soulevées, nous dresserons en parallèle les questions qui ont guidé le travail de thèse et auxquelles nous avons essayé de répondre. Cette première partie résumera donc également les objectifs scientifiques et techniques de la thèse.

Dans un deuxième chapitre [**La recherche de l'eau sur Mars**], nous reviendrons plus en détail sur la première de ces problématiques. Nous ferons un résumé très succinct des connaissances actuelles sur le cycle de l'eau martien et plus particulièrement sur les échanges entre le régolithe et l'atmosphère. Nous présenterons les limites des techniques de mesure actuellement mises en œuvre pour leur caractérisation et verrons donc l'utilité de la nouvelle méthode proposée.

Dans le troisième chapitre [**Modèle de production et de transport du radon dans le sol et l'atmosphère de Mars**], nous détaillerons le modèle de production-transport de radon utilisé dans cette étude et en présenterons les principales hypothèses et limites. Nous décrirons son architecture, constituée de deux blocs couplés : la production et le transport du radon dans le sous-sol d'une part, et son transport atmosphérique d'autre part. Nous décrirons également le modèle simple d'attachement et de dépôt des descendants à vie courte du radon tel qu'il a été implémenté.

Nous développerons ensuite plus longuement, dans le chapitre 4 [**Détermination des paramètres d'entrée du modèle**], la manière par laquelle les paramètres d'entrée du modèle ont été déterminés. Cette partie est divisée en deux sous-parties. La première traite du terme source (teneur en radium et facteur d'émanation) et aborde en détail le mécanisme d'émanation et les paramètres dont il dépend, car c'est ce mécanisme qui est à la base de la méthode radon proposée

pour répondre à la problématique « Radon et cycle de l'eau ». Nous présenterons les mesures d'émanation réalisées à partir d'un simulant de sol martien. Cette première sous-partie inclut également les résultats préliminaires d'une méthode mise au point pour mesurer le coefficient de diffusion du radon dans la glace : de très basses valeurs de ce coefficient auraient pour effet de diminuer le facteur d'émanation apparent. La deuxième sous-partie porte sur la détermination des paramètres de transport du modèle : coefficient de diffusion moléculaire (théorique), coefficient de diffusion apparent (modélisation) et coefficient d'adsorption (expérience et modélisation). La détermination du coefficient de diffusion apparent est basée sur différents modèles de milieux poreux dont le niveau de saturation en eau peut être fixé. A titre de validation, nous comparerons les résultats ainsi obtenus aux mesures disponibles de diffusion du radon ou de la vapeur d'eau.

Dans le cinquième chapitre [**Résultats du modèle**], nous étudierons la sensibilité du taux d'exhalaison, du cycle diurne et saisonnier de radon en fonction des paramètres qui affectent le profil thermique du sol et de l'atmosphère (latitude, albédo, inertie thermique, opacité de l'atmosphère) et nous présenterons les résultats du modèle en fonction des différents scénarios d'émanation et de distribution d'eau envisagés. Nous établirons une cartographie prédictive des zones émettrices de radon, des longueurs de diffusion, taux d'exhalaison et densités des colonnes atmosphériques de radon. Nous verrons que nous pouvons converger vers plusieurs modèles simples et réalistes qui rendent compte, au premier ordre, des différentes données disponibles (mesures d'hydrogène, de bismuth-214 et de polonium-210). Nous étudierons la dispersion du radon autour d'une source ponctuelle. Nous verrons qu'il existe certaines régions où le radon atmosphérique a tendance à s'accumuler, et qui sont donc des régions intéressantes à étudier à partir des données de *Mars Odyssey*.

Dans le sixième chapitre [**Polonium-210 : mise en évidence et estimation du flux de radon**], nous résumerons l'analyse qui a permis de mettre pour la première fois en évidence la présence de polonium-210 sur la poussière martienne à partir des données de l'Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS) d'*Opportunity*. Nous montrerons comment l'on peut en déduire une valeur du flux moyen global de radon qui correspond d'ailleurs bien aux résultats préliminaires des mesures de bismuth-214 réalisées par *Mars Odyssey*. Cette partie nous donnera l'occasion d'approfondir la problématique « Polonium-210 et cycle de la poussière ».

Le dernier chapitre [**La mesure du radon et de ses descendants à la surface de Mars**] porte sur le développement instrumental, et plus particulièrement sur le dimensionnement et la géométrie des détecteurs proposés pour la mesure du radon et de ses descendants à vie courte à la surface de Mars. Cette étude se base sur l'estimation du niveau de bruit de fond vu par des détecteurs alpha à la surface de la planète et sur des calculs de rendement de détection. Elle aboutit à la détermination d'une limite de détection. Nous envisagerons comment il est possible de réduire le bruit de fond et établirons un protocole de mesure qui permettrait d'extraire le signal utile du signal mesuré.

Enfin, nous concluons ce mémoire en apportant des éléments de réponse aux problématiques soulevées dans la première partie. Nous dégagerons quelques perspectives et pistes de travail qui nous semblent assez prometteuses, notamment sur l'analyse des mesures de bismuth-214 réalisées par *Mars Odyssey*.

# Chapitre 1 : Intérêts scientifiques de la mesure du radon sur Mars et objectifs de la thèse

Les objectifs scientifiques du développement d'un instrument capable de mesurer le radon à la surface de la planète Mars ne se limitent pas à la détection d'eau dans les pores du sol. Ils s'orientent en fait selon plusieurs axes, dont nous présentons ici les principales problématiques. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur chacune d'elles dans ce mémoire, et de formuler une synthèse dans la partie finale. Pour chacune des problématiques soulevées dans ce chapitre, nous dressons en parallèle les problématiques qui ont guidé le travail de thèse et auxquelles nous avons essayé de répondre.

## 1.1. Objectifs scientifiques de l'instrument NITON et de la thèse

### 1.1.1. Radon et cycle de l'eau

Dans la première partie de ce mémoire, nous ferons un bref rappel des connaissances actuelles sur le cycle de l'eau martien et plus particulièrement sur les échanges entre les différents réservoirs d'eau. Nous présenterons les limitations des techniques de mesure actuellement mises en œuvre pour leur caractérisation. La "méthode radon" se propose d'aider à résoudre certaines questions encore ouvertes :

- estimer la teneur en eau porale des premiers mètres du sous-sol,
- lever l'ambiguïté existant sur la nature de l'hydrogène mesuré par les spectromètres neutron et gamma de *Mars Odyssey*,
- estimer l'importance des échanges de vapeur d'eau entre le régolithe et l'atmosphère.

Il s'agira donc de montrer comment la présence d'eau porale, qu'elle soit sous forme de glace ou d'eau adsorbée, affecte à la fois le terme source de radon et ses paramètres de transport (coefficient d'adsorption et de diffusion). Sur le plan expérimental, il s'agira de caractériser le comportement du radon dans un milieu poreux à basse température et basse pression. Nous nous baserons sur un modèle de milieu poreux pour déterminer les coefficients de diffusion. Ces paramètres seront intégrés à un modèle de production et de transport du radon dans le sol de Mars,

couplé à un Modèle de Circulation Générale (GCM), dans le but d'estimer le taux d'exhalaison de radon en fonction de la teneur en eau du sol et d'étudier son transport depuis les zones d'émission. Nous serons en mesure de proposer un modèle très réaliste qui rend globalement compte des données disponibles et qui place la planète Mars "entre" la Lune et la Terre en terme d'exhalaison. Des estimations de la longueur de diffusion du radon dans le sol martien permettront de déterminer la profondeur sur laquelle on peut sonder celui-ci.

### 1.1.2. Echanges gazeux sol-atmosphère et volcanisme résiduel

Les échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère peuvent se faire selon deux processus : par diffusion et par advection. Par advection, nous faisons surtout allusion ici à la possibilité d'un dégazage de radon par entraînement de gaz porteurs sur des échelles de longueur bien supérieures à la longueur de diffusion du radon, éventuellement associé à une activité tectonique, à un métamorphisme, un hydrothermalisme ou un volcanisme encore actifs. Plusieurs observations depuis la Terre et par le spectromètre à transformée de Fourier de *Mars Express*, encore assez contestées, ont suggéré la présence de méthane dans l'atmosphère de Mars, de l'ordre de la dizaine de ppbv (Formisano *et al.*, 2004; Krasnopolsky *et al.*, 2004). Les sources possibles de méthane (Atreya *et al.*, 2007) sont de nature hydrogéochimique (serpentinisation), volcanique, biologique, ou exogènes (météores ou comètes). Comme le radon, ce gaz peut être transporté de son lieu de production vers l'atmosphère soit par diffusion (Sollitt et Beegle, 2007), soit porté par du CO<sub>2</sub>. De manière très surprenante, ces observations suggèrent que la répartition de ce gaz n'est pas uniforme dans l'atmosphère martienne, alors qu'étant donné son temps de vie photochimique d'environ 300 ans, les modèles de circulation générale prédisent une répartition uniforme, hormis dans les régions polaires où pendant l'hiver, le méthane est enrichi à cause de la condensation du CO<sub>2</sub>. Si ces observations s'avèrent correctes, cela pourrait impliquer l'existence de zones de dégazage préférentiel encore actives qui seraient donc particulièrement intéressantes à explorer. Malheureusement, dans un tel cas, le principal gaz porteur potentiel est aussi le principal constituant de l'atmosphère martienne, ce qui rend son éventuelle utilisation comme traceur beaucoup plus difficile. Comme sur la Lune, le radon apparaît donc comme le bon candidat pour détecter des zones volcaniques encore actives. Il l'est d'autant plus que sa demi-vie n'est que de 3,82 jours, ce qui implique d'une part qu'il se disperse relativement peu autour de sa zone d'émission, et d'autre part qu'il est la signature d'un événement très récent. Les objectifs de la mesure du radon relatifs à cette problématique sont donc :

- contraindre les paramètres entrant dans les modèles de diffusion des gaz,
- détecter la présence dans l'atmosphère d'une anomalie de radon liée à la présence d'une zone de dégazage, et remonter à sa source,
- à l'inverse, éliminer des régions éventuellement suspectées de dégazage ou tout du moins limiter ou encadrer leur importance.



Le modèle de diffusion proposé intègre plusieurs paramètres clés, en particulier des paramètres structurels ou géométriques (granulométrie, porosité, surface spécifique) et des propriétés radiatives ou thermiques (albedo, inertie thermique), qui contrôlent le transport de n'importe quelle espèce gazeuse (eau ou méthane par exemple). Disposer de longues séries temporelles de la concentration à la surface de Mars d'un gaz du sol tel que le radon, à l'aide par exemple d'un réseau de détecteurs disposés dans des régions aux propriétés bien distinctes, permettrait de contraindre ces paramètres et d'étudier leur influence. Une analyse de sensibilité vis-à-vis de ces paramètres sera réalisée, de manière analytique ou bien à l'aide d'une version 1D du modèle (sol + GCM).

Le modèle développé dans cette étude pourra également fournir des limites supérieures du taux d'exhalaison et de la concentration de radon à la surface lorsque le mode de transport est purement diffusif, et ainsi fournir un critère objectif pour définir ce que pourrait être une anomalie radon associée à du dégazage. Par exemple, on pourrait considérer qu'une concentration en surface dix fois supérieure à la valeur prédite par le modèle de diffusion serait la signature d'un transport par advection au travers d'une faille. Nous mènerons également une simulation simple de dispersion atmosphérique du radon autour d'une source ponctuelle de la taille d'une maille du GCM, ce qui permettra d'estimer la "résolution spatiale" de la méthode radon.

La faisabilité de la problématique "Volcanisme résiduel", qui trouve son origine dans les études sur le radon lunaire, dépend cependant fortement de la résolution spatiale et temporelle des données disponibles. Si celle-ci n'est pas suffisante, il reste peut-être envisageable de détecter une région où le transport des gaz se fait essentiellement au travers d'un réseau de fractures (par opposition à un transport par diffusion plus limité au travers d'une matrice poreuse). Il faut dans tous les cas que le contraste entre l'exhalaison des conduits ou fractures potentielles et l'exhalaison des sols environnants soit important. Le volcan Erebus en Antarctique constitue un analogue terrestre intéressant, vu que l'existence d'un sol gelé aux alentours du volcan conduit à un fort contraste entre l'activité en radon des fumeroles (généralement de 0,5 à 20 Bq.m<sup>-3</sup>) et l'activité de l'air environnant (0,3×10<sup>-2</sup> à 3×10<sup>-2</sup> Bq.m<sup>-3</sup>) (Tazieff et Sabroux, 1983).

La mesure des rapports <sup>218</sup>Po/<sup>222</sup>Rn et <sup>214</sup>Po/<sup>222</sup>Rn (ou facteurs d'équilibre) dans l'atmosphère et sur la surface peut aussi être instructive. D'une part, elle renseigne sur les processus d'attachement et de dépôt des aérosols atmosphériques. Un modèle simple prenant en compte ces phénomènes a été développé (voir chapitre 3), et pourrait être contraint par des mesures. Enfin, les faibles valeurs de ce facteur d'équilibre en milieu naturel sont généralement associées à la présence d'une anomalie locale de <sup>222</sup>Rn. Cette méthode est utilisée sur Terre pour repérer les sources industrielles ou les affleurements uranifères (Zettwoog *et al.*, 1996). La valeur seuil de ce facteur d'équilibre (< 0,2 sur Terre) doit cependant être déterminée pour les conditions martiennes. Un réseau de détecteurs permettrait néanmoins de détecter une anomalie spatiale de ce facteur, et de longues séries de mesures une anomalie temporelle.

### 1.1.3. Stabilité et mélange turbulent dans la couche limite atmosphérique - Validation des modèles de circulation générale

Le radon-222 est sensible à la turbulence de surface, qui affecte les échanges sol-atmosphère, au mélange turbulent dans la couche limite et à la convection, qui assurent son transfert vertical, et aux vents (advection), qui le déplacent à plus grande échelle. Les temps caractéristiques de mélange sont typiquement de l'ordre de la journée, ou moins, et certains mécanismes de transport horizontal ont des temps caractéristiques de seulement quelques jours. Comme le radon-222 est inerte et possède une demi-vie de 3,82 jours (soit une vie moyenne de 5,51 jours), il représente un traceur idéal pour tester les modèles de circulation générale ou la paramétrisation de la turbulence dans la couche limite, comme nous l'avons évoqué dans l'introduction (Jacob et Prather, 1990; Genthon et Armengaud, 1995; Mahowald *et al.*, 1997; Hourdin et Armengaud, 1999). En mesurant les variations temporelles de ce gaz à la surface de Mars, idéalement en plusieurs endroits, on peut donc envisager de :

- **valider la paramétrisation du transport turbulent et convectif et valider la dynamique des modèles de circulation générale martiens.**

A l'aide du GCM, nous verrons que le cycle journalier du radon, gaz inerte, suit la dynamique de la couche limite atmosphérique, avec accumulation près de la surface pendant la nuit et mélange turbulent et convectif dans toute la "troposphère" martienne pendant la journée. Nous verrons aussi l'effet que peut avoir l'opacité de l'atmosphère sur son profil, via son influence sur le profil thermique de l'atmosphère. *A contrario*, la mesure de ces variations permettrait de contraindre le modèle de diffusion turbulente et de convection.

Bien que nous limitant aux émetteurs alpha, nous disposons en réalité de trois observables : le radon et ses deux descendants à vie courte, le polonium-218 et le polonium-214. Ceux-ci ont la propriété de se fixer aux surfaces avec lesquelles ils entrent en contact, que celles-ci soient la surface des aérosols en suspension ou bien la surface du sol. Ils existent donc sous deux formes (fraction libre et fraction attachée), dont la répartition dépend des coefficients de diffusion, de la concentration en aérosols et de leur distribution granulométrique. Les mécanismes de dépôt de ces deux fractions sont différents et dépendent de la taille de l'aérosol support (dépôt sec par diffusion brownienne, interception, impaction et sédimentation) mais font également intervenir les paramètres de stabilité de la couche limite. Il est aussi envisageable que ces isotopes soient rabattus au sol lors de la formation de givre. Nous avons implémenté dans le GCM un modèle très simple d'attachement et de dépôt de ces deux isotopes, qui pourrait également être contraint par des observations.

La validation de la dynamique, c.à.d. du transport à plus grande échelle, reposerait plutôt, elle, sur une comparaison entre données au sol et données orbitales (voir **Rapport uranium/thorium**). Les

GCM devront en effet être capables de reproduire certaines variations du rapport uranium/thorium si celles-ci peuvent être identifiées comme d'origine purement météorologique. L'étude des régions polaires ou des hautes latitudes peut être intéressante de ce point de vue, le signal tellurique de  $^{214}\text{Bi}$  étant fortement atténué par la présence de glace et le signal atmosphérique étant peut-être de ce fait plus facilement isolable. L'atteinte de cet objectif dépend néanmoins de la qualité (sensibilité, résolution spatiale et temporelle) des données  $^{214}\text{Bi}$  de *Mars Odyssey*.

#### 1.1.4. Polonium-210 et cycle de la poussière

De nombreuses questions sont encore ouvertes concernant le cycle de la poussière martienne, qui joue un rôle météorologique et climatique important, modèle les surfaces par érosion éolienne et parfois estompe leurs contrastes. Parmi ces questions, deux posent particulièrement problème aux modélisateurs : l'une porte sur les mécanismes de mise en suspension de la poussière, l'autre sur la répartition et la capacité de ses réservoirs. Concernant ce deuxième point, il est en effet difficile d'expliquer la variabilité du cycle de la poussière observée d'une année sur l'autre, en particulier l'occurrence non régulière des tempêtes globales de poussière. Une hypothèse avancée pour expliquer le fait que de telles tempêtes ne sont pas observées chaque année repose sur l'idée que les réservoirs de poussière ainsi mise en suspension ont une capacité limitée et mettent du temps à se régénérer, par d'autres mécanismes de transport que les tempêtes. Cette hypothèse implique donc qu'un même réservoir de poussière est continuellement remis en suspension. Les objectifs d'une mesure du polonium-210, un descendant à vie longue du radon, seraient donc :

- **d'estimer la capacité du réservoir de poussière participant aux échanges avec l'atmosphère,**
- **de tester l'hypothèse selon laquelle le cycle des tempêtes de poussière est contraint par l'épuisement de ce réservoir dans les régions où celles-ci se déclenchent.**

Tout le radon-222 dégazé finit rapidement par produire du plomb-210 qui est fixé à la poussière en suspension dans l'atmosphère ou déposée sur la surface. Toute la radioactivité correspondant à l'activité de radon dégazé se retrouve donc concentrée sur l'épaisseur de ce réservoir de poussière. Si le système est fermé et homogène, c.à.d. si un même réservoir de poussière est continuellement remis en suspension et accumule cette radioactivité sur une échelle de temps de quelques dizaines d'années (la demi-vie du plomb-210 étant de 22,3 ans), la connaissance du flux global de radon et de la radioactivité en plomb-210 de la poussière (par la mesure du polonium-210, émetteur alpha) permettrait d'estimer l'épaisseur équivalente de ce réservoir. Nous proposerons un modèle simple synthétisant cette idée et discuterons brièvement de la validité de l'hypothèse d'homogénéité. Si la radioactivité en polonium-210 de la poussière est faible comparée à la concentration moyenne de radon dans l'atmosphère, cela suggère que le réservoir de poussière mis en suspension

périodiquement est plus important que ce qui est observé lors des tempêtes de poussière (dans des proportions à étudier plus finement). Au contraire, si l'activité de la poussière intégrée sur l'épaisseur du réservoir mis en suspension pendant les tempêtes est en équilibre avec l'activité moyenne de radon, alors cela va dans le sens d'une remise en suspension d'un réservoir de poussière de capacité limitée, égale à celle déduite des observations lors des tempêtes de poussière. Nous présenterons les premières mesures de polonium-210 sur la poussière martienne obtenues par l'analyse des spectres alpha de l'*Alpha Particle X-ray Spectrometer* (APXS) du rover *Opportunity*, qui ont fourni la preuve indirecte de la présence de radon-222 dans l'atmosphère de Mars et ont permis d'estimer le flux global moyen de radon, par une démarche inverse de celle présentée ci-dessus. Nous verrons que cette estimation est proche des résultats préliminaires obtenus par le *Gamma Ray Spectrometer* (GRS) de *Mars Odyssey* (voir ci-dessous), donnant confiance dans les mesures réalisées. Si, à terme, ces résultats s'avèrent vraiment concordants, alors les mesures de polonium-210 obtenues iraient plutôt dans le sens d'un réservoir de poussière de capacité assez limitée. Nous dégagerons quelques pistes à approfondir sur le sujet.

Notons pour conclure que le traçage radioactif de la poussière, qu'il provienne des descendants du radon ou d'éléments produits par interaction des rayons cosmiques avec l'atmosphère (beryllium-7 par exemple, de période 53,1 jours), constitue probablement le seul moyen de suivre l'histoire des échanges poussière-atmosphère. L'avantage du plomb-210 est qu'il possède une demi-vie relativement longue par rapport à la durée d'une année martienne (22 ans vs. 2 ans).

### 1.1.5. Rapport uranium/thorium

L'uranium et le thorium sont deux éléments qui présentent des degrés voisins d'incompatibilité avec les phases cristallines, de sorte qu'on les retrouve souvent corrélés dans les roches, c.à.d. que leur rapport est généralement constant. Les variations de ce rapport peuvent s'expliquer par des processus ignés mais aussi par des processus de fractionnement en milieu aqueux. La cartographie du rapport U/Th intéresse donc les géochimistes au même titre que celle du rapport potassium/thorium (K/Th) car elle permettrait de contraindre spatialement et temporellement l'importance des interactions eau-roches dans le passé de Mars. Mais le radioélément utilisé pour cartographier l'uranium-238 par le GRS de *Mars Odyssey* est en réalité le bismuth-214, qui est un descendant à vie courte du radon-222, se désintégrant moins d'une heure après la disparition de ce dernier (Figure 0.1). L'hypothèse implicitement faite par l'équipe GRS est donc que  $^{238}\text{U}$  et  $^{214}\text{Bi}$  se retrouvent à l'équilibre séculaire dans le sol, mais cela revient à omettre la mobilité du radon-222 qui peut induire une rupture dans la chaîne de désintégration et qui fait justement l'objet de cette thèse. Les cartes d' "uranium" à paraître seraient donc en réalité beaucoup plus proches de cartes "radon" que de cartes "uranium". Si le radon reste confiné dans le sol, ces deux cartes sont effectivement identiques, mais si le radon diffuse depuis le sous-sol jusque dans l'atmosphère, les données "uranium" sont en réalité la superposition de deux types de cartes : la carte du radon

atmosphérique superposée à celle du radon resté piégé dans le sol. Aussi, l'analyse des cartes du rapport U/Th est-elle entachée d'erreurs systématiques sans la connaissance des densités colonne de radon dans l'atmosphère. Une mesure au sol et en plusieurs points de l'exhalaison de radon permettrait de soustraire la contribution atmosphérique du signal  $^{214}\text{Bi}$  et donc de contraindre le rapport U/Th. Un des objectifs de la mesure du radon, et peut-être d'ailleurs le plus important, est donc le suivant :

- **établir une comparaison entre mesures sol et mesures orbitales de bismuth-214 pour dissocier le signal venant de l'atmosphère du signal venant du sous-sol.**

On conçoit aisément que la portée de cet objectif est en réalité beaucoup plus grande que la simple détermination du rapport U/Th. En effet, les mesures de bismuth-214 réalisées par *Mars Odyssey* offriront éventuellement une importante contrainte sur le modèle d'exhalaison de radon, et donc sur tous les paramètres pris en compte dans ce modèle. En particulier, elles fourniront le moyen de contraindre la teneur en eau porale du sol et la nature de l'hydrogène observé, par la comparaison des cartes d'hydrogène et des cartes d'exhalaison obtenues dans le cadre de cette thèse. Nous verrons que la "résolution spatiale" de la méthode radon est assez bonne, en tout cas inférieure à celle des mesures de  $^{214}\text{Bi}$ , c.à.d. que le radon se dissipe relativement peu dans l'atmosphère depuis son point d'émission. Cela suggère que les cartes de  $^{214}\text{Bi}$  pourront être utilisées pour localiser des zones de dégazage ou écarter certaines hypothèses concernant le dégazage de méthane. Elles fourniront aussi une contrainte au Modèle de Circulation Générale, qui devra être capable de rendre compte de la répartition des principales zones d'accumulation du radon, si la localisation de celles-ci est peu sensible à la cartographie prédictive des flux. Finalement, ce sont presque tous les objectifs mentionnés ci-dessus qui pourront être étudiés de manière approfondie lorsque les cartes de  $^{214}\text{Bi}$  seront disponibles. La comparaison sera néanmoins limitée par la très faible résolution de ces cartes (~1000 km) et probablement par leur manque de résolution temporelle. Le problème que nous essaierons de résoudre dans ce mémoire est de savoir quelle est la meilleure façon de faire ressortir la contribution du signal  $^{214}\text{Bi}$  atmosphérique du signal total observé (sol + atmosphère). Nous verrons que nous devons avoir recours à l'hypothèse d'un rapport U/Th constant et nous supposerons qu'au premier ordre, le rapport U/Th et ses variations s'expliquent par la présence de radon dans l'atmosphère. Si les variations du rapport U/Th dans le sol sont en réalité importantes, on voit donc que le problème est en partie insoluble, à moins de pouvoir identifier dans la morphologie des raies gamma la signature d'une contribution atmosphérique. Nous proposerons quelques pistes à ce sujet en fin de mémoire.

Malheureusement, l'équipe GRS n'a pas encore mis à disposition de la communauté scientifique les cartes "uranium" qu'ils viennent de dresser. Nous n'avons disposé que de quelques données, et ce en fin de thèse seulement, qui ont permis d'orienter les dernières simulations et permis de converger vers plusieurs scénarios réalistes et satisfaisants, à échelle globale, de l'exhalaison de radon. La discussion ci-dessus montre que la comparaison mériterait d'être étudiée plus en détail. Si cette

comparaison est potentiellement riche de résultats, la présence de détecteurs de radon à la surface de Mars permettrait leur validation. Nous sommes reconnaissants envers William Boynton, *Principal Investigator* de l'instrument GRS, qui nous a autorisés à inclure dans ce mémoire la carte préliminaire d'"uranium" et du rapport uranium/thorium.

Enfin, nous ne ferons qu'évoquer la possibilité de mesurer également le radon-220, le polonium-216 et le bismuth-212 grâce à NITON, pour en déduire le taux d'exhalaison du thoron, l'isotope du radon issu du thorium-232. Ayant une demi-vie beaucoup plus courte que le radon-222 (56 secondes), il est caractérisé par une longueur de diffusion beaucoup plus petite, mais son activité spécifique est telle qu'il peut être mesuré au-dessus de la surface même si son taux d'exhalaison (en atome.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) est faible. Le rapport des flux radon/thoron étant proportionnel au rapport des taux d'émanation des deux isotopes, cette mesure permettrait d'évaluer les variations de facteur d'émanation sur des échelles de profondeur différentes (~1 m et ~1 cm), et de voir par exemple l'effet des variations d'hydratation diurnes (qui affectent les tous premiers centimètres de la surface) sur le facteur d'émanation du thoron. La mesure du thoron devrait donc permettre de sonder la dynamique d'adsorption/désorption du radon et de la vapeur d'eau sur une échelle de longueur intermédiaire entre les mesures GRS et OMEGA, qui potentiellement affecte le cycle diurne de la vapeur d'eau atmosphérique (le radon, lui, étant davantage sensible à la présence d'eau sur une échelle de 1 m). De plus, la mesure du thoron permettrait de vérifier que son taux d'exhalaison est faible (ou plus précisément que sa longueur de diffusion est faible par rapport à la longueur d'atténuation des gamma), et donc que la teneur en thorium-232, déduite de la mesure gamma du thallium-208 par le GRS, n'est pas surestimée comme l'est celle de l'uranium-238. L'analyse détaillée des différentes raies gamma du <sup>208</sup>Tl et de l'<sup>228</sup>Ac mesurées par le GRS de *Mars Odyssey* (analyse des variations en fonction de l'énergie et des variations temporelles) permettra peut-être de poser les premiers jalons de l'étude du thoron martien.

## 1.2. Objectifs techniques de la thèse

Un projet déjà bien élaboré d'instrument a été proposé dans le cadre de la mission MSL 2009 en collaboration avec Albedo Technologies, et avec le soutien financier du CNES (développement de phase A). Sur le plan technique, les objectifs de cette thèse portent essentiellement sur le dimensionnement et la géométrie des détecteurs. Nous pouvons les résumer ainsi :

- estimer l'importance du bruit de fond vu par un détecteur alpha à la surface de Mars. Ceci a été rendu possible par l'analyse des spectres alpha de l'APXS d'*Opportunity*,
- déterminer le rendement de détection de l'instrument, expérimentalement et par la modélisation,
- en déduire sa limite de détection en fonction de la surface de détection et du temps d'intégration,

- estimer le flux et la concentration de radon et de ses descendants au niveau de la surface, pour en déduire la surface de détecteurs nécessaire, leur géométrie et simuler la réponse de l'instrument.





# Chapitre 2 : La recherche de l'eau sur Mars

L'exploration de la planète Mars suit une stratégie basée sur plusieurs priorités scientifiques. Celles-ci s'orientent autour de quatre axes de recherche transversaux :

1. déterminer si la vie est apparue sur Mars,
2. comprendre les processus qui contrôlent le climat martien et comprendre son évolution,
3. déterminer l'évolution de la surface et de l'intérieur de Mars,
4. préparer l'exploration humaine de Mars.

L'eau étant probablement indispensable à l'émergence et au maintien de la vie, et son histoire étant intimement liée à l'évolution de Mars, cela en fait un sujet de recherche essentiel. Des observations de plus en plus nombreuses suggèrent en effet que l'eau liquide était présente à la surface de Mars dans un passé reculé. Qu'elle l'ait été de manière continue, accompagnée d'un cycle d'évaporation-précipitation comme sur Terre, ou bien de manière sporadique, hors équilibre thermodynamique, est encore sujet à débat. Toujours est-il qu'elle a considérablement façonné la surface de la planète. A-t-elle permis à la vie de se développer ? Qu'est-elle devenue ? S'est-elle échappée de l'atmosphère ou bien a-t-elle percolé vers des aquifères souterrains ? Comprendre le devenir de l'eau permettrait de comprendre le bouleversement climatique qu'a vraisemblablement subi Mars. Afin de répondre à ces quatre grandes problématiques, et en particulier de déterminer l'habitabilité passée et présente de Mars, il est donc essentiel de déterminer la distribution actuelle des réservoirs d'eau et leur importance, de caractériser son cycle, de comprendre son impact sur la géologie et de modéliser les processus qui déplacent ou ont déplacé l'eau d'un réservoir à un autre. Les missions américaines de ces dernières années se sont donc inscrites dans la stratégie *Follow the water* de la NASA, y compris la mission *Phoenix* qui atterrira en mai prochain (2008).

Les techniques mises en œuvre pour répondre à ces questions portent soit sur la présence d'eau dans le passé de Mars, soit sur sa distribution actuelle. Celles qui retracent le rôle passé de l'eau sont basées sur l'étude de la morphologie des terrains, des processus d'érosion, de la minéralogie ou de la composition chimique des roches. Celles qui s'intéressent à la localisation des réservoirs d'eau et au rôle actuel de l'eau sur le climat s'attachent plutôt à rechercher les effets récents de l'eau sur la morphologie ou bien la signature directe des molécules d'eau. La « méthode radon » proposée fait partie de cette dernière catégorie. Nous verrons en effet que l'émanation de radon puis son transport ne sont sensibles qu'à la présence d'eau dans les pores du régolithe, qu'elle soit sous forme de glace ou d'eau adsorbée, et non pas à la présence d'eau structurale. Cette assertion est néanmoins à nuancer car la probabilité d'émanation (qui est rendue effective par la présence

d'eau) dépend, elle, du degré d'altération des surfaces et de la distribution du radium dans les particules solides, et par conséquent de l'action de l'eau dans le passé géologique de la surface. La diffusion du radon étant bloquée par la glace lorsque celle-ci obstrue les pores du régolithe et l'adsorption devenant plus importante à basse température, la méthode proposée n'est *a priori* adaptée qu'à la détection d'eau aux basses et moyennes latitudes.

La teneur en eau de l'atmosphère martienne a été estimée par des observations depuis la Terre à partir des années 1960. Mais les premières observations détaillées sur le cycle global de l'eau martienne, de son transfert entre l'atmosphère et les différents réservoirs d'eau au fil des saisons, a véritablement commencé avec les missions *Viking*, en particulier à l'aide de l'instrument MAWD (*Mars Atmospheric Water Detector*). Depuis, l'abondance en vapeur d'eau de l'atmosphère a été mesurée par le spectromètre d'émission thermique (TES) de *Mars Global Surveyor*. La densité colonne de vapeur d'eau dans l'atmosphère martienne est typiquement de 10 à 20  $\mu\text{m}$  précipitables, avec des variations beaucoup plus fortes dans les régions polaires septentrionales, bien que la moyenne annuelle soit assez uniforme entre les hautes et les basses latitudes nord (Smith, 2006). L'humidité de l'atmosphère est, avant tout, contrôlée par les échanges avec les calottes polaires, essentiellement composées de glace d'eau, et les autres réservoirs d'eau présents sur la surface ou dans le sol (givre, glace, eau adsorbée ou absorbée) répondent avec des dynamiques plus ou moins rapides aux variations de celle-ci. La question de l'importance des échanges avec le régolithe, qui possède une capacité d'adsorption même à basse latitude (la quantité adsorbée dépendant de la température mais aussi de la pression partielle de vapeur d'eau), n'est pas encore tranchée, des observations contradictoires indiquant l'existence ou l'absence de variations diurnes de la densité colonne d'eau (voir Zent *et al.*, 2001, pour une revue à ce sujet). Les modèles d'échange régolithe-atmosphère (Zent *et al.*, 1993) prédisent une faible contribution de l'eau adsorbée sur le cycle diurne de la vapeur d'eau ( $\sim 0,75$  pr.- $\mu\text{m}$ ), mais ces résultats dépendent de la capacité d'adsorption du sol, et notamment de la présence d'argile ou de zéolites, dont les isothermes d'adsorption indiquent de larges variations de la quantité adsorbée pour la gamme de températures rencontrées à la surface de Mars pendant le cycle diurne (Jänchen *et al.*, 2006). Mais la cinétique d'adsorption-désorption de ces matériaux est lente, de sorte qu'il est peu probable qu'ils répondent aux variations diurnes de température (Zent *et al.*, 2001; Jouglet *et al.*, 2007). Il semble en revanche que l'hydratation de la surface réponde aux variations saisonnières de température (Jouglet *et al.*, 2007). Elle pourrait en partie expliquer pourquoi TES a observé une augmentation de la densité de colonne d'eau entre 40°N et 60°N au début du printemps, avant la sublimation de la calotte polaire nord (Smith, 2006; Jouglet *et al.*, 2007). Nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

La présence de glace dans le sol de Mars a été envisagée depuis longtemps à partir de considérations de température de surface et d'humidité atmosphérique (Leighton et Murray, 1966) et d'observations morphologiques (*lobate debris apron, terrain softening, polygonal fractures, patterned ground, thermokarst, etc.*). Mais la première confirmation a été apportée par l'ensemble d'instruments constituant le GRS de *Mars Odyssey* (un spectromètre gamma et deux spectromètres

neutron), qui ont détecté d'importantes quantités d'hydrogène dans le premier mètre de la surface aux hautes latitudes nord et sud ( $>60^\circ$ ), mais aussi des quantités non négligeables (entre 2 et 10 wt%) aux basses et moyennes latitudes (Boynton *et al.*, 2002; Feldman *et al.*, 2002; Mitrofanov *et al.*, 2002; Feldman, 2004) (figure 2.1). Ces mesures soulèvent plusieurs questions : quelle est la nature de l'eau à laquelle l'hydrogène est éventuellement associé ? quelle est son origine ? quelle est sa stabilité ?

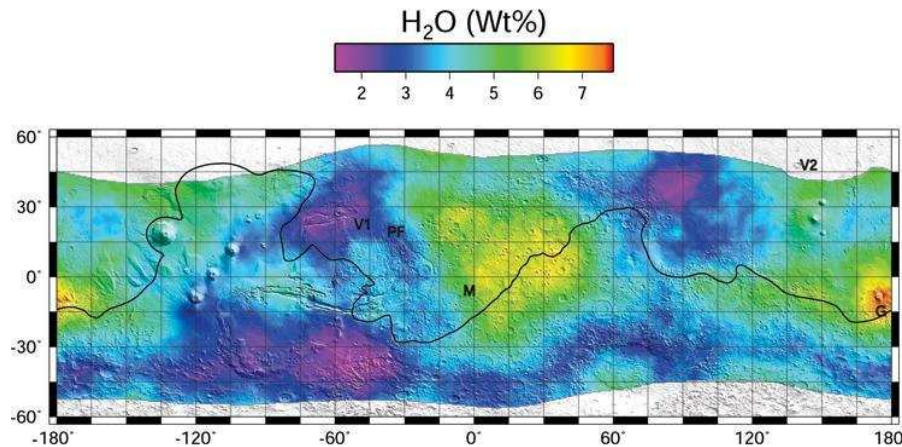


Figure 2.1 : Carte de la teneur en WEH (Water Equivalent Hydrogen) de la surface martienne mesurée par le spectromètre gamma de Mars Odyssey (à partir de la raie de capture neutronique de l'hydrogène), en % massique (source : <http://grs.lpl.arizona.edu/specials/Maps/>; Data release January 2008).

Avant cela, plusieurs hypothèses avaient été avancées pour expliquer la possible présence de glace dans le sous-sol, parmi lesquelles on peut citer :

- un transport aquifère liée à une fonte subglaciaire (Clifford, 1987),
- le résidu d'un océan gelé dont les eaux auraient percolé vers des aquifères souterrains (Parker *et al.*, 1993; Head *et al.*, 1999),
- un dépôt par diffusion depuis l'atmosphère (Leighton et Murray, 1966; Mellon et Jakosky, 1995),
- le reste d'une vaste calotte glaciaire qui, après une phase de croissance, s'est sublimée et s'est retirée dans le sous-sol (Kargel *et al.*, 1995; Fishbaugh et Head, 2001; Head *et al.*, 2003; Forget *et al.*, 2006).

Aux hautes latitudes, la fraction massique de l'eau équivalente à l'hydrogène mesuré peut atteindre 70% en masse. Ceci indique qu'il s'agit de glace, et plutôt d'un mélange de glace et de poussières (glace "sale") qu'un milieu poreux saturé en glace, car les quantités sont bien supérieures à ce que les pores peuvent contenir. Ceci suggère un mécanisme de dépôt par condensation atmosphérique plutôt qu'une accumulation par diffusion de vapeur d'eau dans le sol, même s'il est vrai que des variations de température peuvent aussi conduire à la formation de lentilles de glace. Mais dans ce cas, quel régime climatique a pu permettre un tel dépôt ?

Bien que l'obliquité de Mars soit aujourd'hui similaire à celle de la Terre (respectivement, de 25,19° et 23,45°), elle a connu des variations beaucoup plus grandes par le passé, à cause de l'absence de satellite stabilisateur, et ces variations ont donc entraîné d'importants cycles glaciaires qui ont redistribué la glace polaire au cours du temps. Pendant les derniers 10<sup>5</sup> ans, l'obliquité de Mars a oscillé entre 22° et 28°, et de 15° à 35° pendant les 4 derniers millions d'années, avec une période caractéristique de 120 000 ans. Au-delà, et jusqu'à 10 millions d'années au moins, l'obliquité a oscillé entre des valeurs bien plus grandes, de 30° à 45° (Laskar *et al.*, 2004). Des simulations climatiques ont montré qu'une excursion prolongée de l'obliquité de la planète à de telles valeurs transportait tout le réservoir de glace vers les régions équatoriales (Levrard *et al.*, 2004) et autour du bassin d'Hellas, formant des glaciers à des endroits bien spécifiques qui ont marqué la morphologie des terrains et que les modèles climatiques parviennent à reproduire précisément (Forget *et al.*, 2006). Lorsque l'obliquité est redevenue proche de sa valeur actuelle, vers 4 millions d'années, la glace a d'abord migré vers les moyennes et hautes latitudes, avant de retrouver sa position d'équilibre actuelle (équilibre en surface), c.à.d. à proximité des pôles. Mais une fine couche de poussière a pu préserver de la glace dans le sol aux hautes latitudes, là où elle est aujourd'hui observée par *Mars Odyssey*. Ces simulations vont également dans le sens d'un dépôt par condensation atmosphérique plutôt que par un échange diffusif. La distribution des réservoirs d'eau, et en particulier de la glace dans les premiers mètres sous la surface, est donc très sensible aux changements climatiques. D'où il résulte qu'établir leur localisation actuelle permettrait de mieux comprendre et contraindre l'évolution du climat de la planète, ainsi que sa morphologie, celle-ci étant de toute évidence façonnée, en de nombreux endroits, par la présence actuelle ou passée de glace.

Les deux paramètres importants contrôlant la stabilité de la glace sont la température et l'humidité de l'atmosphère. Dans le sol très mauvais conducteur de la chaleur, la glace, en fonction de sa profondeur, est protégée des variations diurnes ou saisonnières de température, ce qui repousse les limites de sa stabilité. Tous les modèles d'échanges de vapeur d'eau entre le régolithe et l'atmosphère montrent d'ailleurs une très bonne concordance entre les mesures d'hydrogène à haute latitude et les conditions de stabilité de la glace, ce qui suggère que ces réservoirs sont à présent en équilibre diffusif avec l'atmosphère, c.à.d. pour les conditions actuelles d'humidité. A ces latitudes, les variations longitudinales s'expliquent bien par des différences de propriétés thermiques du sol (en particulier d'inertie thermique).

En revanche, les quantités d'hydrogène mesurées aux moyennes et basses latitudes sont beaucoup plus difficiles à interpréter, tant leur distribution est hétérogène, variant de 2 à 10% en masse d'eau équivalente (WEH). A ces latitudes, l'eau peut être présente sous plusieurs formes :

- sous forme de glace hors équilibre thermodynamique, recouverte par une couche de poussière suffisamment peu perméable pour ralentir sa sublimation ; des traces de « lac gelé », éventuellement préservé sous une couche de poussière ont ainsi été détectées

dans des régions équatoriales, vers Elysium Planitia (Murray *et al.*, 2005; Kossacki *et al.*, 2006) ;

- sous forme de glace en équilibre avec l'atmosphère sur des pentes orientées vers les pôles, et ce jusqu'à des latitudes de 25° dans les deux hémisphères d'après le modèle de Aharonson et Schorghofer (2006) ;
- sous forme de givre qui diffuse dans le sol sur plusieurs dizaines de centimètres et qui condense sur les surfaces, mais qui n'est stable que de manière saisonnière. Son existence dépend non seulement du profil thermique du sol, de l'humidité relative moyenne, mais aussi de l'enthalpie d'adsorption : pour que de la glace puisse se former au détriment de l'eau adsorbée, il faut que l'enthalpie d'adsorption soit faible par rapport à l'enthalpie de sublimation. Dans ce cas, Aharonson et Schorghofer (2006) montrent que de la glace saisonnière peut se former dans le sol jusqu'à des latitudes de 30° ;
- sous forme d'eau physisorbée (voir plus bas) ;
- sous forme d'eau chimisorbée, c.à.d. liée chimiquement : l'eau fait dans ce cas partie de la structure cristalline des minéraux (par exemple dans des oxydes de fer hydratés ou autres hydroxydes), et ne peut être extraite qu'à haute température, suivant des processus irréversibles qui détruisent cette structure (Jouglet *et al.*, 2007) ;

Nous n'avons pas évoqué la présence d'eau liquide, car elle est instable en surface, mais des observations récentes de *gullies* (ravines ou rigoles) ont aiguisé la curiosité de la communauté scientifique en mettant en évidence l'existence actuelle d'écoulements fluides, non encore identifiés, le long de certaines pentes, impliquant peut-être de l'eau liquide ou la présence de résurgences.

L'eau physisorbée peut être divisée en plusieurs catégories, selon l'énergie nécessaire à rompre les liaisons qu'elle forme avec son environnement, comme le résumant Jouglet *et al.* (2007) et Richard *et al.* (2006). Les enthalpies d'adsorption les plus faibles correspondent aux molécules d'eau adsorbées sur les surfaces externes des minéraux par les forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogène, suivant la structure minéral-eau-atmosphère, l'énergie augmentant graduellement à mesure que le nombre de couches adsorbées diminue (Möhlmann, 2004). Ce sont les molécules qui répondent le plus rapidement aux changements de température et de pression partielle de vapeur d'eau. Une deuxième catégorie correspond aux molécules adsorbées dans la microporosité du matériau (structure minéral-eau-minéral) : dans de tels sites, la présence d'un plus grand nombre d'atomes ou de groupes fonctionnels à proximité de la molécule adsorbée augmente la force d'interaction avec la surface, ce qui fait qu'il faut des énergies thermiques plus élevées pour que l'eau puisse se libérer. Enfin, pour chacune de ces catégories, l'enthalpie d'adsorption augmente généralement au fur et à mesure que la première couche d'eau adsorbée se forme (de Boer, 1968). Nous reviendrons sur ces concepts dans la partie traitant de l'adsorption du radon. La troisième

catégorie d'eau adsorbée correspond à l'eau incorporée dans l'espace interfoliaire des argiles ou les mésopores des zéolites, plus dure à évacuer.

Les mesures réalisées par Jänchen *et al.* (2006) montrent que même pour des conditions martiennes d'humidité relative, argiles, zéolites et sulfates peuvent contenir de grandes quantités d'eau, typiquement de 10 à 20%, qu'ils échangent avec l'atmosphère. Au contraire, pour des palagonites, Zent et Quinn (1995, 1997) mesurent de faibles quantités d'eau adsorbée (<0,5%). L'enthalpie différentielle d'adsorption qu'ils mesurent, de 10,4 à 22,4 kJ.mol<sup>-1</sup>, est cependant étonnamment basse par rapport aux valeurs obtenues pour d'autres types de matériaux, et bien plus basse que l'enthalpie de sublimation de l'eau (51 kJ.mol<sup>-1</sup>), ce qui signifie que la formation de glace est privilégiée par rapport à l'adsorption dès que la température du sol devient propice à la condensation (Schorghofer et Aharonson, 2005a).

La difficulté à expliquer les mesures d'hydrogène à basses et moyennes latitudes vient du fait qu'aucune corrélation très nette n'apparaît entre les teneurs en eau déduites et les cartes des principales propriétés physiques susceptibles de contrôler le niveau d'hydratation du sol (*e.g.*, pic annuel d'humidité, température moyenne annuelle, inertie thermique, albédo, *etc.*), ce qui suggère à Jakosky *et al.* (2005) que le système est probablement hors équilibre. Ils proposent donc l'existence de glace hors équilibre thermodynamique qui a pu se déposer à de basses latitudes dans un passé assez récent (peut-être même il y a quelques centaines ou milliers d'années). Pour cela, la glace d'eau actuellement présente sous la calotte permanente de CO<sub>2</sub> du pôle sud a pu être exposée directement à l'atmosphère, comme cela se produit au pôle nord, augmentant ainsi considérablement l'humidité de l'atmosphère pendant la période d'été austral, ce qui favorise la formation de glace.

Fialips *et al.* (2005) ont également essayé de voir si la distribution d'hydrogène aux basses et moyennes latitudes pouvait s'expliquer par la présence (exclusive) de zéolites, d'argiles ou de sulfates en équilibre avec les conditions de température et de pression partielle de vapeur d'eau de l'atmosphère. Ils en ont déduit que les quantités nécessaires de zéolites ou d'argile étaient irréalistes, alors que 2 à 11% de sulfate de magnésium (masse anhydre) pouvaient rendre compte des teneurs en eau observées, mais pas avec la bonne répartition spatiale. Ils en ont déduit qu'il fallait nécessairement une distribution très hétérogène d'un mélange de plusieurs minéraux hydratés pour rendre compte des données GRS, reflétant donc la diversité géologique de la surface martienne.

Feldman *et al.* (2005), même s'ils n'ont pu identifier le mécanisme responsable de l'emplacement de telles quantités d'eau aux basses et moyennes latitudes, ont néanmoins apporté une explication possible à la distribution longitudinale particulière de la WEH (nombre d'onde de 2, avec deux maxima dans les régions d'Arabia et de Tharsis), impliquant un effet couplé des faibles inerties thermiques et de la topographie sur la dynamique atmosphérique, qui induit dans ces deux régions

de basses températures de surface la nuit et des précipitations de glace importantes. Cette eau peut ensuite être maintenue dans le sol par la présence de minéraux hydratés. Ils excluent la possibilité de glace car ils n'observent pas de corrélation avec l'albédo.

On voit, au travers de ces quelques exemples, que de nombreuses questions restent ouvertes, même si l'instrument OMEGA de *Mars Express* a récemment apporté de nouvelles contraintes sur la nature et l'amplitude des échanges régolithe-atmosphère, en observant la bande à 3  $\mu\text{m}$  des spectres de réflectance. Ainsi, Jouglet *et al.* (2007) observent une anti-corrélation entre degré d'hydratation de la surface et son élévation, reflétant la diminution de la pression partielle de vapeur d'eau avec l'altitude, et une variation saisonnière et latitudinale de l'hydratation, qui est la conséquence de la présence prolongée de givre pendant la saison hivernale. Ils observent également une diminution globale de l'hydratation entre 40°N et 60°N au cours du printemps. Ces variations temporelles et cette uniformité géographique font penser aux auteurs qu'il s'agit probablement d'eau adsorbée sur les surfaces, puisque d'une part elle est facilement échangeable, mais aussi parce que c'est elle qui dépend le moins de la minéralogie et donc des variations géographiques. Milliken *et al.* (2007) montrent également, à l'aide de ces données, que les régions équatoriales ont des teneurs en eau similaires, de l'ordre de 2 à 5 wt% (soit 2 à 3 fois plus que la valeur mesurée par les missions *Viking*), indépendamment de l'albédo, et que le niveau d'hydratation augmente avec la latitude au-delà de 50°N, en conformité avec les données GRS. Mais ils obtiennent à ces latitudes des teneurs en eau de 5 à 15 wt% seulement, c.à.d. cinq fois moins que les valeurs GRS. Deux autres régions présentent des différences importantes avec les mesures GRS : d'après les données OMEGA, la région d'Acidalia Planitia possède 5 à 7 wt% d'eau (valeurs supérieures aux régions voisines) alors que les valeurs GRS sont de l'ordre de 2 à 5 wt% (valeurs inférieures aux régions voisines). La deuxième région est la région d'Arabia Terra, riche en poussière, où la teneur en WEH est enrichie et proche de 10% d'après le GRS, alors qu'elle apparaît uniforme par rapport aux régions voisines pour OMEGA.

Ces différences soulignent une deuxième source de difficultés pour comprendre la nature et l'origine des réservoirs d'eau, à savoir les différences de performances des instruments utilisés pour mesurer l'eau. Les données sont certes complémentaires, mais elles rendent parfois les comparaisons directes difficiles. Ainsi, les spectromètres neutrons et gamma sondent le premier mètre du sous-sol, alors que le spectromètre OMEGA n'est sensible qu'aux premières dizaines de microns sous la surface, et est donc particulièrement influencé par la présence d'une couverture poussiéreuse qui peut masquer la présence de minéraux hydratés. D'autre part, le GRS a une résolution spatiale de plusieurs centaines de kilomètres (typiquement 300 à 600 km), et est donc insensible aux hétérogénéités locales, alors que la résolution d'OMEGA est de quelques centaines de mètres à quelques kilomètres. De plus, les données gamma et neutron ne sont sensibles qu'à l'hydrogène, et pas directement à l'eau. Les données OMEGA, elles, dépendent de la taille effective des grains (Milliken *et al.*, 2007). Les autres techniques actuellement mises en œuvre pour analyser l'eau du sous-sol ont également leurs limites. Ainsi, Bandfield (2007) a montré qu'il était possible

de cartographier la profondeur de la glace avec une très bonne résolution en étudiant la réponse thermique saisonnière de la surface martienne, à l'aide du spectromètre d'émission thermique THEMIS, et ceci en tirant profit de l'augmentation de l'inertie thermique d'un sol riche en glace. Mais cette méthode ne s'applique qu'aux hautes latitudes où les contrastes de température saisonniers sont importants, et ne concerne que la glace. Enfin, les radars (MARSIS, SHARAD) sont surtout sensibles à la présence d'eau liquide et à des discontinuités nettes dans le sous-sol, par exemple à la présence de lentilles de glace. De plus, ils s'intéressent à des profondeurs plus grandes : MARSIS sonde les premiers kilomètres sous la surface avec une résolution verticale d'environ cent mètres, et SHARAD s'intéresse au premier kilomètre avec une résolution verticale d'environ 15 mètres.

Ce bref aperçu illustre la difficulté d'obtenir une image globale cohérente de l'interaction entre les différents réservoirs d'eau détectés, et leur nature même reste encore énigmatique. La "méthode radon", en fournissant une observable de plus, pourrait aider à améliorer notre compréhension des échanges de vapeur d'eau entre le sol et l'atmosphère. La première question à laquelle il nous faut répondre est : à quel type d'eau le radon est-il sensible ? Comme l'indique Tanner (1964), l'émanation de radon est sensible à toute forme d'eau qui permet de stopper l'atome de recul dans un espace à partir duquel il pourra facilement diffuser jusqu'à l'air libre des pores. Il est donc sensible à l'eau porale, à l'eau capillaire, mais aussi à l'eau adsorbée dans les mésopores du matériau. Nous n'avons étudié que l'émanation de palagonites dans le cadre de cette thèse, mais Tanner (1964) cite l'exemple d'une expérience réalisée à 293 K sur la chabazite (alumino-silicate de calcium hydraté), un zéolite naturel, montrant une diminution du facteur d'émanation de 63% à 1% lorsque la teneur en eau passe de 7,3 à 0 molécule par formule chimique. Dans le même temps, l'adsorption du radon augmente d'un facteur 73 (c'est là un deuxième effet de l'eau sur la mobilité du radon). Pellegrini (1999) a, quant à elle, mesuré la dépendance du facteur d'émanation de la kaolinite, une argile à structure cristalline, en fonction de l'humidité et trouvé un facteur d'émanation « à sec » de 7% et un facteur d'émanation « humide » de 33%, soit une augmentation d'un facteur ~5 (voire plus, car le niveau d'hydratation résiduelle « à sec » n'est pas bien connu). Nous n'avons pas connaissance de données relatives au facteur d'émanation des sulfates, qui font partie des minéraux hydratés présents à la surface de Mars. Donc, en l'absence de mesures expérimentales, il est difficile de se prononcer sur l'effet du degré d'hydratation de ces minéraux sur le pouvoir émanateur, mais les deux exemples précédents montrent que le radon est non seulement sensible à l'eau porale et à l'eau capillaire, mais aussi au niveau d'hydratation des surfaces. Fanale et Cannon (1979) ont cependant montré qu'aux hautes latitudes, le CO<sub>2</sub> pouvait s'adsorber efficacement dans les argiles à la place de l'eau. On ne peut donc exclure un effet important du CO<sub>2</sub> sur l'émanation dans ces régions, mais la température y est telle que le radon a de toute manière peu de chances de parvenir à la surface. A plus faible latitude, vu les températures, le sol ne peut contenir autant de CO<sub>2</sub> que ce qui est observé par les données neutrons pour l'eau. Comme nous le verrons au chapitre 4, la présence d'une mésoporosité et la présence d'une distribution du radium en surface des grains augmentent significativement la probabilité



d'émanation. Par conséquent, la mobilité du radon est aussi très sensible au niveau d'altération de la surface des minéraux.

Le radon constitue donc une nouvelle « sonde » du sous-sol. Nous verrons qu'il permet de sonder celui-ci sur une profondeur de quelques dizaines de centimètres à quelques mètres, fonction de la granulométrie du sol, de l'humidité et de la température. Les résultats sont donc comparables aux résultats des mesures neutrons. L'avantage de mesurer un gaz du sol est que son transport est sensible à certains paramètres communs à la vapeur d'eau (porosité, tortuosité, température, *etc.*) : analyser l'efficacité de son transfert dans les sols permettrait donc de contraindre celui de la vapeur d'eau. On peut donc s'attendre à observer des variations saisonnières corrélées avec celles de la vapeur d'eau. La « résolution spatiale » de la méthode dépend de la carte des vents, mais est de l'ordre de la centaine de kilomètres.



# Chapitre 3 : Modèle de production et de transport du radon dans le sol et l'atmosphère de Mars

Dans cette partie, nous présentons le modèle de production et de transport du radon qui a été implémenté dans le Modèle de Circulation Générale de Mars (LMDZ-Mars) du Laboratoire de Météorologie Dynamique, ainsi que les hypothèses faites. A notre connaissance, il n'existe pas encore pour la Terre de modèle global qui prenne à la fois en compte le transport du radon dans le sol et son couplage à un modèle de circulation générale. Les modèles de circulation générale intégrant le radon prescrivent généralement un flux constant à la surface, qui varie selon le type de surface, divisé en trois catégories : les terres continentales non gelées, les surfaces couvertes de glace ou permafrosts et les océans (Jacob *et al.*, 1997; Chevillard *et al.*, 2002; Josse *et al.*, 2004). Des cartes globales de flux de radon, pixélisées, sont disponibles<sup>2</sup>, mais des valeurs moyennes sont généralement prises pour chacune de ces catégories,  $\sim 1$  atome.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> pour les sols non gelés et 0 pour les deux autres catégories. Les modèles plus raffinés intègrent un réservoir dans le sol, d'épaisseur ajustable, où le radon est produit à un taux constant, ceci de manière à pouvoir calculer les flux à partir des conditions de stabilité dans la couche limite atmosphérique (Genthon et Armengaud, 1995). Parfois, la température de surface est prise comme critère départageant zones sources et zones non-sources : dans ce cas, les échanges sol-atmosphère sont bloqués ou réduits d'un facteur constant lorsque la température de surface est inférieure à 0°C (Jacob et Prather, 1990; Genthon et Armengaud, 1995; Josse *et al.*, 2004). Il est difficile d'intégrer des modèles plus réalistes de sol tant la variabilité des paramètres contrôlant le taux d'exhalaison de radon, en particulier la teneur en radium, la texture des sols (Dörr et Münnich, 1990), leur degré de saturation (Nazaroff, 1992), et leur gel/dégel (George, 1981), est grande, comme l'est la variété des horizons géologiques et pédologiques terrestres. Aucun modèle ne prend en compte, par exemple, la variation spatiale de la teneur en uranium, probablement parce que celle-ci est négligeable par rapport à la variabilité des autres paramètres ou parce qu'elle varie sur des échelles inférieures à la résolution des GCM. En revanche, il existe plusieurs modèles multiphasiques de transport de radon dans les sols qui, eux, prescrivent de manière plus ou moins analytique l'ensemble des paramètres dont dépendent la production et la mobilité de ce gaz (Van der Spoel, 1998; Van der Spoel *et al.*, 1998; Ferry *et al.*, 2001, 2002). Certains prennent en compte les conditions météorologiques locales. Ces modèles ont été validés sur le terrain ou en laboratoire, dans des conditions bien caractérisées. Aussi, si les terrains étaient plus homogènes sur Terre et si le cycle de l'eau était moins variable, il serait probablement possible de coupler, à grande échelle, de tels modèles à des

---

<sup>2</sup> <http://infohost.nmt.edu/~schery/mapdata.html>

modèles de circulation générale. Mars représente donc un cas d'étude intéressant : les terrains y sont beaucoup plus homogènes et son cycle de l'eau beaucoup moins variable. Surtout, l'absence d'eau liquide rend la modélisation de son transfert dans les sols plus simple : l'hydrogéologie martienne, bien qu'encore mal connue, est *a priori* plus rudimentaire que l'hydrologie terrestre.

La capacité des modèles analytiques à prédire le profil de radon dans le type de sol qui nous intéresse et pour de faibles niveaux de saturation a été démontrée plus particulièrement par les remarquables travaux de Van der Spoel (1998) qui a étudié en laboratoire la diffusion et l'advection du radon dans une colonne de sable dont chaque paramètre pertinent a été mesuré de manière indépendante (densité apparente, porosité, tortuosité, porosité apparente, teneur en radium et facteur d'émanation). Le modèle analytique qu'il utilise est celui que nous utiliserons également. Van der Spoel montre un accord à moins de 10% près pour de faibles niveaux de saturation. Il met également en évidence la sensibilité de ses résultats à la teneur en eau dans le domaine des faibles teneurs, précisément à cause de la rapide augmentation du facteur d'émanation avec celle-ci, observation qui est à la base de la méthode que nous proposons. L'écart est plus important (entre 10 et 40% près) lorsqu'une partie de la colonne de sable est saturée en eau (liquide), et les raisons d'un tel désaccord proviennent probablement d'une hétérogénéité de la distribution en eau dans la colonne. Ceci montre néanmoins que l'eau est le principal paramètre qui contrôle les variations du profil de radon dans une colonne de sable. Nous verrons aussi, dans le cadre de cette étude, que la complexité à modéliser la production et le transport du radon augmente avec le niveau de saturation. Néanmoins, on peut penser que les terrains des basses et moyennes latitudes de Mars sont loin d'être saturés, de sorte que l'application d'un modèle analytique simple, semblable à celui utilisé par Van der Spoel, décrit certainement fidèlement le transport du radon dans le sol martien, pour peu que l'on puisse déterminer ou estimer les paramètres d'entrée de ce modèle de manière indépendante : porosité, tortuosité, coefficient d'adsorption, surface spécifique, teneur en radium et facteur d'émanation. A partir de la connaissance de certains de ces paramètres et des conditions de pression et de température, la valeur du coefficient de diffusion peut être calculée. La détermination de la teneur en radium, du facteur d'émanation, du coefficient d'adsorption et du coefficient de diffusion feront l'objet du chapitre suivant. Le paramètre libre du modèle est la teneur en eau, qui affecte chacun des paramètres mentionnés ci-dessus (hormis la teneur en radium). En réalité, il faudrait plutôt inclure un profil de teneur en eau ou mieux, un profil de niveau de saturation, qui est le paramètre intervenant dans le calcul des coefficients de transport. Dans le cadre de cette étude, nous faisons cependant l'hypothèse d'un sol homogène à une dimension. La teneur en eau est donc constante verticalement. Le seul paramètre variable dans le temps et selon la profondeur est la température. A terme, le modèle pourra être amélioré en se basant sur une approche à deux couches caractérisées par deux niveaux de saturation, pour rester plus fidèle à la méthode d'analyse des données neutrons de *Mars Odyssey*. On peut également envisager de coupler ce modèle de diffusion du radon à un modèle de transport-condensation de la vapeur d'eau. Un tel modèle a déjà été implémenté (Böttger *et al.*, 2005). Ce couplage ne pose

aucun problème particulier. On disposerait alors de deux modèles couplés pour analyser en surface les variations de la concentration de radon et de vapeur d'eau.

Nous venons de voir que Mars, comparativement à la Terre, constituait probablement un cas assez simple du point de vue de la modélisation puis du développement d'un modèle global, du fait de la faible variabilité du cycle de l'eau, de l'absence d'eau liquide et de la plus grande uniformité des terrains. Mais les difficultés sont ailleurs. Tout d'abord, les températures sont telles qu'il est nécessaire de prendre en compte l'adsorption alors que celle-ci, bien qu'apparaissant explicitement dans les équations des modèles de transport, est généralement négligée car inhibée par la présence d'eau en quantité suffisante. Or, peu de données existent sur l'adsorption du radon à basse température et celles-ci portent exclusivement sur les charbons actifs, à l'exception de quelques mesures réalisées sur des fines basaltiques dans le cadre de l'étude du sol lunaire. Par rapport à la Lune, la difficulté supplémentaire provient de la possibilité d'une réduction de l'adsorption par coadsorption d'autres gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Il a donc été nécessaire de déterminer expérimentalement le coefficient d'adsorption à basse température sur un matériau représentatif du sol martien en présence de  $\text{CO}_2$ , l'effet de l'eau adsorbée étant déduit de lois empiriques étayées de quelques arguments théoriques (voir chapitre 4.4). L'autre difficulté concerne l'amplitude des variations de température, horizontalement, verticalement et temporellement. On s'attend à ce que la température affecte grandement la production et le transport du radon par son influence sur la distribution de l'eau et sur la valeur du coefficient d'adsorption, alors que l'effet de la température n'est pas pris en compte dans les modèles de sols "terrestres" (l'adsorption n'étant elle non plus prise en compte). Ceux-ci sont isothermes et la valeur de la température fixe la valeur du coefficient de solubilité du radon dans l'eau. Les gradients verticaux de température dans le sol, et particulièrement sur l'épaisseur affectée par le cycle diurne de température, induisent également sur Mars des modes de transport difficiles à modéliser (effusion thermique). D'autre part, la présence de glace plutôt que d'eau liquide introduit plusieurs difficultés : quel est son effet sur l'émanation « effective » ? Quelle est sa configuration dans les pores ? Quel est son effet sur l'adsorption ? Nous serons amenés à évoquer chacun de ces points ultérieurement. Comme rappelé ci-dessus, la valeur de  $0^\circ\text{C}$  est parfois prise en compte dans les GCM terrestres pour bloquer l'exhalaison de radon, les sols étant considérés comme gelés ou recouverts de neige et non percolants. Néanmoins, Jacob et Prather (1990) considèrent dans leur modèle que le flux n'est réduit que d'un facteur 3 lorsque le sol est gelé et Larson (1974) présente des données de radon acquises au-dessus de terrains d'Alaska recouverts de neige qui ne semblent pas montrer non plus de forte diminution de l'exhalaison, comme l'indiquent Liu *et al.* (1984) dans leur compilation de profils atmosphériques de radon. La capacité du radon à percoler un névé fait de neige non transformée a été mise en évidence au sommet du Mont Blanc par Pourchet *et al.* (2000). Zettwoog *et al.* (1981) présentent des mesures d'émanation à  $-20^\circ\text{C}$  en fonction de la teneur en eau qui montrent que le flux de radon diminue certes rapidement avec celle-ci, mais qu'il n'est pas nul. Enfin, même les sols quasiment saturés en glace des hautes latitudes martiennes peuvent présenter des fissures d'origine thermique avec des tailles caractéristiques du millimètre au mètre, au travers

desquelles le transport n'est probablement pas inhibé (Fisher, 2005). Aussi, la présence de glace n'est pas forcément un critère bloquant tant que les pores continuent de percoler (cf. § 3.2.8.3).

Enfin, les conditions de pression placent le régolithe martien dans un régime de diffusion intermédiaire entre diffusion moléculaire et diffusion de Knudsen, qui est très difficile à aborder théoriquement lorsque l'on s'intéresse à des milieux poreux soumis à des gradients de pression et de température.

Nous avons initialement pensé utiliser le code de transport TRACI de l'IRSN (Ferry, 2000; Ferry *et al.*, 2001). Ce code est multiphasique, homogène, et traite la dynamique de la phase liquide et l'advection. Néanmoins, il est isotherme et ne prend pas en compte l'adsorption. Il s'est donc avéré beaucoup plus simple d'en développer un nouveau, directement couplé au LMDZ-Mars et au modèle thermique du sol qu'il contient.

### 3.1. Rappels sur le transport des gaz dans les milieux poreux

La diffusion de Fick (contrôlée par les gradients de rapports de mélange) et l'advection sont les deux mécanismes considérés comme prépondérants dans le transport des gaz du sol sur Terre. Cependant, L. Minkin a évoqué à plusieurs reprises la possibilité d'un transfert efficace de l'air et du radon dans les argiles et les bétons sous l'effet de gradients de température, par effusion thermique (Minkin, 2002, 2003; Minkin et Shapovalov, 2007). Comme les gradients de température sont importants dans le sol de Mars, cet effet a aussi été évoqué dans certains articles relatifs au transport de la vapeur d'eau dans le régolithe martien (e.g., Mellon et Jakosky, 1993; Hudson *et al.*, 2007), mais n'a finalement jamais été pris en compte dans les modèles, pas plus d'ailleurs que l'advection et la barodiffusion. Cela pourrait en effet être considéré comme un niveau de raffinement trop élevé vu l'incertitude déjà existante sur les principaux paramètres de transport par diffusion (porosité, tortuosité, coefficient de diffusion de Knudsen, adsorption). De plus, le phénomène d'effusion thermique fait intervenir, dans le cadre de la thermodynamique irréversible, le coefficient d'Onsager qui ne peut être obtenu qu'expérimentalement. La prise en compte de cet effet dans la modélisation ne pourra donc se faire qu'après une étude de laboratoire similaire à celle entreprise par Minkin (2002) ou Rosanne *et al.* (2003). La prise en compte de l'advection nécessiterait de connaître la perméabilité du sol et de modéliser le transport du CO<sub>2</sub> dans le sol en réponse à des variations de pression dans l'atmosphère (cet effet pourrait être prononcé lors du passage de *dust devils*, dont le cœur est en dépression, et peut-être enrichi en radon). Comme dans tous les modèles de transport de la vapeur d'eau, nous négligerons donc aussi les mécanismes autres que la diffusion de concentration, mais nous présenterons précisément la nature des approximations faites en nous basant sur la théorie du *dusty gas model*. Cette théorie, développée et affinée dans une série de cinq articles (Evans *et al.*, 1961; Evans *et al.*, 1962; Mason *et al.*, 1963; Mason et

Malinauskas, 1964; Mason *et al.*, 1967) permet d'étendre les résultats de la théorie cinétique des gaz au transport des mélanges de gaz dans les milieux poreux, en considérant les particules solides du milieu poreux comme de grosses molécules qui subissent des collisions avec les molécules gazeuses. Elle fait bien sûr intervenir des coefficients qui ne peuvent être déterminés qu'expérimentalement, mais permet une étude analytique poussée des mécanismes de transport sans avoir à faire aucune hypothèse sur la géométrie du milieu poreux. Elle offre en particulier un cadre très intéressant pour l'étude du régime transitoire, caractérisé par des nombres de Knudsen  $Kn \sim 1$  ( $Kn$  étant le rapport entre libre parcours moyen moléculaire et dimension caractéristique des pores), pour lesquels les collisions avec les parois deviennent importantes.

Dans le cadre de la théorie cinétique de Chapman et Enskog, si l'on ne considère que les écarts du premier ordre à la distribution maxwellienne des vitesses, on montre que les équations de transport peuvent se décomposer en deux parties formellement indépendantes : l'une décrivant la diffusion, c'est-à-dire la séparation des différents gaz d'un mélange dans le référentiel du centre de masse du mélange, l'autre décrivant le transport visqueux (l'advection), non-séparatif et basé sur l'équation de conservation de la quantité de mouvement. La densité de flux de l'espèce  $i$  s'écrit alors :

$$J_i \text{ (total)} = J_i \text{ (diffusion)} + x_i \cdot J \text{ (visqueux)} \quad (3.1)$$

où  $x_i = n_i/n$  représente la fraction molaire de l'espèce  $i$ ,  $n_i$  et  $n$  étant les densités en nombre ( $m^{-3}$ ) partielle et totale et  $J$  étant le flux visqueux total. En réalité, un couplage indirect entre les équations de diffusion et d'advection dans un milieu poreux apparaît par le biais du coefficient de viscosité (qui dépend de la composition du mélange obtenue d'après l'équation de diffusion) et des conditions limites, ce qui fait que les équations doivent être résolues conjointement (Mason *et al.*, 1967). A un ordre d'approximation plus élevé (2<sup>ème</sup> ordre), un couplage direct intervient par le biais du tenseur de contraintes visqueuses. Ce couplage apparaît dans les équations de diffusion comme un terme correctif dans l'expression des coefficients de barodiffusion et de diffusion forcée, que l'on peut généralement négliger et que nous n'incluons donc pas dans les équations (Mason *et al.*, 1967).

L'équation décrivant la diffusion de l'espèce  $i$  dans un mélange de  $v$  espèces s'écrit (Mason *et al.*, 1963; Mason *et al.*, 1967):

$$\sum_{j=1}^v \frac{(1-\Delta_{ij})}{n^2 [D_{ij}]_1} [n_j \cdot J_j \text{ (diff)} - n_i \cdot J_j \text{ (diff)}] = \frac{d}{dz} \left( \frac{n_j}{n} \right) + \left( \frac{n_j}{n} - \frac{n_j m_j}{\rho} \right) \frac{d \ln p}{dz} - \frac{n_j m_j}{p \rho} \left[ \frac{\rho}{m_j} F_j - \sum_{k=1}^v n_k F_k \right] - \sum_{j=1}^v x_i x_j \alpha_{ij}^v \frac{d \ln T}{dz} \quad (3.2)$$

où  $m_i$  est la masse moléculaire de l'espèce  $i$ ,  $F_i$  la force extérieure agissant sur chaque molécule de l'espèce  $i$ ,  $p$  la pression totale,  $T$  la température et  $\rho = \sum \rho_i = \sum n_i \cdot m_i$  la densité massique. Le facteur  $\alpha_{ij}^v$  est le facteur de thermodiffusion polynaire ;  $[D_{ij}]_2 = [D_{ij}]_1 / (1 - \Delta_{ij})$  correspond à la seconde approximation du coefficient de diffusion binaire et  $[D_{ij}]_1$  à sa première approximation. Le

terme correctif  $\Delta_{ij}$  est faible devant 1, nous le négligerons donc par la suite, comme nous négligerons les notations entre crochets  $[ ]_1$  et  $[ ]_2$ , sauf lorsque leur omission peut prêter à confusion. Le premier terme du membre de droite correspond à la **diffusion de concentration** (au sens fraction molaire), le second terme à la **diffusion de pression** (barodiffusion), le troisième terme à la **diffusion forcée** et le quatrième à la **diffusion thermique**.

### 3.1.1. Equations de transport dans un mélange binaire

Lorsque le mélange n'est constitué que de deux gaz (par exemple du CO<sub>2</sub> et du radon), que le flux total est nul et qu'il n'y a pas de force extérieure, on retrouve l'expression classique :

$$J_1(\text{diff}) = -n D_{12} \left( \frac{dx_1}{dz} - x_1 \cdot x_2 \alpha_p \frac{d \ln p}{dz} + x_1 \cdot x_2 \alpha_{12} \frac{d \ln T}{dz} \right) \quad (3.3)$$

où  $\alpha_{12}$  est le facteur de thermodiffusion classique et  $\alpha_p$  le facteur de barodiffusion. Le coefficient de diffusion binaire est donné par la relation (Chapman et Cowling, 1970) :

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{8} \cdot \frac{\sqrt{\pi kT / 2\mu_{12}}}{n \pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}} \quad (3.4)$$

avec  $\mu_{12} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  la masse réduite,  $\sigma_{12}$  est le diamètre de collision,  $\Omega_{12}^{(1,1)*}$  l'intégrale de collision de diffusion normalisée.

D'après l'équation (3.3), le gaz le plus lourd diffuse vers la zone de haute pression et si  $\alpha_{12}$  est positif, vers la zone de basse température. Hudson *et al.* (2007) et Schorghofer et Aharonson (2005b) se basent sur cette relation pour discuter de l'importance relative de la thermodiffusion et de la barodiffusion (par rapport à la diffusion de concentration) dans un mélange (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) dans le sol martien. En réalité, cette approche est trop simpliste car il est nécessaire de prendre en compte la présence du milieu poreux pour étudier le comportement du mélange gazeux.

#### 3.1.1.1. Mélange binaire [gaz + milieu poreux]

Le *dusty gas model* consiste à considérer les particules solides du milieu poreux comme faisant partie du mélange « gazeux ». On a donc affaire à un mélange ternaire, pour lequel les équations sont beaucoup plus complexes. Aussi, considérons déjà le cas d'un mélange binaire {gaz + particules solides}, qui nous permettra d'aborder plus facilement le cas ternaire. Un tel cas est tout à fait adapté par exemple au transport du CO<sub>2</sub> (gaz largement majoritaire) dans le régolithe martien ou bien au radon dans le régolithe lunaire.



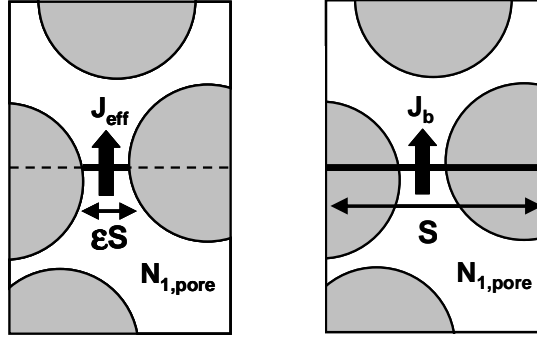
Vu que, formellement, le *dusty gas model* considère le milieu poreux comme un nuage gazeux, indépendamment de toute considération géométrique (les particules solides sont considérées indépendantes les unes des autres et ponctuelles, même si elles possèdent une section efficace de collision), il doit introduire plusieurs paramètres empiriques pour prendre en compte celle-ci : la porosité, pour rendre compte de la section des pores, et la tortuosité, pour rendre compte du fait que les pores ne sont pas rectilignes ni alignés avec l'axe (Oz) et qu'il existe des pores fermés. La géométrie du milieu poreux est donc introduite au travers du facteur de porosité-tortuosité  $\varepsilon/\tau$  défini par :

$$(D_{12})^* = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{12} \quad (3.5)$$

Une parenthèse est ici nécessaire pour préciser la définition du coefficient de diffusion. En effet, Evans *et al.* (1961) appellent  $(D_{12})^*$  coefficient de diffusion efficace, mais cette notation n'est pas cohérente avec les définitions utilisées dans la littérature sur le transport du radon, qui elle-même présente des incohérences de notation. Nous adopterons par la suite la nomenclature suggérée par Nazaroff *et al.* (1988) et suivie par la plupart des publications ultérieures portant sur le radon (avec parfois, cependant, des notations différentes). Rogers et Nielson (1991a) soulignent les erreurs qui peuvent être induites du fait d'un mauvais choix du coefficient de diffusion utilisé. Le **coefficient de diffusion effectif**  $D_{eff}$  est défini comme le rapport entre la densité de flux diffusif d'un gaz au travers de la **section des pores** ( $m^2$  de pores) et le gradient de concentration de ce gaz dans l'**espace des pores** (atomes. $m^{-3}$  d'air des pores). Ce rapport est identique au rapport entre la densité de flux par unité de surface géométrique, ou *bulk flux density*, et le gradient de concentration (en atomes. $m^{-3}$ ), ou *bulk concentration*. Le **coefficient de diffusion « apparent »**  $D_b$  (*bulk diffusion coefficient*) est quant à lui défini comme le rapport entre la densité de flux diffusif du gaz par unité de **surface géométrique** ( $m^2$ ), ou *bulk flux density*, et le gradient de concentration dans l'**espace des pores** (atomes. $m^{-3}$  d'air des pores) (voir le schéma ci-dessous). Ce que Mason *et al.* appellent coefficient de diffusion efficace correspond d'après ces définitions au *bulk diffusion coefficient*.

$$D_{eff} = \frac{\left| \frac{J_{eff}}{\frac{\partial n_{1,pore}}{\partial z}} \right|}{\left| \frac{\partial n_{1,pore}}{\partial z} \right|} = \frac{\left| \frac{J_b/\varepsilon}{\frac{\partial n_1}{\partial z}/\varepsilon} \right|}{\left| \frac{\partial n_1}{\partial z} \right|} = \frac{\left| \frac{J_b}{\partial n_1} \right|}{\left| \frac{\partial n_1}{\partial z} \right|} \quad (3.6)$$

$$D_b = \frac{\left| \frac{J_b}{\frac{\partial n_{1,pore}}{\partial z}} \right|}{\left| \frac{\partial n_{1,pore}}{\partial z} \right|} \quad (3.7)$$



**Figure 3.1** : Définition des coefficients de diffusion apparent et effectif utilisés dans la littérature sur le radon

Si le niveau de saturation est nul et si l'adsorption est négligeable, on a la relation (Rogers et Nielson, 1991a) :

$$D_b = \frac{\varepsilon |J_{eff}|}{\left| \frac{\partial n_{1,pore}}{\partial z} \right|} = \varepsilon D_{eff} \quad (3.8)$$

Si on s'intéresse à la densité de particules par unité de volume de sol (et non pas à la densité dans l'espace poral) et au flux par unité de surface géométrique (S sur le schéma ci-dessus), il n'est pas nécessaire de prendre en compte la section des pores, donc le terme de porosité  $\varepsilon$  disparaît et le coefficient de diffusion à prendre en compte dans le *dusty gas model* est dans ce cas :

$$(D_{12})^* = \frac{|J_b|}{\left| \frac{\partial n_1}{\partial z} \right|} = \frac{D_b}{\varepsilon} = \frac{1}{\tau} D_{12} \quad (3.9)$$

On notera  $n' = n + n_d$  la densité totale de particules, avec  $n$  celle du gaz et  $n_d$  celle des particules solides. De même :  $p' = p + n_d kT$ ,  $p$  étant la pression du gaz, et  $\rho' = \rho + n_d m_d$ . Plus généralement, les primes indiquent que les particules solides sont considérées dans la définition de la grandeur. Mason *et al.* (1967) montrent que pour maintenir le milieu poreux en place, une force égale au gradient de pression du gaz s'exerce sur celui-ci :

$$n_d \cdot F_d = \frac{dp}{dz} \quad (3.10)$$

$F_d$  étant la force appliquée sur chaque particule solide. Or, cette force est aussi donnée par :

$$F_d = -R_0 \cdot \eta \cdot v \quad (3.11)$$

où  $\eta$  est la viscosité du gaz,  $v$  sa vitesse et  $R_0$  une constante géométrique. Pour une particule solide sphérique de rayon  $r$ , on retrouve la loi de Stokes avec  $R_0 = 6\pi r$ . On en déduit l'expression du flux visqueux :

$$J(\text{visqueux}) = n v(\text{visqueux}) = -\frac{n F_d}{R_0 \eta} = -\left(\frac{p}{R_0 \eta n_d k T}\right) \frac{dp}{dz} \quad (3.12)$$

qui est équivalente à la loi de Poiseuille décrivant le flux au travers d'un capillaire. Si on applique maintenant l'équation (3.2) au gaz (1), en supposant qu'il n'est soumis à aucune force extérieure et en utilisant la relation (3.10), on trouve, après simplifications (on rappelle qu'on ne considère pour le moment qu'un gaz constitué d'une seule espèce, donc  $n_1 = n$ ):

$$J_1(\text{diff}) = -\frac{[D_{1K}]_2}{kT} \cdot \frac{dp}{dz} + [D_{1K}]_2 \frac{n_d \cdot n}{n'} \alpha'_{d1} \frac{d \ln T}{dz} \quad (3.13)$$

avec  $[D_K]_2$  l'approximation au 2<sup>ème</sup> ordre du coefficient de diffusion de Knudsen :

$$[D_{1K}]_2 = \frac{n}{n_d} \frac{[D_{1d}]_1}{1 - \Delta_{1d}} = \frac{[D_{1K}]_1}{1 - \Delta_{1d}} \quad (3.14)$$

$\Delta_{1d}$  est un terme correctif responsable du minimum de perméabilité de Knudsen (Mason *et al.*, 1963), que nous négligerons par la suite. Par analogie avec l'expression du coefficient de diffusion binaire donné par la relation (3.4), le coefficient de diffusion de Knudsen s'écrit au premier ordre (Evans *et al.*, 1961), après avoir retiré le terme de porosité  $\varepsilon$  comme indiqué auparavant:

$$[D_{1K}]_1 = \frac{3}{8} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\sqrt{\pi k T / 2 m_1}}{n_d \pi r^2 \Omega_{1d}^{(1,1)*}} \quad (3.15)$$

où  $r$  est le rayon des particules solides et  $\Omega_{1d}^{(1,1)*}$  l'intégrale de collision caractéristique des interactions gaz-solide. Dans l'expression (3.4),  $\mu_{1d}$  se simplifie en  $m_1$ , la masse des particules solides étant beaucoup plus grande que celle des molécules gazeuses. L'expression de  $\Omega_{1d}^{(1,1)*}$  dépend de la nature des collisions lorsqu'une molécule rencontre une paroi. Epstein (1924) a montré que si une fraction  $f_1$  des molécules incidentes est réfléchiée de manière diffuse et élastique, et une fraction  $1 - f_1$  de manière spéculaire, alors l'intégrale de collision s'écrit :

$$\Omega_{1d}^{(1,1)*} = 1 + \frac{4}{9} f_1 \quad (3.16)$$

Si une fraction  $a_1$  est réfléchiée de manière diffuse avec une vitesse thermalisée, de sorte que les molécules sont réfléchiées avec des vitesses aléatoires distribuées selon une distribution de Maxwell,  $\Omega_{1d}^{(1,1)*}$  s'écrit :

$$\Omega_{1d}^{(1,1)*} = 1 + \frac{1}{8} \pi a_1 \quad (3.17)$$

Le coefficient de diffusion de Knudsen devient alors :

$$[D_{1K}]_1 = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}} \times \frac{9}{128} \left( \frac{\varepsilon}{\tau n_d} \right) \frac{1}{r^2 \left( 1 + \frac{1}{8} \pi a_1 \right)} \quad (3.18)$$

On retrouve ainsi l'expression classique :

$$[D_{1K}]_1 = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}} \times K_0 = \frac{4}{3} \bar{v} K_0 \quad (3.19)$$

où  $\bar{v}$  est la vitesse thermique moyenne des molécules et  $K_0$  est un facteur géométrique dépendant de la nature des interactions gaz-solide. La seule dépendance de  $K_0$  vis-à-vis de la nature du gaz apparaît au travers du coefficient  $a_1$ , mais comme celui-ci est généralement égal à 1 pour la plupart des gaz,  $K_0$  est de fait quasiment indépendant de celle-ci. On voit que le coefficient de diffusion de Knudsen ne dépend pas de la pression.

Revenons maintenant à l'équation (3.13). Lorsqu'on lui ajoute la contribution du flux visqueux donnée par (3.12), on trouve :

$$J_1(\text{total}) = J_1(\text{diff}) + J(\text{visqueux}) = - \left( \frac{K p}{\eta kT} + \frac{D_{1K}}{kT} \right) \cdot \frac{dp}{dz} + D_{1K} \frac{n_d \cdot n}{n'} \alpha'_{d1} \frac{d \ln T}{dz} \quad (3.20)$$

avec :

$$K = \frac{1}{R_0 n_d} \quad (3.21)$$

Le coefficient du premier terme de droite correspond à la perméabilité « moléculaire »  $K'(p)$  du milieu. On voit que celle-ci résulte de deux contributions : un terme visqueux et un terme de glissement diffusif. On obtient donc deux cas limites :

- Diffusion de Knudsen pure :  $p \rightarrow 0$  :  $K' = \frac{D_{1K}}{kT}$
- Transport visqueux :  $p \rightarrow \infty$  :  $K' = \frac{K p}{\eta kT}$

Dans ce deuxième cas, on retrouve l'expression classique reliant la vitesse d'un gaz au gradient de pression (sachant que  $p = p_1 = n_1 k T$ ):

$$v_1 = \frac{J(\text{visqueux})}{n_1} = - \left( \frac{K}{\eta} \right) \cdot \frac{dp}{dz} \quad (3.22)$$

où  $K$  est l'expression classique de la perméabilité ( $m^2$ ).

On voit aussi d'après l'équation (3.20) que le flux total résulte de deux contributions : un flux lié au gradient de pression et un flux lié au gradient de température. Ce deuxième flux correspond au phénomène d'effusion thermique, alors que la thermodiffusion correspond à la séparation de plusieurs espèces gazeuses, comme décrit par l'équation (3.3). L'effusion thermique s'observe lorsque l'on applique un gradient de température à un milieu poreux : les gaz se déplacent alors vers les zones les plus chaudes, jusqu'à ce que la pression au niveau des zones chaudes (en milieu fermé) soit telle que le gradient de pression créé induise un écoulement visqueux qui compense l'effusion thermique. A l'équilibre et en milieu fermé, les deux flux sont égaux et opposés. De manière générale, on a :

$$J_1 (\text{total}) = J_1 (\text{pression}) + J_1 (\text{température}) = J_p + J_t \quad (3.23)$$

Notons que dans le cas d'un mélange {gaz + solide} n'impliquant qu'un seul gaz, il n'y a bien sûr pas de gradient de concentration (= de fraction molaire), car pression partielle et pression totale sont identiques.

### 3.1.1.2. Rapport entre flux de pression et effusion thermique pour un système binaire [gaz + milieu poreux]

A l'aide de la relation (3.20), on peut à présent comparer les termes  $J_p$  et  $J_t$ . Dans le cas des basses pressions (nombre de Knudsen grand), on a :

$$\left| \frac{J_t}{J_p} \right| = \frac{n_d \cdot n}{n'} \alpha'_{12} k \frac{\Delta T}{\Delta p} \quad (3.24)$$

Dans ce cas, on a également  $n_d \gg n$ , d'où  $n' = n + n_d \approx n_d$ , et par conséquent :

$$\left| \frac{J_t}{J_p} \right| \approx n \alpha'_{d1} k \frac{\Delta T}{\Delta p} \quad (3.25)$$

Lorsque le mélange ne comporte que deux espèces (ici, gaz et solide), l'expression de  $\alpha'_{d1}$  est donnée par la relation (Mason *et al.*, 1963 ; Mason *et al.*, 1967)<sup>3</sup> :

$$\frac{n'}{\alpha'_{d1}} = \frac{n_d}{\alpha_L} + \frac{n}{\alpha_Q} \quad (3.26)$$

$\alpha_L$  correspond au facteur de thermodiffusion d'un gaz de type lorentzien, c.à.d. dans lequel l'un des constituants est de masse et de concentration négligeables par rapport à l'autre constituant ( $m \ll m_d$  et  $n \ll n_d$  dans notre cas) (Chapman, 1929; Mason, 1957a, 1957b; Mason *et al.*, 1967). Dans ce cas, seules les collisions entre molécules dissemblables sont importantes. On a :

$$\alpha_L = \frac{1}{2} \quad (3.27)$$

$\alpha_Q$  correspond au facteur de thermodiffusion d'un gaz de type quasi-lorentzien (Mason *et al.*, 1967), dans lequel l'un des constituants est de masse négligeable mais de concentration largement majoritaire ( $m \ll m_d$  et  $n \gg n_d$ ), typiquement un gaz atmosphérique dans un milieu poreux à pression ambiante. L'expression d' $\alpha_Q$  est plus compliquée et dépend de la composante de translation de la conductivité thermique du gaz, qui dépend elle-même de la nature monoatomique ou polyatomique du gaz (Mason *et al.*, 1967).

Dans la limite d'un gaz lorentzien (pour un nombre de Knudsen élevé), on a donc :

$$\alpha'_{d1} \approx \alpha_L = \frac{1}{2} \quad (3.28)$$

d'où :

$$\left| \frac{J_t}{J_p} \right| \approx \frac{n k \Delta T}{2 \Delta p} = \frac{1}{2} \frac{p \Delta T}{\Delta p T} \quad (3.29)$$

Minkin et Shapovalov (2007) obtiennent un résultat semblable par une approche phénoménologique. Ils montrent que, dans la limite de grands nombres de Knudsen, le coefficient d'Onsager est égal à :

$$Q^* = \frac{RT}{2} \quad (3.30)$$

---

<sup>3</sup> Signalons une petite incohérence dans les notations de Mason *et al.* (1967) : ils utilisent la notation  $\alpha_{1d}$  (défini positif) alors qu'ils adoptent auparavant implicitement la convention  $\alpha_{ij} > 0$  si  $m_i > m_j$ . En utilisant cette convention, on a donc plutôt  $\alpha_{d1}$  ( $= -\alpha_{1d}$ ) défini positif.

et donc, dans le cadre de la thermodynamique irréversible, le rapport  $J_t/J_p$  s'écrit :

$$\left| \frac{J_t}{J_p} \right| = \frac{\frac{D \rho Q^*}{RT^2} \frac{dT}{dz}}{D \frac{d\rho}{dz}} = \frac{1}{2} \frac{p}{\Delta p} \frac{\Delta T}{T} \quad (3.31)$$

Dans le cas du radon lunaire par exemple, on peut remplacer p par la concentration C (en Bq.m<sup>-3</sup>) et comme au niveau de la surface C(0) = 0, on a  $\Delta C \approx C$  sur les premiers centimètres où s'applique le fort gradient de température, de sorte que le rapport entre l'effusion thermique et la diffusion de concentration est de l'ordre de :

$$\left| \frac{J_t}{J_p} \right| \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \quad (3.32)$$

Dans le cas du CO<sub>2</sub>, au niveau des premiers centimètres du régolithe martien affectés par les gradients diurnes de température, ce rapport est plus compliqué à déterminer, du fait que l'on se trouve en régime transitoire. Si l'on augmente la pression et que l'on inclut le terme de transport visqueux, on trouve d'après (3.20) et (3.26) :

$$\left| \frac{J_t}{J_p} \right| = \frac{\alpha_Q n_d kT}{\alpha_Q n_d kT / \alpha_L + p} \times \frac{1}{1 + K p / \eta D_{1K}} \times \frac{p}{\Delta p} \frac{\Delta T}{T} \leq \alpha_L \frac{p}{\Delta p} \frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{2} \frac{p}{\Delta p} \frac{\Delta T}{T} \quad (3.33)$$

Le rapport entre effusion thermique et flux créé par le gradient de pression est donc inférieur à sa valeur obtenue en régime de Knudsen. Minkin (2002), par une approche basée sur la théorie des similitudes, suggère que sur tout le régime transitoire entre régime de Knudsen et régime moléculaire, le rapport  $J_t/J_p$  dépend d'une fonction du nombre de Knudsen,  $f(K_n)$ , qui pour un milieu poreux donné est universelle et ne dépend pas de la nature du gaz (il montre que cela est au moins vrai pour les gaz rares), et qui peut-être déterminée expérimentalement :

$$\left| \frac{J_t}{J_p} \right| = f(K_n) \frac{1}{2} \frac{p}{\Delta p} \frac{\Delta T}{T} \leq \frac{1}{2} \frac{p}{\Delta p} \frac{\Delta T}{T} \quad (3.34)$$

avec  $f(K_n) \xrightarrow{K_n \rightarrow 0} 0$  et  $f(K_n) \xrightarrow{K_n \rightarrow \infty} 1$ . Il obtient ainsi un résultat semblable au précédent (3.33).

### 3.1.2. Equations de transport dans un mélange ternaire [gaz 1 + gaz 2 + milieu poreux] - Comparaison des différents termes de transport

Quelle est la contribution du flux de gradient de concentration au flux total lorsque l'on s'intéresse maintenant à un mélange ternaire [radon (gaz 1) + CO<sub>2</sub> (gaz 2) + milieu poreux]? L'étude des mélanges ternaires est beaucoup plus complexe, mais le fait que le radon soit un gaz en traces simplifie quelque peu la situation. En effet, on peut supposer que le transport du CO<sub>2</sub> n'est pas affecté par la présence du radon, de sorte que le flux de CO<sub>2</sub> est régi par l'équation (3.20). Le flux diffusif de radon est donné par l'équation (3.2) que l'on peut réécrire :

$$\left( \frac{n_2}{n(D_{12})^*} + \frac{n_d}{nD_{1d}} \right) J_1(\text{diff}) = - \frac{dn_1}{dz} - \left[ n_1 + \frac{n_1 \cdot n_2}{n'} \alpha'_{12} - \frac{n_d \cdot n_1}{n'} \alpha'_{d1} \right] \frac{d \ln T}{dz} + \frac{n_1}{n(D_{12})^*} J_2(\text{diff}) \quad (3.35)$$

On remarque que le premier terme du membre de droite correspond à présent au gradient de densité en nombre par unité de volume, et non plus au gradient de concentration au sens de la fraction molaire. Cependant, il est usuel d'utiliser pour le radon la concentration en Bq.m<sup>-3</sup> (proportionnelle au nombre d'atomes par unité de volume) plutôt que de fraction molaire, de sorte que nous emploierons par la suite le terme de gradient de concentration pour désigner le terme  $dn_1/dz$ . Les gradients de concentration (avec le sens utilisé précédemment) et de pression sont à présent englobés dans les termes  $dn_1/dz$  et  $n_1 d \ln T/dz$ . Nous allons essayer d'estimer l'importance relative du terme  $dn_1/dz$  par rapport aux autres termes, car c'est ce terme, et lui seul, que nous garderons par la suite dans le modèle de diffusion. Mais auparavant, notons que l'on peut définir un coefficient de diffusion pour l'espèce 1 (radon) par :

$$\left( (D_1)^* \right)^{-1} = \left( \frac{n_2}{n(D_{12})^*} + \frac{n_d}{nD_{1d}} \right) \quad (3.36)$$

En négligeant les termes correctifs du 2<sup>ème</sup> ordre et sachant que  $n_1 \ll n_2$  et  $n_2 \approx n$ , ce coefficient peut aussi s'écrire d'après (3.14) :

$$\left( (D_1)^* \right)^{-1} = \left( \frac{n_2/n}{(D_{12})^*} + \frac{1}{D_{1K}} \right) \approx \left( \frac{1}{(D_{12})^*} + \frac{1}{D_{1K}} \right) \quad (3.37)$$

On retrouve ainsi la formule de Bosanquet, qui décrit l'évolution du coefficient de diffusion d'un gaz sur toute la gamme de valeurs du nombre de Knudsen, y compris le régime intermédiaire :



- En régime moléculaire ( $Kn \ll 1$ ), où les collisions se font presque exclusivement entre molécules gazeuses de type 1 et 2 :  $(D_1)^* = (D_{12})^* = \frac{1}{\tau} D_{12}$  (3.38)

- En régime de Knudsen ( $Kn \gg 1$ ), où les collisions se font uniquement avec les parois du milieu poreux :  $(D_1)^* = D_{1K}$  (3.39)

Le flux total de radon s'écrit d'après (3.1) et (3.12) :

$$J_1(\text{total}) = J_1(\text{diff}) + \frac{n_1}{n} \cdot J(\text{visqueux}) = J_1(\text{diff}) - \frac{n_1}{n} \cdot \frac{K p}{\eta k T} \cdot \frac{dp}{dz} \quad (3.40)$$

En remplaçant maintenant  $J_2(\text{diff})$  dans l'équation (3.35) par l'expression (3.20) obtenue pour un mélange binaire {gaz + milieu poreux} (le  $\text{CO}_2$  n'étant pas affecté par la présence du radon), on trouve finalement :

$$J_1(\text{total}) = - (D_1)^* \frac{dn_1}{dz} - (D_1)^* \left( n_1 + \frac{n_1 \cdot n_2}{n'} \alpha'_{12} - \frac{n_d \cdot n_1}{n'} \alpha'_{d1} \right) \frac{d \ln T}{dz} + \frac{n_1}{n} \left[ - \left( \frac{K p}{\eta k T} + \frac{(D_1)^* (D_{2K})}{(D_{12})^* k T} \right) \frac{dp}{dz} + \frac{(D_1)^* (D_{2K})}{(D_{12})^*} \frac{n_d \cdot n_2}{n'} \alpha'_{d2} \frac{d \ln T}{dz} \right] \quad (3.41)$$

$\approx \frac{n_1}{n} \times \text{Transport CO}_2$

Le dernier terme de cette équation correspond au transport passif du radon en régime transitoire par le gaz porteur  $\text{CO}_2$  qui est également déplacé par les gradients de pression et de température.

Dans la limite  $Kn \gg 1$ , on a en effet  $(D_1)^* = (D_{12})^*$  et on retrouve exactement

$\frac{n_1}{n} \times \text{Eq}(20) = \frac{n_1}{n} \times \text{Transport CO}_2$ . On peut réécrire l'équation (3.41) sous la forme :

$$J_1(\text{total}) = - \underbrace{(D_1)^* \frac{dn_1}{dz}}_{(1)} - \underbrace{(D_1)^* n_1 \frac{d \ln T}{dz}}_{(2)} + \underbrace{(D_1)^* \left( \underbrace{- \frac{n_1 \cdot n_2}{n'} \alpha'_{12}}_{(3.1)} + \underbrace{\frac{n_d \cdot n_1}{n'} \alpha'_{d1}}_{(3.2)} + \underbrace{\frac{(D_{2K})}{(D_{12})^*} \frac{n_d \cdot n_1 \cdot n_2}{n'} \alpha'_{d2}}_{(3.3)} \right) \frac{d \ln T}{dz}}_{(3)} - \underbrace{\frac{n_1}{n} \left( \frac{K p}{\eta k T} + \frac{(D_1)^* (D_{2K})}{(D_{12})^* k T} \right) \frac{dp}{dz}}_{(4)} \quad (3.42)$$

Rappelons que cette équation est valable pour un gaz en trace. Elle est plus compliquée que l'équation (3.3) considérée par Hudson *et al.* (2007) et Mellon et Jakosky (1993). Le terme (1) correspond au gradient de concentration (par unité de volume). Le terme (2) résulte d'une

combinaison entre gradient de fraction molaire et gradient de pression (barodiffusion). Il apparaît en cas de dilatation du mélange gazeux sous l'effet d'un gradient thermique. Le terme (3) correspond à la diffusion thermique (effusion thermique) : sous l'effet d'un gradient de température, le radon se déplace vers les régions chaudes du milieu poreux ((3.2) > 0). Le CO<sub>2</sub> se déplaçant également vers les régions chaudes, il entraîne avec lui le radon par cet effet ((3.3) > 0) ; étant plus lourd que le CO<sub>2</sub>, le radon a néanmoins tendance à diffuser, par rapport à lui, vers les régions plus froides du milieu, si  $\alpha'_{12}$  est positif ((3.1) < 0) – on retrouve là le phénomène de thermodiffusion dans un mélange binaire, décrit par l'équation (3.3). Enfin, le terme (4) correspond au terme d'advection avec glissement diffusif. La présence de ce terme diffusif indique que même si il n'y a pas advection de CO<sub>2</sub> à proprement parler, la pression étant trop basse, la diffusion de celui-ci peut néanmoins entraîner le radon. Nous pouvons à présent étudier l'importance relative de chacun de ces termes. On suppose comme précédemment que  $\Delta n_1 \approx n_1$  près de la surface.

- Rapport (2)/(1) : 
$$\frac{(2)}{(1)} = \frac{n_1}{\Delta n_1} \times \frac{\Delta T}{T} \approx \frac{30 \text{ K}}{210 \text{ K}} \approx 15\%$$

- Rapport (3)/(1) : c'est le rapport le plus difficile à estimer précisément. En effet, les  $\alpha'_{ij}$  dépendent de manière complexe des différentes intégrales de collision, des conductivités thermiques et donc de la nature mono- ou polyatomique des gaz, de la pression, de la température et des rapports de mélange (Mason *et al.*, 1963; Van der Valk, 1963; Mason et Malinauskas, 1964; Mason *et al.*, 1967). De plus, ces coefficients ne sont pas directement mesurables dans le cas d'un mélange ternaire (Mason et Malinauskas, 1964). Nous pouvons néanmoins estimer le terme (3.3) car  $\alpha'_{d2}$  correspond à un mélange binaire {CO<sub>2</sub> + milieu poreux}, la présence du radon et des autres gaz étant négligeable. Le terme  $\alpha'_{d2}$  est, dans ce cas, donné par l'expression (3.26). En régime transitoire,  $(D_{2K}) \approx (D_{12})^*$ . De plus,  $n = n_2 + n_1 \approx n_2$ . Nous avons donc :

$$\frac{(3.3)}{(1)} = \frac{n_d}{n'} \alpha'_{d2} \times \frac{n_1}{\Delta n_1} \times \frac{\Delta T}{T} = \frac{\alpha_Q n_d}{\alpha_Q n_d / \alpha_L + n} \times \frac{n_1}{\Delta n_1} \times \frac{\Delta T}{T} \leq \alpha_L \frac{n_1}{\Delta n_1} \times \frac{\Delta T}{T}$$

Ainsi :

$$\frac{(3.3)}{(1)} \leq \frac{1}{2} \times \frac{\Delta T}{T} \approx 7\%$$

Nous ne pouvons pas estimer directement les facteurs  $\alpha'_{12}$  et  $\alpha'_{d1}$ , ceux-ci étant véritablement ternaires. Cependant, (3.1) + (3.2) est certainement du même ordre de grandeur que (3.3). En effet, Mason et Malinauskas (1964) présentent des résultats théoriques sur la dépendance en pression, température et rapport de mélange du facteur de thermodiffusion effectif pour plusieurs

mélanges gazeux binaires dans un milieu poreux. Ce facteur de thermodiffusion est donné par la relation (Van der Valk, 1963; Mason et Malinauskas, 1964):

$$\alpha_{12}(\text{eff}) = \alpha'_{12} + \frac{n_d}{n'} (-\alpha'_{d1} + \alpha'_{d2} - \alpha'_{12}) \quad (3.43)$$

Il est de l'ordre de 1 à 10 fois la valeur de  $\alpha_{12}^0$  obtenue pour un mélange binaire pur {gaz(1) + gaz(2)}, voire inférieur. Or, pour un mélange pur {radon + CO<sub>2</sub>}, Pazdur (1979) a mesuré un facteur de thermodiffusion  $\alpha_{12}^0 = 0,044$  à 340 K, du même ordre de grandeur que les valeurs de  $\alpha_{12}^0$  considérées par Mason et Malinauskas (1964). On a donc certainement  $|\alpha_{12}(\text{eff})| \leq 0,5$  ou bien  $|\alpha_{12}(\text{eff})|$  de cet ordre pour un mélange {radon + CO<sub>2</sub>} dans un milieu poreux. On montre alors facilement que (3.1) + (3.2) est du même ordre de grandeur que (3.3), c.à.d. inférieur ou à peu près égal à 0,5. Il est donc tout à fait raisonnable de supposer que (3.1) + (3.2) + (3.3) est inférieur à 1 en valeur absolue. On a alors :

$$\frac{(3)}{(1)} \leq \frac{n_1}{\Delta n_1} \times \frac{\Delta T}{T} \approx 15\%$$

On peut donc raisonnablement négliger les termes (2) et (3) par rapport au gradient de concentration. De plus, on peut penser que les termes (2) et (3) se compensent partiellement et qu'ils n'affectent pas la valeur moyenne du flux de radon, favorisant ou limitant alternativement l'exhalaison.

- Rapport (4)/(1) :

$$\frac{(4)}{(1)} = \left( \frac{K}{\eta(D_1)^*} \Delta p + \frac{(D_{2K})}{(D_{12})^*} \frac{\Delta p}{p} \right) \frac{n_1}{\Delta n_1}$$

Si on envisage des variations de pression de quelques dizaines de pascals, on voit que le second terme en  $\Delta p/p$  est de l'ordre de 10% si  $(D_{2K}) \approx (D_{12})^*$ , c'est-à-dire si  $K_n \approx 1$ . Le premier terme dépend de la perméabilité K du milieu. Hudson *et al.* (2007) mesurent une perméabilité de  $\sim 10^{-12} \text{ m}^2$  pour leurs simulants martiens avec des grains de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , et Van der Spoel (1998) une perméabilité de  $6 \times 10^{-11} \text{ m}^2$  pour sa colonne de sable avec des grains de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . Rogers et Nielson (1991b) suggèrent la relation empirique suivante :

$$K = \left( \frac{\varepsilon}{500} \right)^2 d_a^{4/3} \exp(-12m^4) \quad (3.44)$$

avec  $\varepsilon$  la porosité,  $d_a$  le diamètre arithmétique moyen des particules (m) et  $m$  le niveau de saturation. Pour  $\varepsilon = 0,4$  et  $m = 0$ , on trouve :

$$\begin{aligned}
K(d_a = 10 \mu\text{m}) &= 1,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \\
K(d_a = 50 \mu\text{m}) &= 1,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \\
K(d_a = 500 \mu\text{m}) &= 2,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2
\end{aligned}$$

en bonne cohérence avec les valeurs précédentes. Avec  $K = 10^{-12} \text{ m}^2$  et  $\eta(\text{CO}_2) = 10^{-5} \text{ Pa.s}$ , on obtient donc :

$$\frac{K \Delta p}{\eta(D_1)^*} \frac{n_1}{\Delta n_1} \approx \frac{10^{-12} \Delta p}{10^{-5} \times 10^{-4}} \frac{n_1}{\Delta n_1} \approx 10^{-3} \Delta p$$

Pour  $\Delta p = 30 \text{ Pa}$  ( $\approx$  variations diurnes de pression à la surface de Mars), on obtient un rapport advection/diffusion de 3%. Le modèle standard de diffusion que nous utilisons étant caractérisé par des grains de 10 et 50  $\mu\text{m}$ , nous pouvons donc négliger l'advection. Notons cependant que pour des grains de 500  $\mu\text{m}$ , on atteint un rapport advection/diffusion non négligeable de 60% pour une même variation de pression. Si nous ne prenons pas en compte pour le moment l'effet des variations de pression dans le modèle, signalons néanmoins qu'il serait peut-être possible à terme d'introduire une paramétrisation similaire à celle présentée par Jacob et Prather (1990).

Nous venons de décrire et de comparer les différents mécanismes responsables du transport d'un gaz en trace dans un milieu poreux – hormis la diffusion de surface, évoquée plus bas – et n'avons finalement retenu que le terme de diffusion de concentration. Une question que nous n'avons pas abordée, et qui est sujet à débat (Schery et Petschek, 1983; Gan *et al.*, 1986; Minkin, 2003), est l'importance de la dynamique d'adsorption-désorption par rapport à la diffusion thermique et à la convection (que nous n'avons pas non plus abordée, mais que nous négligeons également). Il est en effet difficile de savoir si l'augmentation d'exhalaison de radon observée lorsqu'une surface est chauffée est liée à la désorption du radon ou bien à l'augmentation de la diffusion causée par la présence d'un gradient thermique. Notons qu'à quelques dizaines de centimètres sous la surface de Mars, les oscillations saisonnières de température conduisent aussi à une adsorption (ou désorption) du radon et donc à une diminution (ou une augmentation) de la concentration de radon dans l'air des pores. Par exemple, au niveau d'un maximum local de température, la concentration dans l'air des pores peut éventuellement augmenter par rapport aux régions voisines, du simple fait de la désorption, et donc engendrer un gradient de concentration qui a tendance à transporter le radon excédentaire vers les régions voisines plus froides où l'adsorption est plus forte (Figure 3.2). Au contraire, l'effusion thermique transporte le radon des régions les plus froides vers les régions plus chaudes, et s'oppose donc à l'effet précédent, limitant ainsi l'influence de l'adsorption-désorption. Il serait possible d'estimer comme précédemment le rapport entre effusion thermique et diffusion de concentration, mais cela nécessiterait de caractériser le rapport  $n_1/\Delta n_1 \times \Delta T/T$  en fonction de la profondeur  $z$  pour chaque configuration du profil thermique, sachant d'autre part que l'écart  $\Delta n_1$  créé par la variation du coefficient d'adsorption dépend de manière non-linéaire de la variation de

température. Nous supposons dans notre modèle que l'influence des variations de température dans le sol n'affecte le transport du radon que par le biais des phénomènes d'adsorption-désorption et par la dépendance du coefficient de diffusion moléculaire en fonction de la température.

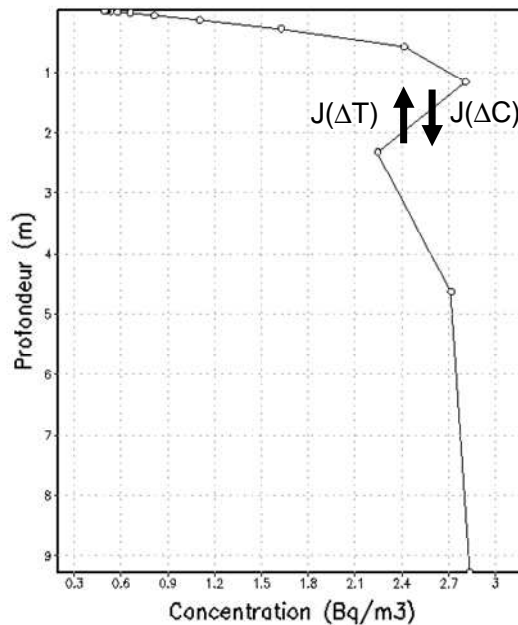


Figure 3.2 : Exemple de profil de concentration pour lequel le gradient de température et le gradient de concentration causé par la désorption s'opposent.

Au-delà de cette discussion, on voit qu'il serait intéressant de mesurer la diffusion du radon dans des milieux poreux sous l'effet d'un gradient thermique pour mieux comprendre les échanges gazeux se produisant lorsque les variations de température des surfaces sont importantes, comme sur Mars, et pour établir l'importance de ce mécanisme dans le transport du radon vers l'intérieur des habitations.

### 3.2. Modèle de production-transport retenu

Nous décrivons à présent le modèle de production-transport retenu. Il est semblable aux modèles de Schery et Whittlestone (1989), Rogers et Nielson (1991a), Van der Spoel (1998), Ferry (2000), si ce n'est qu'il ne prend pas en compte la solubilité du radon dans l'eau mais qu'il explicite la dépendance du coefficient d'adsorption en fonction de la température. Il est donc explicitement couplé au profil de température. La détermination du coefficient de diffusion nécessite un traitement particulier car le sol de Mars est en régime intermédiaire de diffusion et les variations de température y sont importantes, alors que les modèles terrestres supposent un coefficient de diffusion constant, dépendant uniquement du niveau de saturation du sol.

### 3.2.1. Equation de diffusion-adsorption

Soit, respectivement,  $n_a$  et  $n_{ads}$  les nombres d'atomes de radon dans l'air des pores et adsorbés sur les surfaces dans un volume de sol unité. La conservation du nombre d'atomes impose :

$$\begin{cases} \frac{\partial n_a}{\partial t} = -\frac{\partial J_a}{\partial z} - \lambda n_a + E \rho_b C_{Ra} - \alpha_{a \rightarrow s} n_a + \alpha_{s \rightarrow a} n_{ads} \\ \frac{\partial n_{ads}}{\partial t} = -\frac{\partial J_{ads}}{\partial z} - \lambda n_{ads} + \alpha_{a \rightarrow s} n_a - \alpha_{s \rightarrow a} n_{ads} \end{cases} \quad (3.45)$$

avec :

$\lambda$  = constante de désintégration du radon-222 ( $s^{-1}$ )

$E$  = facteur d'émanation, défini comme le rapport entre le nombre d'atomes de radon mobilisés dans l'espace des pores et le nombre total d'atomes de radon produits

$\rho_b$  = densité apparente du milieu poreux (*bulk density*) ( $kg \cdot m^{-3}$ )

$C_{Ra}$  = activité en radium par unité de masse ( $Bq \cdot kg^{-1}$ )

$J_a$  = flux de radon en phase gazeuse ( $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ )

$J_{ads}$  = flux de radon en phase adsorbée ( $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ )

$\alpha_{a \rightarrow s}$  = constante d'adsorption (« a » : air, « s » : surface) ( $s^{-1}$ )

$\alpha_{s \rightarrow a}$  = constante de désorption ( $s^{-1}$ )

On a supposé que tout le radon produit se retrouvait dans l'espace poral « volumique », c.à.d. que le radon éjecté de la matrice minérale ne se retrouve pas directement adsorbé sur les surfaces. Comme l'enthalpie de mise en solution du radon dans la glace est très grande ( $105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Eichler *et al.*, 2000), nous considérons qu'après impaction, freinage et diffusion au travers de la glace jusqu'à l'espace libre des pores, le radon ne migre plus au travers de celle-ci. La présence de glace affecte seulement le facteur d'émanation effectif (voir chapitre 4.2).

Le flux  $J_a$  se limite au flux de gradient de concentration et s'écrit donc :

$$J_a = -(D_1)^* \frac{\partial n_a}{\partial z} \quad (3.46)$$

De même, on peut écrire  $J_{ads}$  sous la forme (Clifford et Hillel, 1983):

$$J_{ads} = -\left(\frac{D_s}{\tau_s}\right) \frac{\partial n_{ads}}{\partial z} \quad (3.47)$$

avec :

$D_s$  = coefficient de diffusion superficielle ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\tau_s$  = tortuosité de surface (sans unité)

Soit  $C_a$  et  $C_{ads}$  les activités en radon par unité de volume d'air ( $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}(\text{air})$ ) et par unité de masse solide ( $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), respectivement :

$$\begin{cases} C_a = \frac{\lambda n_a}{\varepsilon} \\ C_{ads} = \frac{\lambda n_{ads}}{\rho_b} \end{cases} \quad (3.48)$$

avec :

$\varepsilon$  = porosité du milieu poreux (sans unité).

Le système d'équations (3.45) devient donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varepsilon C_a)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( (D_1)^* \frac{\partial(\varepsilon C_a)}{\partial z} \right) - \lambda \varepsilon C_a + \lambda E \rho_b C_{Ra} - \alpha_{a \rightarrow s} \varepsilon C_a + \alpha_{s \rightarrow a} \rho_b C_{ads} \\ \frac{\partial(\rho_b C_{ads})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{D_s}{\tau_s} \frac{\partial(\rho_b C_{ads})}{\partial z} \right) - \lambda \rho_b C_{ads} + \alpha_{a \rightarrow s} \varepsilon C_a - \alpha_{s \rightarrow a} \rho_b C_{ads} \end{cases} \quad (3.49)$$

Clifford et Hillel (1983) estiment le terme de diffusion superficielle pour l'eau adsorbée et trouvent qu'elle est probablement négligeable, sauf éventuellement dans les régions les plus froides. Il n'existe malheureusement aucune donnée sur la diffusion superficielle du radon, hormis sa possible mise en évidence dans les expériences de diffusion de Thamer *et al.* (1981). Nous faisons donc l'hypothèse que la diffusion de surface est négligeable par rapport à la diffusion "volumique".

Si l'on suppose que les concentrations  $C_a$  et  $C_{ads}$  se retrouvent instantanément à l'équilibre lorsque l'une d'elles varie, ou tout du moins sur des échelles de temps faibles par rapport au temps caractéristique de transport, alors il y a, à tout instant, égalité des termes de transfert entre les deux phases :

$$\alpha_{a \rightarrow s} \varepsilon C_a = \alpha_{s \rightarrow a} \rho_b C_{ads} \quad (3.50)$$

Soit :

$$\frac{C_{ads}}{C_a} = \frac{\alpha_{a \rightarrow s} \varepsilon}{\alpha_{s \rightarrow a} \rho_b} = k_{ads} \quad (3.51)$$

avec :

$k_{ads}$  = coefficient d'adsorption ( $m^3.kg^{-1}$ ).

Dans ce cas, les équations (3.49) sont découplées. En effet, si l'on suppose les deux phases en équilibre (équation 3.51) et que l'on additionne ces deux équations (équations 3.49), on obtient une équation en  $C_a$  seulement. Si l'on suppose de plus que la porosité est homogène, on a :

$$\frac{\partial(\beta C_a)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon (D_1)^* \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) - \lambda \beta C_a + \lambda E \rho_b C_{Ra} \quad (3.52)$$

où  $\beta$ , le coefficient de porosité apparente (*partition-corrected porosity*), en l'absence de phase liquide, est défini par :

$$\beta = \varepsilon + \rho_b k_{ads} \quad (3.53)$$

Notons que si le temps caractéristique de transport est plus petit que le temps de mise à l'équilibre des deux phases, alors il est nécessaire de traiter le système d'équations couplées (3.49).

D'après la définition de  $D_b$ , on a par ailleurs:

$$D_b = \varepsilon (D_1)^* \quad (3.54)$$

que l'on peut réécrire :

$$D_b = \frac{\varepsilon}{\tau} \left( \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (3.55)$$

Dans cette expression, on a remplacé  $D_{1K}$  donné par la relation (3.15) par  $D_K = \tau D_{1K}$ , pour faire ressortir le facteur de porosité-tortuosité en facteur commun.

On aboutit ainsi à l'équation finale utilisée dans le modèle :

$$\boxed{\frac{\partial(\beta C_a)}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left( D_b \frac{\partial C_a}{\partial z} \right)}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\lambda \beta C_a}_{\text{Désintégration}} + \underbrace{\lambda E \rho_b C_{Ra}}_{\text{Production}}} \quad (3.56)$$

que l'on peut réécrire :

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial z} \left( D_b \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) - \left( \lambda + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} \right) C_a + \frac{\lambda E \rho_b C_{Ra}}{\beta} \quad (3.57)$$



### 3.2.2. Validité de l'hypothèse d'un équilibre $C_{ads}$ - $C_a$ instantané

On a supposé que l'équilibre entre  $C_{ads}$  et  $C_a$  était instantané. En réalité, il est probable que la dynamique de désorption soit lente par rapport à la dynamique de diffusion. En effet, Van der Spoel (1998) a mesuré une constante de désorption  $\alpha_{s \rightarrow a}$  de  $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour du sable sec et un coefficient d'adsorption de  $1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Pour comparer cette valeur à nos propres données mesurées à partir du JSC-Mars 1 (voir chapitre 4), il serait nécessaire de connaître la surface spécifique du sable qu'il a utilisé, mais celle-ci n'a pas été mesurée. En effet,  $k_{ads}$  est proportionnel à la surface spécifique et inversement proportionnel à  $\alpha_{s \rightarrow a}$ . Van der Spoel (1998) indique une valeur de  $7,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en supposant les grains de taille uniforme égale à  $150 \mu\text{m}$ . Ramené à surface spécifique équivalente, il trouve donc un coefficient d'adsorption  $k_{ads}$  dix fois supérieur à la valeur du JSC-Mars1 obtenue à température ambiante. Il est toutefois possible que ce rapport soit surestimé, la surface spécifique étant généralement plus grande que la surface géométrique. Les coefficients d'adsorption sont donc du même ordre de grandeur, et on peut utiliser la même constante de désorption, à un facteur 10 près. A 210 K, la valeur du coefficient d'adsorption étant environ 30 fois supérieure à sa valeur à température ambiante, on obtient donc une constante de temps de désorption :

$$T_{s \rightarrow a} = \frac{30 \times (0,1 \text{ à } 1)}{\alpha_{s \rightarrow a}(298\text{K})} \approx 0,5 \text{ à } 6,0 \text{ heures}$$

Cela signifie que, si dans un volume donné placé à 210 K, on diminue subitement la concentration de radon dans l'air  $C_a$  (en faisant le vide par exemple), la concentration de radon adsorbé  $C_{ads}$  (et donc aussi  $C_a$ ) mettra un temps de l'ordre de quelques fois  $T_{s \rightarrow a}$  pour atteindre sa nouvelle valeur d'équilibre. De même, considérons un système fermé dont on augmente subitement la température (de  $T_0 = 210\text{K}$  à  $T_1 = 240\text{K}$  par exemple, ce qui reflète les variations rapides de température à la surface de Mars). Si l'on néglige la production et la décroissance du radon (dont la dynamique est beaucoup plus lente), on obtient d'après (3.49) (sachant que  $C_{total}$  reste constant):

$$\frac{\partial(\rho_b C_{ads})}{\partial t} = \alpha_{a \rightarrow s} \varepsilon C_a - \alpha_{s \rightarrow a} \rho_b C_{ads} = \alpha_{a \rightarrow s} (C_{total} - \rho_b C_{ads}) - \alpha_{s \rightarrow a} \rho_b C_{ads} \quad (3.58)$$

D'où :

$$C_{ads}(t) = \frac{\alpha_{a \rightarrow s}}{\underbrace{\alpha_{s \rightarrow a} + \alpha_{a \rightarrow s}}_{T=T_1}} \frac{C_{total}}{\rho_b} + \left( \underbrace{C_{ads}(0)}_{T=T_0} - \frac{\alpha_{a \rightarrow s}}{\underbrace{\alpha_{s \rightarrow a} + \alpha_{a \rightarrow s}}_{T=T_1}} \frac{C_{total}}{\rho_b} \right) \times \exp \left[ - \frac{(\alpha_{s \rightarrow a} + \alpha_{a \rightarrow s})}{T=T_1} t \right] \quad (3.59)$$

Soit :

$$C_{ads}(t) = k_{ads}(T_1) C_a(\infty) + (C_{ads}(0) - k_{ads}(T_1) C_a(\infty)) \times \exp \left[ - \underbrace{(\alpha_{s \rightarrow a} + \alpha_{a \rightarrow s})}_{\approx \alpha_{s \rightarrow a}(T=T_1)} t \right] \quad (3.60)$$

Le temps caractéristique d'atteinte de l'équilibre entre la phase vapeur et la phase adsorbée est donc  $T_{eq} = (\alpha_{s \rightarrow a} + \alpha_{a \rightarrow s})^{-1}$ . Comme  $\alpha_{s \rightarrow a} \gg \alpha_{a \rightarrow s}$  (voir, par exemple, les valeurs de Van der Spoel), la concentration dans l'une ou l'autre des phases atteint sa nouvelle valeur d'équilibre avec une constante de temps  $T_{s \rightarrow a}$  caractéristique de la nouvelle température  $T_1$ . Pour  $T_1 = 240$  K, on trouve  $T_{s \rightarrow a} \approx 0,14$  à 1,4 heure. On voit donc que le fait de supposer un équilibre instantané dans des zones où la température fluctue rapidement, typiquement au niveau des premiers centimètres du sous-sol, n'est pas totalement justifié : lorsque cette couche se réchauffe rapidement en début de matinée, le radon n'est pas désorbé instantanément, mais sur une durée qui peut aller de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures, en fonction de la température et de la valeur réelle de  $\alpha_{s \rightarrow a}(298K)$ , que nous ne connaissons pas précisément. Cependant, nous verrons que les variations de température sur les premiers centimètres du sous-sol affectent très peu le taux d'exhalaison, de sorte que l'on peut négliger la dynamique de désorption. En effet, plus profondément, le profil de température varie sur des échelles de temps beaucoup plus grandes que  $T_{s \rightarrow a}$ .

L'équation (3.56) fait apparaître les paramètres de production et de transport du modèle. L'obtention de ces paramètres sera décrite de manière approfondie dans le chapitre 4. Nous n'en résumons ici que les grandes lignes.

### 3.2.3. Terme source

#### 3.2.3.1. Teneur en radium $C_{Ra}$ ( $Bq.kg^{-1}$ )

Elle est, dans notre modèle, déterminée à partir de la carte du thorium-232 déduite des données GRS de *Mars Odyssey*, en supposant un rapport  $^{238}U/^{232}Th$  constant et un équilibre séculaire entre  $^{238}U$  et  $^{226}Ra$  (égalité des activités). Le rapport  $^{238}U/^{232}Th$  est fixé à 1/3,25 (voir chapitre 4.1). La teneur en radium est supposée homogène verticalement sur une dizaine de mètre. Les données utilisées sont les cartes  $5^\circ \times 5^\circ$  publiées par l'Université d'Arizona et interpolées au niveau des mailles du GCM.

La conversion  $^{232}Th$  (ppm)  $\rightarrow$   $^{226}Ra$  ( $Bq.kg^{-1}$ ) est donnée par la relation :

$$C_{Ra} = \frac{C(^{232}Th, ppm)}{3,25} \times 10^{-6} \times \lambda(^{238}U) \times \frac{N_{avogadro}}{M(^{238}U, kg.mol^{-1})} \quad (3.61)$$

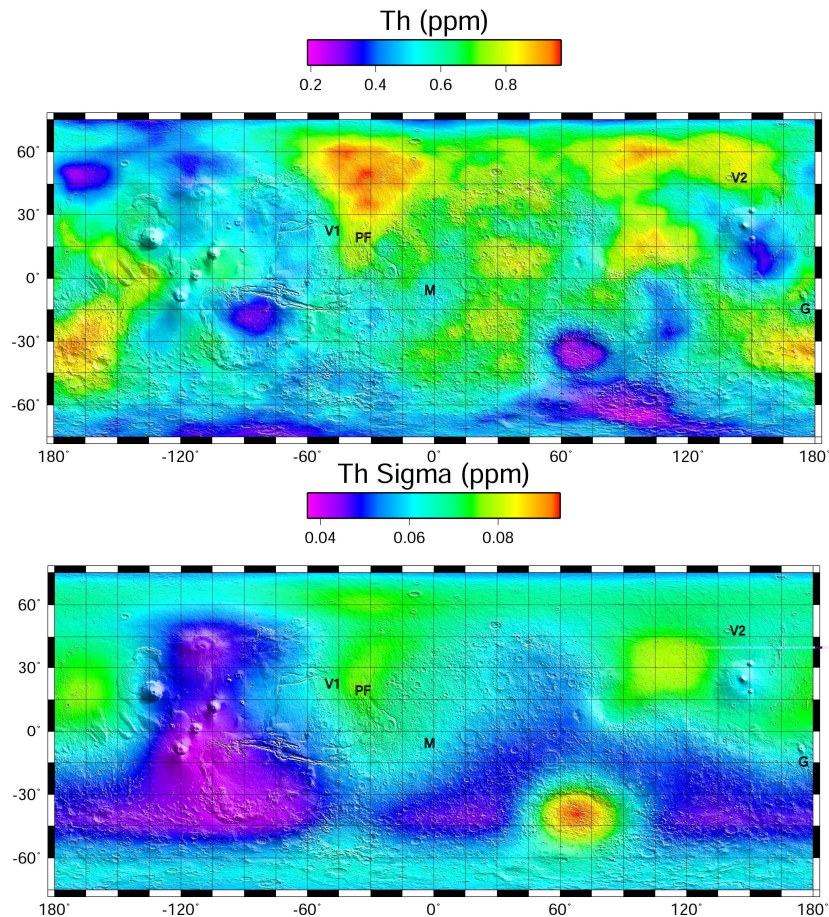


Figure 3.3 : Teneurs en thorium-232 (et son incertitude à  $1\sigma$ ) mesurées à partir de la raie à 2614 keV du thallium-208 par le spectromètre gamma de *Mars Odyssey* sur les premières dizaines de centimètres du sous-sol, durant la période allant du 06/04/02 au 04/03/05 (source : <http://grs.lpl.arizona.edu/specials/Maps/>). V1, V2, PF et M et G désignent les sites d'atterrissage de *Viking 1*, *Viking 2*, *Pathfinder*, *Opportunity* (Meridiani Planum) et *Spirit* (Gusev).

### 3.1.3.2. Facteur d'émanation $E$

La figure 3.4 présente un profil typique du facteur d'émanation en fonction de la teneur en eau d'un sol. Pour simplifier, on peut dire que la valeur du palier  $E_{\text{saturé}}$  dépend de la distribution du radium dans les grains du sol et de l'état de surface de ces particules (présence de mésopores). La valeur de la pente dépend de la distribution en tailles des pores. Plus ceux-ci sont larges, plus la pente est raide. Enfin, la valeur de  $E_{\text{sec}}$  est contrôlée par plusieurs mécanismes que nous décrivons en détail dans le chapitre 4. Nous verrons qu'il est légitime de fixer une valeur de  $E_{\text{sec}}$  très faible ( $\approx 0\%$ ), sauf si le radium est distribué à la surface d'un matériau très altéré, comme le sont les palagonites étudiées (JSC Mars-1). Cela suppose néanmoins une action assez importante de l'eau pour l'altération des surfaces dans l'histoire géologique du matériau.

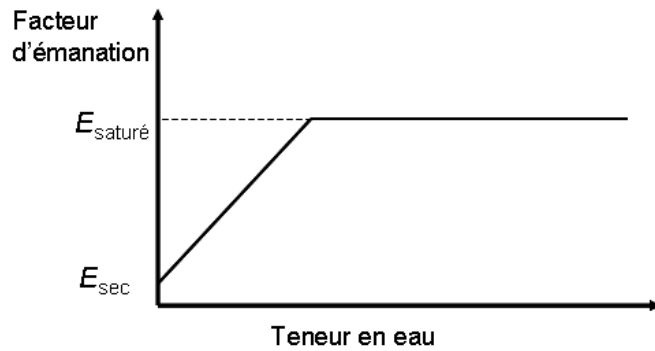


Figure 3.4 : Schéma simplifié de la relation entre facteur d'émanation et teneur en eau.

Nous envisagerons quatre scénarios, correspondant à quatre profils d'émanation :

- **Scénario 1 : Emanation de type lunaire**

Le sol est totalement sec. L'émanation est supposée constante, verticalement et horizontalement, égale à la valeur mesurée sur les échantillons lunaires (<1%). Nous fixerons  $E = 1\%$ .

- **Scénario 2 : Scénario "standard"**

Le radium est distribué en surface des grains, sur une épaisseur de l'ordre de grandeur de la portée des atomes de recul dans la phase solide ( $\approx 35$  nm), d'où  $E_{\text{saturé}} = 25\%$ . On prend  $E_{\text{sec}} = 0\%$ . Le matériau est assez composite, présentant une large gamme granulométrique, et donc une large distribution de tailles de pores. Le palier d'émanation est donc atteint pour une teneur en eau assez grande (10% en masse). C'est un profil terrestre typique (ex : Thamer *et al.*, 1981 ; Pellegrini, 1999 et Barillon *et al.*, 2005).

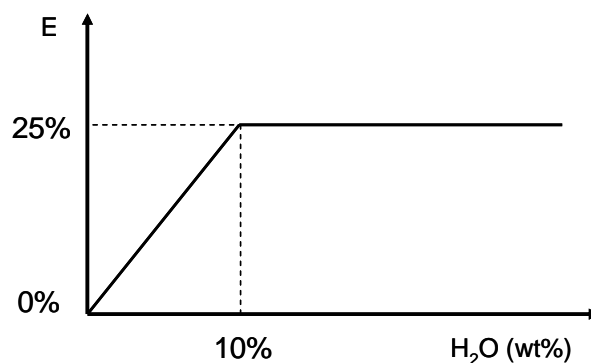


Figure 3.5 : Profil d'émanation du scénario 2.

- **Scénario 3 :**

La seule différence avec le scénario 2 est la pente de la courbe d'émanation. Celle-ci est beaucoup plus raide : le palier est atteint pour une teneur en eau de 1% en masse. Ce profil est caractéristique d'un sol assez grossier, constitué de particules de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ , et présentant donc des tailles de pores assez larges (Van der Spoel, 1998 ; Pellegrini, 1999 ; Barillon *et al.*, 2005). La surface spécifique est réduite à  $1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

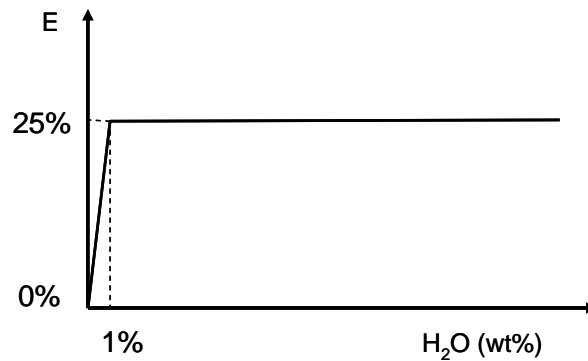


Figure 3.6 : Profil d'émanation du scénario 3.

- **Scénario 4 : Scénario « JSC Mars-1 »**

On utilise pour ce scénario la courbe expérimentale obtenue à partir de cendres volcaniques (palagonites d'un cône de cendres volcaniques d'Hawaii). Celles-ci ont subi une altération importante due à la présence d'eau et présentent donc une surface spécifique importante, liée à une porosité interne développée.

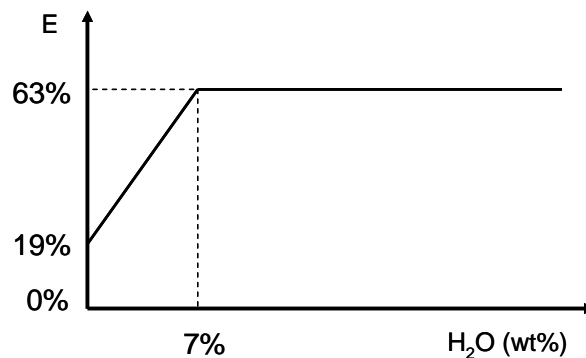


Figure 3.7 : Profil d'émanation du scénario 4.

## 3.2.4. Termes de transport

### 3.2.4.1. Coefficient de diffusion $D_b$

Celui-ci dépend de 3 paramètres, comme l'indique la relation (3.55) :

- Facteur de porosité-tortuosité :

Le facteur de tortuosité-porosité dépend de la structure du milieu poreux (granulométrie, empilement des grains) et du niveau de saturation des pores.

Comme le résumait Clifford et Hillel (1983), les informations sur la granulométrie du sol martien proviennent de plusieurs sources. Tout d'abord, le régolithe lunaire, qui présente une distribution granulométrique caractérisée par un diamètre médian compris entre 40 et 130  $\mu\text{m}$ . Mais l'action de l'érosion sur Mars peut conduire à la présence de particules beaucoup plus fines. La poussière atmosphérique, par exemple, a un rayon moyen de 1,5  $\mu\text{m}$ , et les mesures de surface spécifique réalisées par le *Gas Exchange Experiment* (GEX) de *Viking* conduisent à une surface spécifique de 17  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (Ballou *et al.*, 1978), qui, ramenée à des particules sphériques de diamètre uniforme, correspondrait à un diamètre de particules de 0,14  $\mu\text{m}$ . Mais il est fort possible que ces particules s'agrègent pour former des agglomérats de taille supérieure, que ce soit par processus chimiques (cimentation) ou physiques (forces électrostatiques, gel/dégel). L'analyse mécanique du sol effectuée par les landers *Viking* suggèrent en effet que le sol est constitué de particules <100  $\mu\text{m}$  qui s'agrègent. Les images prises par le *Microscopic Imager* des rovers MER révèlent également un sol constitué de grains arrondis de taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$  (Hudson *et al.*, 2007). Enfin, les mesures d'inertie thermique effectuées depuis l'orbite suggèrent l'existence de régions de faible inertie thermique caractérisées par une fraction importante de grains de poussière non consolidés de taille < 40  $\mu\text{m}$ , les régions de plus forte inertie thermique étant composées de particules de poussière indurées ou de particules de la taille de grains de sable allant de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  à 5000  $\mu\text{m}$ , ou bien de cailloux ou de rochers. La mission Phoenix effectuera bientôt des analyses plus détaillées, bien que locales.

Le modèle de sol que nous retiendrons est constitué d'un empilement aléatoire de sphères de 10 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre (1/3 des sphères ayant un diamètre de 50  $\mu\text{m}$ ). Dans le scénario 3 présenté ci-dessus, où le matériau est plus grossier, nous considérerons des sphères de diamètre 100 et 500  $\mu\text{m}$ . Le choix de ce milieu poreux fixe la valeur du facteur de tortuosité-porosité, qu'il est possible de déterminer numériquement. L'ajout de la phase liquide (supposée sous forme d'eau adsorbée ou de glace) permet aussi de déterminer le profil  $\varepsilon/\tau = f(S_w)$  où  $S_w$  est le niveau de saturation (fraction

du volume des pores occupée par l'eau). Pour  $S_w = 0\%$ , on trouve une porosité de 0,436 et une tortuosité de 1,45.

Ce milieu est homogène verticalement et horizontalement. On pourra bien sûr utiliser par la suite plusieurs granulométries pour décrire des régions aux propriétés thermiques ou optiques différentes.

- Coefficient de diffusion moléculaire  $D_{12}(\text{CO}_2 - \text{Rn})$  :

Celui-ci dépend de la pression et de la température. Pour chaque colonne verticale, la pression est prise égale à la pression de surface. La température est déterminée en chaque maille verticale et à chaque pas de temps par le modèle thermique du sol.

- Coefficient de diffusion de Knudsen  $D_K$  :

$D_K$  dépend de la géométrie du milieu poreux et de la vitesse thermique des atomes, donc de la température. Il est déterminé numériquement pour chaque type de milieu poreux par un modèle de marche aléatoire.

### 3.2.4.2. Coefficient de porosité apparente $\beta$

On peut développer la relation (3.53) pour expliciter les paramètres dont dépend le coefficient  $\beta$ :

$$\begin{aligned}\beta &= \varepsilon(S_w) + \rho_b k_{ads}(S, Q, T, S_w) \\ &= \varepsilon_0 \times [1 - S_w] + \rho_b \times k_{ads}^0(S, S_w) \times \exp\left[\frac{Q}{RT}\right]\end{aligned}\quad (3.62)$$

Le premier terme du membre de droite correspond à la réduction de la porosité par la présence d'eau :  $\varepsilon_0$  est la porosité à sec. Le second terme décrit le facteur d'adsorption. Il dépend de la masse volumique apparente (prise égale à  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ), de la surface spécifique  $S$  ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), du niveau de saturation  $S_w$ , de la température et de l'enthalpie d'adsorption  $Q$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ), qui elle-même dépend de la présence d'autres gaz adsorbables, notamment du  $\text{CO}_2$ .

L'expression de  $k_{ads}^0(S, S_w)$  dépend des hypothèses faites sur la nature de l'eau porale. Si l'on considère que l'eau est exclusivement sous forme adsorbée, alors on utilisera :

$$k_{ads}^0(S, S_w) = k_{ads}^0(S_{ref}, S_w = 0) \times S \times \exp[-b S_w] \quad (3.63)$$

avec  $S_{ref} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette expression traduit la dépendance linéaire du coefficient d'adsorption en fonction de la surface spécifique, intuitivement raisonnable et vérifiée de manière expérimentale (voir chapitre 4.4). La décroissance exponentielle traduit la rapide décroissance du coefficient d'adsorption en fonction du niveau de saturation. Cette dépendance a un fondement expérimental, mais nous verrons que la modélisation des milieux poreux prédit une dépendance identique, avec la même valeur du coefficient  $b$ , si l'on considère que le radon n'est adsorbé que sur les surfaces sèches, dont l'aire diminue lorsque  $S_w$  augmente. Nous prendrons une valeur moyenne de  $b$  égale à 13, plutôt que la valeur de 16 obtenue pour le milieu poreux bimodal (modes 5 / 1) utilisé pour la modélisation de la diffusion, de façon à limiter la dépendance des résultats par rapport au modèle de milieu poreux retenu.

Si l'on considère que l'eau est à la fois sous forme adsorbée et sous forme de glace, on utilise la relation :

$$k_{ads}^0(S, S_w) = k_{ads}^0(S_{ref}, S_w = 0) \times S(S_w^{ice}) \times \exp[-b S_w^{ads}] \quad (3.64)$$

Rigoureusement, il faudrait différencier la valeur du coefficient d'adsorption selon que le radon s'adsorbe sur de la glace, sur une surface recouverte d'eau adsorbée ou sur une surface sèche. Heureusement, l'enthalpie d'adsorption du radon sur la glace mesurée par Eichler *et al.* (2000) est très proche de celle que nous avons mesurée sur le JSC-Mars 1 en présence de  $\text{CO}_2$  ( $19,2 \pm 1,6$  et  $19,8 \pm 1,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivement). Une telle distinction n'est donc pas nécessaire. En revanche, la présence de glace diminue légèrement la surface spécifique. Cette diminution a été caractérisée en calculant la surface totale  $S(S_w)$  en contact avec les pores en fonction du niveau de saturation. Nous supposons  $S(S_w^{ice}) \approx S(S_w)$ . La proportion entre eau adsorbée et glace n'est bien sûr pas contrainte. Dans le cadre du scénario 2, lorsque la carte hydrogène de *Mars Odyssey* est prise comme référence (scénario 2B), nous fixons arbitrairement :  $S_w^{ads} = S_w(\text{H}_2\text{O} = 2 \text{ wt}\%)$  et  $S_w^{ice} = S_w(\text{H}_2\text{O} = X \text{ wt}\%) - S_w^{ads}$ . L'influence de l'eau adsorbée est prise en compte par la fonction exponentielle. On suppose donc implicitement que toute l'eau adsorbée recouvre les surfaces non recouvertes de glace, alors qu'en réalité, cette fine couche d'eau non gelée peut aussi se situer entre la glace et le solide (*cf.* Figure 4.29).

La valeur prise pour la surface spécifique  $S$  correspond à l'unique mesure de surface réalisée par le *Gas Exchange Experiment* (GEX) de *Viking*, de  $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Ballou *et al.*, 1978). Celle-ci ne correspond pas à la surface spécifique de l'assemblage sphérique retenu (sphères de 10 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre), de  $\approx 0.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mais comme indiqué plus haut, les particules plus fines sont probablement regroupées en agglomérats, de sorte que surface géométrique et surface spécifique peuvent être très différentes. Pour le scénario 3, nous diminuons la surface spécifique considérée de plus d'un



ordre de grandeur, et fixons arbitrairement une surface spécifique de  $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ceci nous permettra également de voir l'influence de la valeur de  $S$  sur le taux d'exhalaison.

Nous voyons au travers de la relation (3.62) que le facteur  $\beta$  est très sensible à la température. Il est donc recalculé à chaque pas de temps et en chaque point vertical, après actualisation de la température. Il dépend indirectement des paramètres qui contrôlent le profil de température, à savoir l'albédo et l'inertie thermique.

### 3.2.5. Profil de concentration, longueur de diffusion et taux d'exhalaison dans un milieu homogène

Si l'on suppose le sol semi-infini et parfaitement homogène, y compris en température, alors on peut résoudre simplement l'équation (3.56). Avec la condition limite  $C_a(z = 0) = 0$ , on trouve :

$$C_a(z) = \frac{E \rho_b C_{Ra}}{\beta} \left( 1 - e^{-z/L_{diff}} \right) \quad (3.65)$$

où  $L_{diff}$  est une longueur caractéristique appelée longueur de diffusion et égale à :

$$L_{diff} = \sqrt{\frac{D_b}{\lambda \beta}} = \sqrt{\frac{D_{eff}}{\lambda}} \quad (3.66)$$

$D_{eff} = D_b / \beta$  est le coefficient de diffusion effectif, conformément aux définitions données plus haut (pour  $k_{ads} = 0$ , on retrouve  $D_{eff} = D_b / \varepsilon$ ). La valeur de  $L_{diff}$  donne une bonne indication de la profondeur sur laquelle on peut sonder le sol avec la « méthode radon ». Elle est limitée par la demi-vie de 3,8 jours du radon et par l'adsorption, via le coefficient de porosité apparente  $\beta$ , qui diminue le coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  :  $L_{diff}$  est donc sensible à la température. A chaque collision avec une paroi froide, l'atome de radon reste piégé pendant un certain temps, ce qui ralentit son transport et la distance qu'il peut parcourir avant de se désintégrer. Sur la figure 3.8, nous présentons le profil exponentiel de la concentration en radon dans l'air des pores donné par la relation (3.65). En  $z = \infty$ , celle-ci est en équilibre séculaire avec l'activité de radium, modulée par le facteur d'émanation, et diminuée de la fraction adsorbée (facteur  $1/\beta$ ). Ce profil est tout à fait typique de ceux mesurés sur le terrain (ex.: Duenas *et al.*, 1993).

Nous présentons dans le tableau 3.1 les valeurs des coefficients  $k_{ads}$  et  $\beta$  en fonction de la température, pour une valeur du coefficient de diffusion  $D_b$  de  $10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et pour une surface spécifique  $S$  de  $17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , avec la longueur de diffusion correspondante.

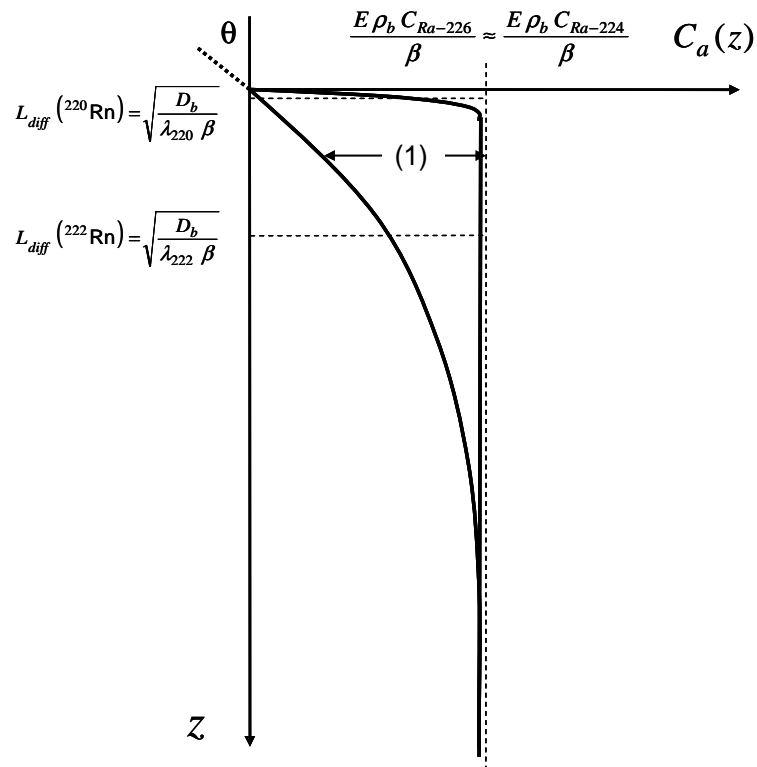


Figure 3.8 : Profil théorique de concentration de radon et de thoron dans l'air du sol ( $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  d'air), en supposant un rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  ( $\text{ppm}/\text{ppm}$ )= 1/3 et un facteur d'émanation identique. Le rapport des longueurs de diffusion est égal à la racine carrée de l'inverse du rapport des demi-vies, soit un rapport  $\approx 80$ .

Tableau 3.1 : Coefficients d'adsorption, de porosité apparente et longueur de diffusion en fonction de la température (en Kelvin) pour une surface spécifique  $S=17 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , un coefficient de diffusion *bulk*  $D_b=10^{-4} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  et un niveau de saturation  $S_w=0\%$ .

| Température | $k_{\text{ads}}$ ( $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | $\beta$ | $L_{\text{diff}}$ (m) |
|-------------|--|---------|-----------------------|
| 150         | 5819   | 7566    | 0.08                  |
| 160         | 2157   | 2805    | 0.13                  |
| 170         | 898  | 1169    | 0.20                  |
| 180         | 413  | 537     | 0.30                  |
| 190         | 206  | 268     | 0.42                  |
| 200         | 110  | 143     | 0.58                  |
| 210         | 62.3   | 81.5    | 0.76                  |
| 220         | 37.2   | 48.9    | 0.99                  |
| 230         | 23.2   | 30.7    | 1.25                  |
| 240         | 15.1   | 20.1    | 1.54                  |
| 250         | 10.1   | 13.7    | 1.87                  |
| 260         | 7.0  | 9.6     | 2.22                  |
| 270         | 5.0  | 7.0     | 2.61                  |
| 298         | 2.2  | 3.3     | 3.78                  |

Le flux à la surface, ou taux d'exhalaison, s'exprime (en atome.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) :

$$\Phi(0) = \frac{1}{\lambda} \times D_b \times \frac{\partial C_a(0)}{\partial z} = \frac{D_b}{\lambda} \times \frac{E \rho_b C_{Ra}}{\beta} \times \frac{1}{L_{diff}} \quad (3.67)$$

Soit :

$$\Phi(0) = E \rho_b C_{Ra} L_{diff} = E \rho_b C_{Ra} \sqrt{\frac{D_b}{\lambda \beta}} \quad (3.68)$$

Le flux est simplement le produit du facteur d'émanation, de l'activité en radium par unité de volume et de la longueur de diffusion. A  $L_{diff}$  constant, le flux augmente avec l'angle  $\theta$  (figure 3.8). A  $C_{a(\infty)}$  constant, il augmente lorsque  $\theta$  diminue. Le profil de la concentration totale en radon dans les pores,  $C_{ads} + C_a$ , est le même que celui de  $C_a$ , multiplié par  $\beta$ . Aussi, on peut retrouver l'expression du flux en notant qu'il est égal à la quantité de radon émané qui n'est plus dans le sol, donc égal à l'aire de la surface (1) de la figure 3.8 multipliée par  $\beta$ .

### 3.2.6. Etude analytique de sensibilité

A partir de la relation (3.68) valable pour un sol homogène, on peut déterminer la sensibilité du flux en fonction des paramètres d'entrée de manière analytique. A titre récapitulatif, nous indiquons les principaux paramètres qui contrôlent le flux et dont la valeur doit être spécifiée. La notation  $\Delta$  désigne la structure du milieu poreux, dont l'influence ne peut pas être caractérisée analytiquement :

$$\Phi(0) = E(S_w, \Delta) \rho_b C_{Ra} \sqrt{\frac{D_b(S_w, \Delta, T, p)}{\lambda \beta(Q, T, S_w, S, \rho_b)}} \quad (3.69)$$

La principale dépendance en température se fait via le coefficient d'adsorption, qui lui est lié de manière exponentielle. La température est probablement connue avec une assez bonne précision, et une incertitude de 5K conduit à une incertitude sur le flux de 10 à 15% seulement. L'influence de l'albédo et de l'inertie thermique sera étudiée à partir de la version 1D du GCM (voir chapitre 5).

Le coefficient  $\beta$  dépend de manière quasi-linéaire de la surface spécifique : réduire d'un facteur 10 la valeur de S augmente donc le flux d'un facteur  $\approx 3$ .

L'incertitude à  $1\sigma$  sur la teneur en thorium est donnée sur la figure 3.3. L'incertitude relative varie d'environ 10 à 20%. L'incertitude la plus importante porte donc sur les variations du rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ , qui n'est pas accessible. Nous discutons cependant de la validité d'un rapport constant dans le chapitre suivant. Comme la portée des rayons gamma du thallium-208 dans le sol martien

est de l'ordre de la dizaine de centimètres et que la longueur de diffusion du radon est de l'ordre du mètre, l'erreur sur le profil vertical de radium est probablement faible.

L'incertitude relative sur  $Q$  est assez faible (10% à  $2\sigma$ ). Elle induit une incertitude d'environ 10% sur la valeur du flux à 210K et 15% à 180K.

La relation (3.69) résume bien l'importance de l'eau sur la production et le transport du radon. Le facteur d'émanation, et donc le flux, varie à peu près linéairement avec  $S_w$  jusqu'à la valeur du palier, puis devient constant. Le paramètre  $\beta$  décroît de manière exponentielle avec la quantité d'eau adsorbée. Avec seulement 1% d'eau en masse (soit  $S_w \approx 3,3\%$ ), le flux augmente de 20%, toutes choses étant égales par ailleurs. Par contre, les résultats de la modélisation des milieux poreux indiquent que  $D_b$  diminue avec  $S_w$  de manière quasi-linéaire jusqu'à  $S_w$  compris entre 40 et 50% (soit 11 à 13% en masse), valeur au-delà de laquelle le milieu ne permet plus la percolation. Aussi, lorsque la teneur en hydrogène interprétée en masse d'eau équivalente dépasse la valeur de 13%, la diffusion est bloquée dans le modèle, ce qui fait que les régions des hautes latitudes n'exhalent pas de radon. En réalité, il se peut qu'au gré du gel/dégel, des fissures se créent dans la glace et que la diffusion du radon demeure possible (Fisher, 2005). Pour une teneur en eau de 1% en masse, on trouve que le coefficient de diffusion ne diminue que de 6%, soit une diminution du flux de 2% seulement. Pour une teneur en eau de 11%, la valeur de  $D_b$  est divisée par 5, ce qui conduit à une réduction du flux de 55%. Le radon mérite donc bien la qualification de "sonde à eau" sur la planète Mars.

Enfin, il existe une incertitude sur le paramètre  $S_w$ , dont dépendent formellement  $D_b$  et  $\beta$ . Notons que, tel qu'il est implémenté, le facteur d'émanation  $E$  dépend lui, en réalité, de la teneur en eau massique  $f_{H_2O}$  (wt%). La relation entre niveau de saturation  $S_w$  (pourcentage du volume des pores occupé par l'eau) et pourcentage en masse est donnée par :

$$f_{H_2O} \text{ (wt\%)} = \frac{\varepsilon S_w \rho_{H_2O}}{\varepsilon S_w \rho_{H_2O} + (1 - \varepsilon) \rho_{solide}} \quad (3.70)$$

L'incertitude sur  $S_w$  dépend donc de l'incertitude sur  $\rho_{solide}$  et  $\varepsilon \cdot \rho_{H_2O}$  est la densité de la glace, prise égale à  $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$ .

### 3.2.7. Interprétation des données $^{214}\text{Bi}$ et rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ apparent

Vu que la teneur en uranium est déterminée à partir d'une des raies gamma du bismuth-214, qui est produit moins d'une heure après la désintégration du radon, les cartes dites d' "uranium" sont en

réalité très proches de cartes radon. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, le rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  est généralement constant au premier ordre. Or, les résultats préliminaires du spectromètre gamma de *Mars Odyssey* (GRS), non publiés et encore sujets à caution, semblent indiquer un rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  moyen environ deux fois plus grand que sa valeur typique terrestre et sa valeur dans les météorites SNC ou considérée dans les modèles de différenciation de la planète Mars (voir chapitre 4.1). Il est difficile d'invoquer des mécanismes géochimiques pouvant conduire à une telle singularité sur toute la planète. Nous proposons donc d'expliquer un tel résultat par la mobilité du radon. En effet, si celui-ci est transporté du sous-sol vers l'atmosphère sur une profondeur supérieure à la portée des rayons gamma du bismuth-214 dans le sol martien, alors il aura pour effet d'augmenter le signal "uranium" apparent. Le problème est que si du radon se trouve dans l'atmosphère, le GRS, depuis son orbite, ne peut faire la distinction entre le radon atmosphérique et le radon resté piégé dans le sol. Ce problème est fréquemment rencontré dans la prospection aéroportée d'uranium sur Terre, où selon les conditions météorologiques ou topographiques (précipitations, inversion de température, fond de vallée), l'essentiel du signal gamma peut être d'origine atmosphérique et nécessite alors d'être soustrait. Il existe plusieurs méthodes de correction pour soustraire ce bruit (Erdi-Krausz *et al.*, 2003), mais celles-ci ne sont pas envisageables pour traiter les données de *Mars Odyssey*. Il existe également une méthode d'analyse gamma différentielle des raies du radium-2226, du plomb-214 et du bismuth-214 qui permet de déduire le taux d'exhalaison de radon à partir de mesures gamma aéroportées (Zettwoog et Pineau, 1996). Une des perspectives de la thèse sera de voir s'il est possible d'adapter le principe de cette analyse aux spectres très bruités de *Mars Odyssey*, si ce n'est pour déduire directement le taux d'exhalaison, au moins pour savoir si du radon se trouve dans l'atmosphère. Dans un premier temps, les données de *Mars Odyssey* fournissent une forte contrainte sur le modèle de transport, qui doit être ajusté de telle sorte que la colonne de radon, intégrée sur toute l'atmosphère et sur l'épaisseur du sol accessible par spectrométrie gamma, corresponde à la teneur apparente en "uranium" observée.

La difficulté vient du fait que le rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  réel n'est probablement pas constant sur toute la surface de Mars. Les variations du rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  apparent peuvent résulter, soit d'une variation du rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  réel, soit d'une production et d'un transport plus efficace du radon dans le sol. Le couplage entre modèle de sol et modèle atmosphérique du LMDZ-Mars fournit les outils appropriés pour reconstituer le rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  apparent (ou plutôt,  $^{214}\text{Bi}/^{232}\text{Th}$  ou  $^{222}\text{Rn}/^{232}\text{Th}$ ) observé par le GRS en supposant un rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  (réel) constant dans le sol et en supposant  $^{226}\text{Ra}$  en équilibre séculaire avec  $^{238}\text{U}$ . Si les variations du rapport réel sont faibles (hypothèse réaliste compte tenu de l'histoire géologique de Mars), alors l'écart global entre les rapports  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  réel et reconstitué ainsi que les variations de cet écart seront dues à la présence de radon dans l'atmosphère.

Nous présentons sur la figure 3.9 l'origine des deux contributions au signal  $^{214}\text{Bi}$  total. L'excès de  $^{214}\text{Bi}$ ,  $\Delta C(^{214}\text{Bi})$ , dû à la diffusion du radon correspond à l'aire de la surface (1) :

$$\Delta C(^{214}\text{Bi}) = E \rho_b C_{Ra} L_{diff} e^{-\delta_z/L_{diff}} \quad (3.71)$$

d'où :

$$\frac{\Delta C(^{214}\text{Bi})}{C(^{214}\text{Bi})|_{L_{diff}=0}} = \frac{E \rho_b C_{Ra} L_{diff} e^{-\delta_z/L_{diff}}}{\rho_b C_{Ra} \delta_z} = \frac{E L_{diff} e^{-\delta_z/L_{diff}}}{\delta_z} \quad (3.72)$$

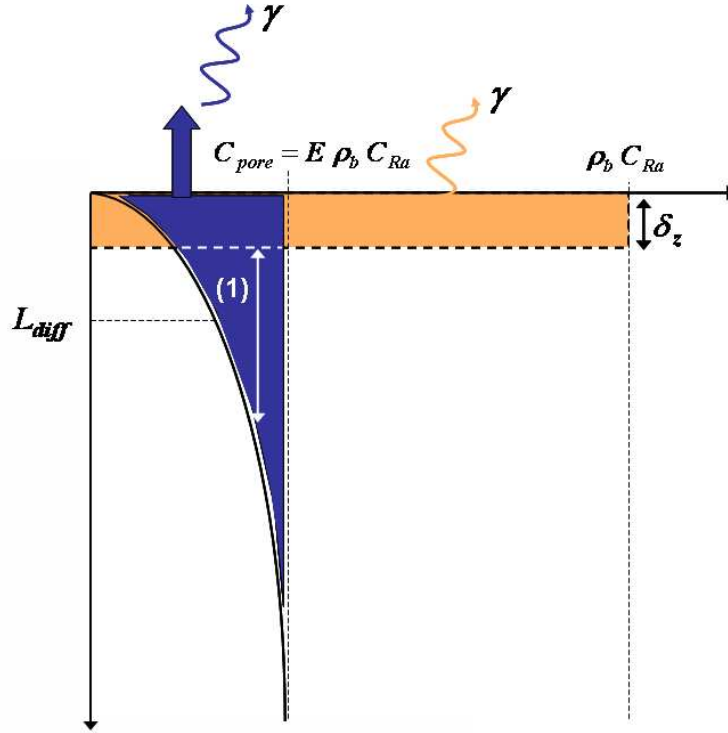


Figure 3.9 : Origine des photons gamma du  $^{214}\text{Bi}$  mesurés par *Mars Odyssey* : au signal provenant du  $^{214}\text{Bi}$  piégé dans le sol sur une épaisseur  $\delta_z$  s'ajoute le signal provenant du radon exhalé. L'aire de la surface (1), qui dépend de  $E$  et de  $L_{diff}$ , correspond à l'excès de  $^{214}\text{Bi}$  mesuré.

L'excès est d'autant plus grand que le facteur d'émanation et le rapport  $\delta_z/L_{diff}$  sont grands. Si le rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ , exprimé en ppm/ppm, est égal à 1, alors le rapport de leurs activités est égal à 12,45/4,06, compte tenu du rapport des demi-vies. En supposant que le radium-226 est à l'équilibre séculaire avec l'uranium-238 dans le sol, c.à.d. que leurs activités sont égales, alors le rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  apparent est donné par la relation :

$$\left( \frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{apparent}} = \frac{4,06}{12,45} \times \frac{\rho_b C_{Ra} \delta_z + \Delta C(^{214}\text{Bi})}{\rho_b C_{Ra} \delta_z} = \frac{4,06}{12,45} \times \left( 1 + \frac{E L_{diff} e^{-\delta_z/L_{diff}}}{\delta_z} \right) \quad (3.73)$$

Vu les nombreuses interférences existant entre les pics des différents éléments dans les spectres gamma, la principale raie bismuth-214 utilisée pour mesurer l'uranium est une raie assez faible à 2204 keV, pour laquelle on a  $\delta_z \approx 10$  cm (R. Reedy, communication personnelle), valeur que l'on considérera pour dresser les cartes de rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  apparent donné par les simulations. La valeur de  $\delta_z$  est, dans les faits, fonction de la densité apparente  $\rho_b$ . Si  $\delta_z$  est plus grand que la valeur considérée, alors il faut une émanation ou une longueur de diffusion plus grande pour justifier un même rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  apparent. Dans la pratique, on n'utilise pas la relation (3.73), mais directement le profil du radon dans le sol et dans l'atmosphère obtenu par simulation.

Malgré d'importantes incertitudes, cette toute première approche de la cartographie uranium de la planète Mars, à la lumière des connaissances accumulées par la prospection aéroportée de l'uranium sur Terre, met en évidence le potentiel du radon comme "sonde" du sous-sol de la planète Mars jusqu'à des profondeurs inaccessibles à la spectrométrie gamma. La même conclusion vaut si l'on compare la "sonde" radon à la spectrométrie neutron, bien que les profondeurs d'investigation soient déjà plus comparables.

### **3.2.8. Implémentation et couplage avec le modèle de circulation générale LMDZ**

Nous décrivons dans cette partie la structure générale du modèle (transport dans le sol et transport atmosphérique). Les développements apportés pendant la thèse ne portent que sur le transport du radon dans le sol et le modèle d'attachement et de dépôt de ses descendants.

#### **3.2.8.1. Présentation du GCM LMDZ**

La structure du modèle 3D LMDZ se décompose en deux parties : une partie « dynamique » et une partie « physique ».

La partie « dynamique » résout les équations primitives générales de la circulation atmosphérique, discrétisées en différences finies sur une grille latitude-longitude, et traite l'advection à grande échelle des traceurs (échanges horizontaux). Cette partie est commune à la version terrestre du LMDZ développée depuis les années 70 au Laboratoire de Météorologie Dynamique (Sadourny et Laval, 1984). Les différences portent sur la valeur de quelques paramètres planétaires : le rayon de la planète, la vitesse de rotation, la gravité, le relief, la masse molaire de l'atmosphère. La résolution utilisée dans les présentes simulations est la résolution nominale du modèle, soit 64 points en longitude ( $5,625^\circ$ ) – 330 km à l'équateur – et 48 points en latitude ( $3,75^\circ$ ). L'étendue verticale du modèle est d'environ 100 km, divisée en 25 couches dont les coordonnées verticales sont de type hybride  $\sigma$ -p, c'est-à-dire que celles-ci épousent la topographie près de la surface ( $\sigma = p/p_{\text{surface}}$ ) et correspondent à des niveaux de pression dans la haute atmosphère. La couche

limite atmosphérique est finement discrétisée, le milieu des trois premières couches se trouvant à des altitudes de 5,5 m, 20 m et 50 m. Le calcul des tendances hydrodynamiques se fait avec un pas de temps nominal de 1,5 minute pour la résolution spatiale choisie.

La partie « physique » du modèle est appelée par le programme principal à intervalles de temps réguliers, le pas de temps « physique » étant un multiple du pas de temps « dynamique » (dans son utilisation nominale, la physique est appelée 48 fois par *sol* (ou jour martien, de 24 h 37 min), soit un pas de temps « physique » d'environ 30 minutes). Cette partie, spécifique à chaque planète, est dédiée au calcul des tendances des variables (dérivées temporelles) résultant des processus physico-chimiques, du forçage radiatif, du transfert et du mélange d'énergie turbulente et des traceurs à l'échelle de la sous-maille, *etc.* Les paramétrisations incluent le transfert radiatif du CO<sub>2</sub> et de la poussière dans les domaines visible et infrarouge, la diffusion turbulente dans la couche limite et la convection, l'excitation des ondes de gravité par l'orographie, la condensation/sublimation du CO<sub>2</sub>, les processus de dépôt et la chimie si nécessaire (Forget *et al.*, 1999). Pour effectuer ces calculs, l'atmosphère est divisée en colonnes verticales 1D indépendantes les unes des autres, les échanges horizontaux se faisant dans la partie dynamique. C'est dans cette partie que sont calculées les températures de surface et du sous-sol ainsi que les concentrations en radon dans le sol et les tendances sur les concentrations atmosphériques.

### 3.2.8.2. Structure globale du modèle

Les schémas suivants résument la structure globale du modèle radon intégré dans le module Physique du GCM ainsi que la séquence des différents sous-programmes. Certains sous-programmes ne s'appliquent qu'aux descendants du radon (attachement et dépôt sec). Le flux de radon est calculé à partir de conditions limites de concentration à la surface (= valeur de la nouvelle concentration dans la première maille atmosphérique – après advection et décroissance) avec les nouvelles conditions de vent et de stabilité, et de flux au niveau du dernier volume de contrôle dans le sol (flux nul), après calcul des nouvelles températures dans le sol. La valeur du flux est ensuite utilisée comme condition limite dans le sous-programme de diffusion turbulente et d'ajustement convectif. Dans la phase d'initialisation, les concentrations dans le sol et le flux sont mis à zéro ou bien lus à partir d'un fichier d'entrée.



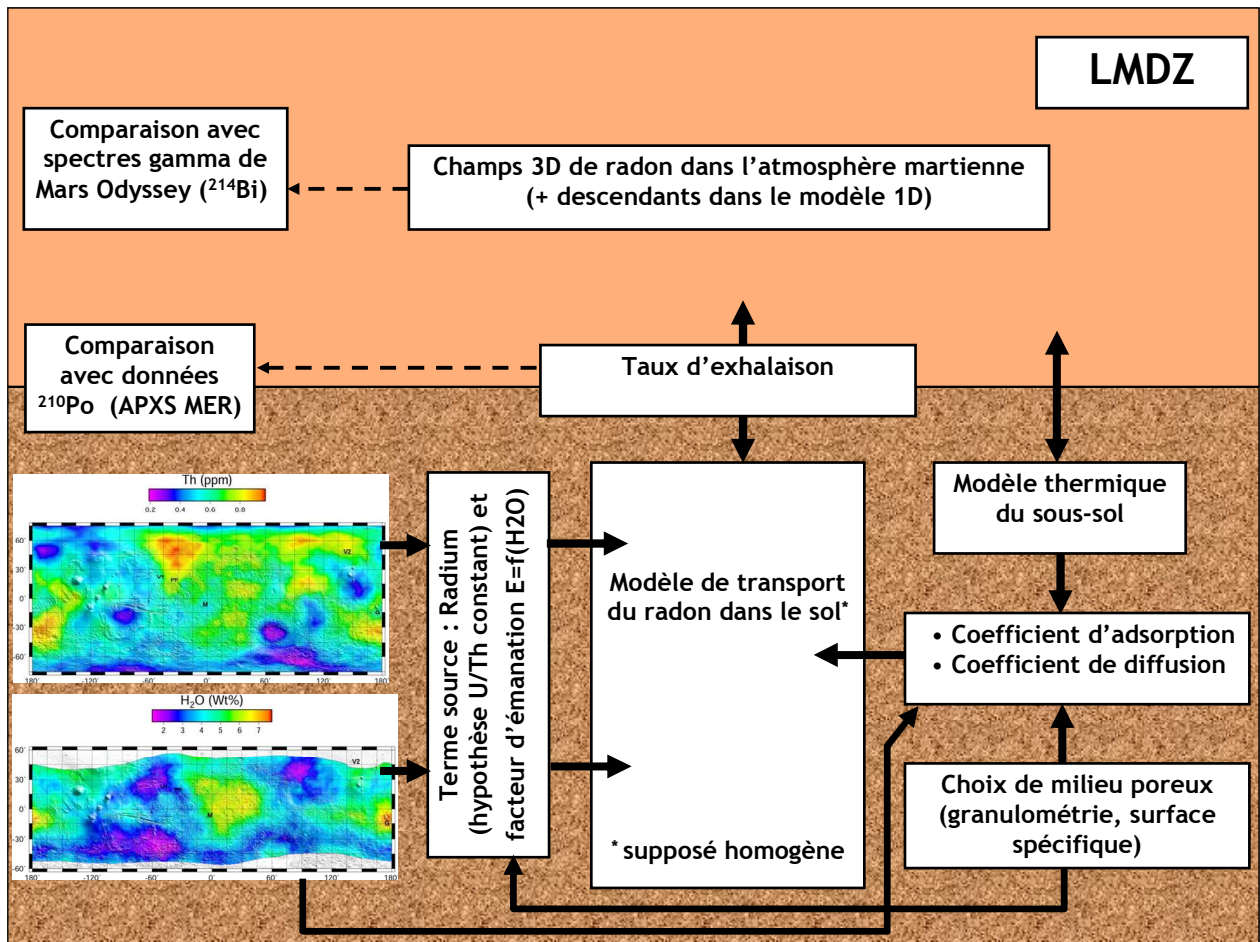


Figure 3.10 : Structure globale du modèle couplé.

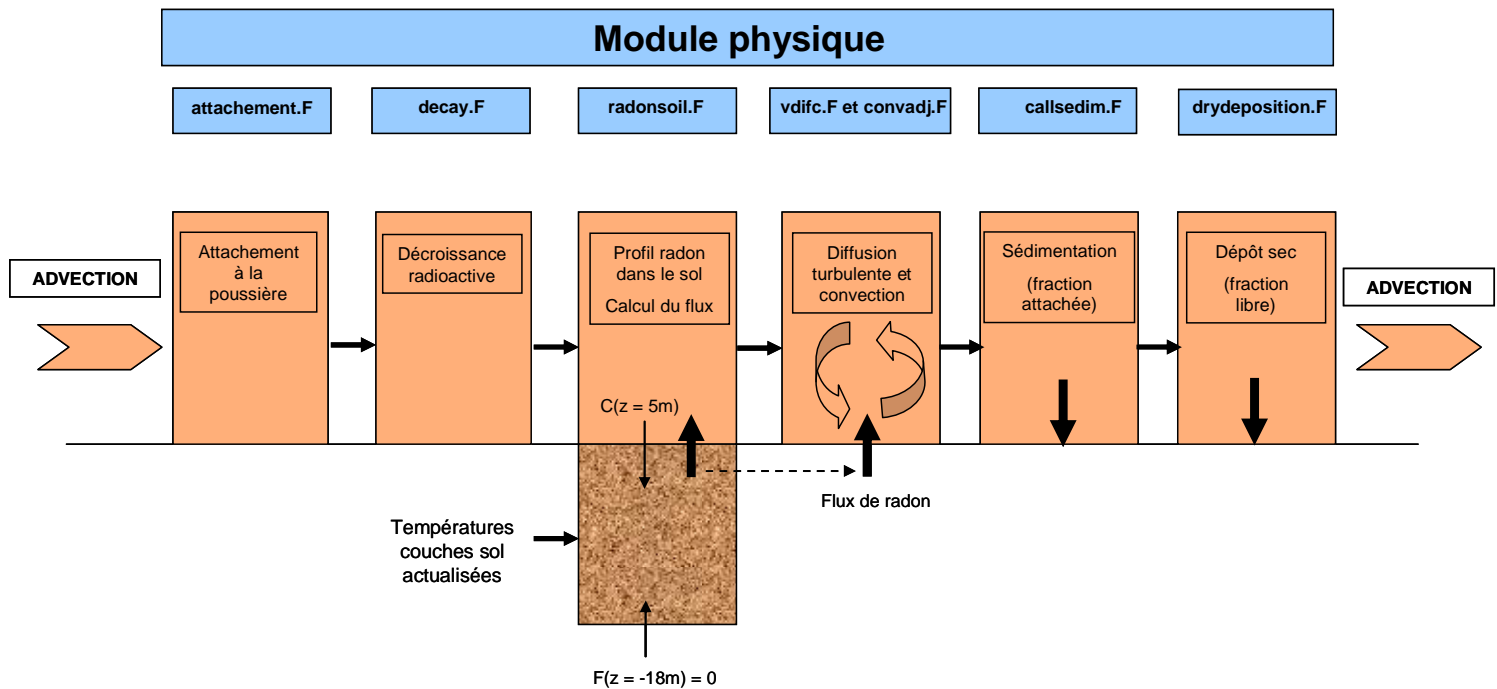


Figure 3.11 : Enchaînement des sous-programmes dans le module « physique » du code.

### 3.2.8.3. Calcul du profil de température dans le sol

Les variations de température dans le sol sont régies par l'équation de diffusion de la chaleur. Le calcul des températures est donc formellement assez semblable au calcul des concentrations de radon dans l'air du sol, que nous expliciterons plus bas. Outre les termes de production et de décroissance radioactive, les différences portent sur la condition limite à l'interface sol-atmosphère et sur le fait que les coefficients de l'équation différentielle régissant la concentration de radon (porosité effective et coefficient de diffusion) doivent être actualisés à chaque pas de temps. L'évolution de la température s'écrit :

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.74)$$

où  $C = \rho_b C_p$  est la chaleur spécifique volumétrique ( $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ),  $\rho_b$  et  $C_p$  étant la densité apparente ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) et la chaleur spécifique ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), et  $\lambda$  la conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Les deux conditions limites nécessaires à la résolution de l'équation sont :

- flux nul à la frontière de la couche la plus profonde, d'où :  $\left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=H} = 0$ . Le gradient géothermique est donc négligé, ce qui est certainement légitime sur la quasi-totalité de la planète.
- flux de chaleur à la frontière de la première couche égal à la différence entre flux de chaleur incidents (flux solaire direct ou diffusé, flux thermique infrarouge, flux turbulents) et flux de chaleur émis par rayonnement dans l'infrarouge vers l'atmosphère :

$$F_C = \varepsilon \sigma T_S^4 - \sum F^\downarrow \quad (3.75)$$

$\varepsilon$  étant l'émissivité du sol,  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzman et  $T_S$  la température de la surface.  $F_C$  est négatif lorsqu'orienté vers le bas.

L'existence d'un tel module, déjà implémenté, explique notre choix du modèle de sol du LMDZ, plutôt que d'un modèle isotherme tel que TRACI.

### 3.2.8.4. Calcul du profil de concentration de radon dans l'air du sol

L'intégration temporelle de l'équation (3.56) est faite par une méthode implicite du premier ordre, dite d'Euler :

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} \approx \frac{C_a^{(i+1)} - C_a^{(i)}}{\Delta t} = F(C_a^{(i+1)}, t^{(i+1)}) \quad (3.76)$$

où  $i$  désigne l'indice temporel. Cette équation est résolue spatialement par une approche de type volumes finis : le sol est divisé en volumes de contrôle aux frontières desquels on évalue les flux entrants et sortants. Le nombre de couches est de 18, dont les frontières sont réparties selon une loi puissance adaptée au calcul du profil thermique, très variable sur les premiers millimètres voire centimètres du sol, et que nous gardons pour le calcul des profils de radon. Nous verrons que cette distribution spatiale n'induit pas d'erreur numérique significative. Les frontières des couches sont données par la relation :

$$z_k = z_1 \times (\alpha)^{k-1}, \quad k \in [1,18] \quad (3.77)$$

avec  $z_1 = 2 \times 10^{-4}$  m et  $\alpha = 2$ . La concentration moyenne de chaque volume est calculée au milieu des couches (au sens de la moyenne géométrique), c'est-à-dire aux points d'abscisse  $z_{k+1/2}$  telle que :

$$z_{k+1/2} = z_1 \times (\alpha)^{k-1/2}, \quad k \in [0,17] \quad (3.78)$$

Le dernier point à laquelle la concentration est calculée se situe à 18,5 m sous la surface.

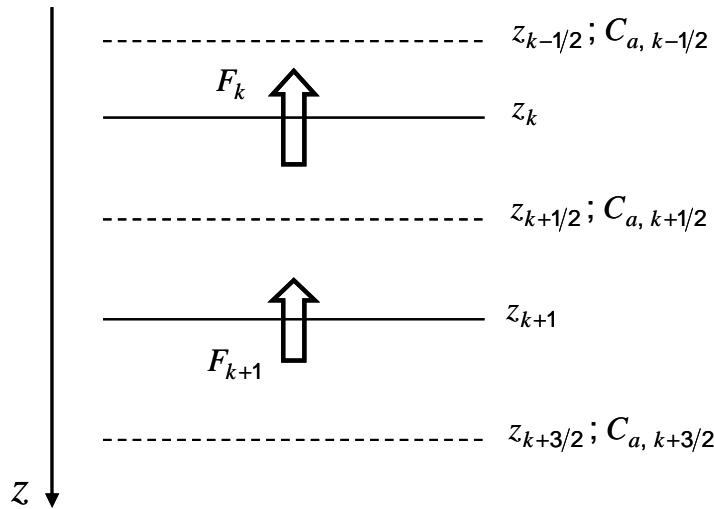


Figure 3.12 : Volume de contrôle et indexation des différents niveaux

La discrétisation de l'équation (3.56-3.57) s'écrit donc, pour  $k=0 \dots N-1$  :

$$\frac{C_{a, k+1/2}^{(i+1)} - C_{a, k+1/2}^{(i)}}{\Delta t} = \frac{1}{\beta_{k+1/2}^{(i+1)}} \frac{F_{k+1}^{(i+1)} - F_k^{(i+1)}}{z_{k+1} - z_k} - \left( \lambda + \frac{\beta_{k+1/2}^{(i+1)} - \beta_{k+1/2}^{(i)}}{\Delta t \beta_{k+1/2}^{(i+1)}} \right) C_{a, k+1/2}^{(i+1)} + \frac{\lambda E \rho_b C_{Ra}}{\beta_{k+1/2}^{(i+1)}} \quad (3.79)$$

Soit encore, en remplaçant les flux par leur expression :

$$\begin{aligned}
\beta_{k+1/2}^{(i+1)} \frac{C_{a,k+1/2}^{(i+1)} - C_{a,k+1/2}^{(i)}}{\Delta t} &= \frac{1}{z_{k+1} - z_k} \left[ D_{b,k+1}^{(i+1)} \frac{C_{a,k+3/2}^{(i+1)} - C_{a,k+1/2}^{(i+1)}}{z_{k+3/2} - z_{k+1/2}} \right] \\
&\quad - \frac{1}{z_{k+1} - z_k} \left[ D_{b,k}^{(i+1)} \frac{C_{a,k+1/2}^{(i+1)} - C_{a,k-1/2}^{(i+1)}}{z_{k+1/2} - z_{k-1/2}} \right] \\
&\quad - \left( \lambda \beta_{k+1/2}^{(i+1)} + \frac{\beta_{k+1/2}^{(i+1)} - \beta_{k+1/2}^{(i)}}{\Delta t} \right) C_{a,k+1/2}^{(i+1)} + \lambda E \rho_b C_{Ra}
\end{aligned} \tag{3.80}$$

L'algorithme implémenté pour résoudre ce système d'équations est présenté dans l'Annexe 1. Il nécessite bien sûr deux conditions limites :

- Un gradient de concentration nul (flux nul) à la frontière de la couche la plus profonde, exprimant simplement le fait que le radon est à l'équilibre avec l'activité de radium, modulée par le facteur d'émanation :

$$\left( \frac{\partial C_a}{\partial t} \right)_{z=H} = 0 \tag{3.81}$$

- Le flux à la surface est proportionnel à la différence entre la concentration de radon dans la première couche atmosphérique et la concentration dans la première couche du sous-sol. Nous détaillons cette condition limite dans le paragraphe suivant.

### 3.2.8.5. Expression du flux turbulent à la surface

Le radon, comme les autres gaz en trace (humidité par exemple) ou les aérosols, est transporté verticalement depuis la surface par la turbulence mécanique créée par la rugosité de surface (cisaillement mécanique du vent) et par la turbulence d'origine thermique. Le flux vertical turbulent de radon (ou de tout autre traceur) dans la couche de surface est donné par la relation :

$$\Phi = \rho_a \overline{(w'c')}_s \tag{3.82}$$

où  $\rho_a$  est la densité de l'air ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $w'$  et  $c'$  sont les fluctuations turbulentes verticales de la vitesse du vent ( $\text{m.s}^{-1}$ ) et de la concentration en traceur ( $\text{Bq.kg}^{-1}$  dans notre cas), respectivement. La barre signifie qu'on en prend la moyenne temporelle. Dans le cadre de la théorie des similitudes de Monin-Obukhov, on montre que :

$$\overline{(w'c')}_s \approx -u_* c_* \tag{3.83}$$

où  $u_*$  est la vitesse de friction (à la hauteur  $z$  considérée) et  $c_*$  une échelle de concentration (Jacobson, 1999). La vitesse  $u_*$ , qui peut être déterminée expérimentalement ou paramétrée, est reliée par une relation simple au flux vertical turbulent de quantité de mouvement horizontale, qui crée du cisaillement. Elle fournit donc une mesure de la turbulence mécanique, augmentant avec celle-ci. La théorie de Monin-Obukhov établit que le rapport entre la vitesse de friction  $u_*$  à la hauteur  $z$  et le gradient vertical de vitesse est une fonction universelle, obtenue de manière empirique, qui ne dépend que du rapport adimensionnel  $z/L$  (d'où sa qualification de théorie des similitudes),  $L$  étant la longueur de Monin-Obukhov :

$$\frac{\phi_m(z/L)}{k} = \frac{z}{u_*} \frac{\partial v_h(z)}{\partial z} \quad (3.84)$$

où  $v_h$  est la vitesse horizontale et  $k$  est la constante de Von Karman (= 0,4), obtenue expérimentalement pour des conditions de stabilité neutres, pour lesquelles  $z/L = 0$  et  $\phi_m(z/L)=1$ . La longueur  $L$  est proportionnelle à la hauteur au-dessus de la surface à laquelle la production de turbulence d'origine thermique commence à dominer la production mécanique de turbulence. Mathématiquement, elle est inversement proportionnelle au gradient de température potentielle virtuelle et peut donc être positive ou négative. Plus  $z/L$  est négative et de grande amplitude, plus l'instabilité thermique est grande. Si  $z/L$  est positive, l'atmosphère est stratifiée et stable, et la seule source de turbulence est la turbulence mécanique de surface. Lorsque  $L$  s'annule ( $z/L$  infinie), la turbulence disparaît et l'écoulement devient laminaire.  $L$  est typiquement petite et négative en milieu de journée et début d'après-midi, où la couche de surface est très instable, et petite et positive pendant la nuit, où l'atmosphère est stable et le vent plus faible vers la surface.

Le rapport entre  $c_*$  et le gradient vertical de concentration est aussi une fonction universelle du rapport  $z/L$  :

$$\frac{\phi_c(z/L)}{k} = \frac{z}{c_*} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \quad (3.85)$$

où  $C(z)$  est la concentration en traceur dans l'atmosphère. En intégrant les relations (3.84) et (3.85) de  $z_{0,m}$  (ou  $z_{0,h}$ ) à  $z$ , on obtient donc les relations :

$$u_* = \frac{k v_h(z)}{\int_{z_{0,m}}^z \phi_m(z/L) \frac{dz}{z}} \quad (3.86)$$

$$c_* = \frac{k (C(z) - C(z_{0,h}))}{\int_{z_{0,h}}^z \phi_h(z/L) \frac{dz}{z}} \quad (3.87)$$

où  $z_{0,m}$  est la longueur de rugosité (relative à la quantité de mouvement), pour laquelle le profil vertical logarithmique de vitesse s'annule, soit  $v_h(z_{0,m})=0$ . Cette longueur caractérise la capacité d'un obstacle à absorber de la quantité de mouvement (Jacobson, 1999) ou, autrement dit, elle caractérise le flux de quantité de mouvement sur une surface. Cette longueur dépend de la taille des obstacles rencontrés par le vent. Sutton *et al.* (1978) l'estiment entre 0,1 et 1 cm à partir des images des obstacles prises autour des Landers *Viking*, et Tillman *et al.* (1994) à environ 1 cm à partir des données météorologiques de *Viking 2*. Les données météorologiques de *Mars Pathfinder* suggèrent une valeur comprise entre 1 et 5 cm (Wilson et Joshi, 2000). Nous fixons  $z_{0,m} = 1$  cm. La longueur  $z_{0,h}$  est la longueur de rugosité relative à l'énergie. Elle s'exprime comme le rapport entre coefficient de diffusion thermique moléculaire  $D_h$  et vitesse de friction, c.à.d. comme le rapport entre transfert de chaleur par diffusion moléculaire et transfert de chaleur turbulent :

$$z_{0,h} = \frac{D_h}{k u_*} \quad (3.88)$$

Sur une épaisseur de 0 à  $z_{0,h}$ , le transfert de chaleur (d'énergie) se fait essentiellement par diffusion moléculaire. Au-delà de  $z_{0,h}$ , le transfert par la turbulence devient plus efficace. Comme coefficients de diffusion thermique et moléculaire sont du même ordre de grandeur,  $z_{0,h}$  est fréquemment utilisée pour caractériser le transfert des traceurs et de la vapeur d'eau. Pour des surfaces très rugueuses,  $z_{0,m}$  peut être  $10^5$  fois supérieure à  $z_{0,h}$ . Pour des surfaces très lisses,  $z_{0,m}$  est légèrement inférieure à  $z_{0,h}$ . Généralement, on a  $z_{0,m} = 100 z_{0,h}$  (Jacobson, 1999). Comme le coefficient de diffusion thermique est par ailleurs environ 100 fois supérieur sur Mars, on peut supposer  $z_{0,m} \approx z_{0,h}$ . Sutton *et al.* (1978) envisagent également la possibilité d'une couche de conduction thermique moléculaire plus développée  $z_{0,m} < z_{0,h}$ . Tillman *et al.* (1994) estiment  $z_{0,h} \approx 0,1$  cm à partir des données de *Viking 2* couvrant le début du printemps.

En calculant les intégrales présentes dans les relations (3.86) et (3.87), on obtient :

$$u_* = \frac{k v_h(z)}{\left[ \ln\left(\frac{z}{z_{0,m}}\right) - \psi_m\left(\frac{z}{L}\right) \right]} \quad (3.89)$$

$$c_* = \frac{k [C(z) - C(z_{0,h})]}{\text{Pr}_t \left[ \ln\left(\frac{z}{z_{0,h}}\right) - \psi_h\left(\frac{z}{L}\right) \right]}$$

où  $\text{Pr}_t$  est le nombre de Prandtl turbulent,  $\approx 0,95$  si l'on prend  $k = 0,4$  (Högström, 1987),  $\psi_m$  et  $\psi_h$  deux fonctions de la stabilité, détaillées dans Jacobson (1999), par exemple. Lorsque les conditions de stabilité sont neutres ( $z/L = 0$ ), on a  $\psi_m(z/L) = 0$  et  $\psi_h(z/L) = 0$ . On retrouve dans ce cas le profil logarithmique de la vitesse d'après la relation (3.89a). Finalement, en supposant  $C(z_{0,h}) \approx C(z_{1/2})$ , avec  $z_{1/2}$  faisant référence à la première couche du sous-sol,  $z_{0,h} \approx z_{0,m}$  et  $\text{Pr}_t \approx 1$ , on obtient alors :

$$\Phi \approx -\rho_a C_D v_h(z) [C(z) - C(z_{1/2})] \quad (3.90)$$

$C_D$  étant un coefficient de traînée défini par :

$$C_D = \frac{k^2}{\left( \ln\left(\frac{z}{z_{0,m}}\right) \right)^2} \quad (3.91)$$

pour des conditions de stabilité neutre.

Notons que les définitions retenues pour la même notation  $C_D$  varient beaucoup dans la littérature. Pour tenir compte des écarts à l'hypothèse de conditions de stabilité neutre, on utilise la paramétrisation suggérée par Savijärvi (1995), qui fait intervenir le nombre de Richardson  $Ri$  :

$$\Phi \approx -\rho_a f(Ri) C_D v_h(z) [C(z) - C(z_{1/2})] \quad (3.92)$$

avec :

$$f(Ri) = \begin{cases} (1 - 64 Ri)^{1/2} & \text{si } Ri < 0 \text{ (cas instable)} \\ \max(0,05 ; 1 - 5 Ri) & \text{si } Ri > 0 \text{ (cas stable)} \end{cases} \quad (3.93)$$

Le nombre de Richardson est égal au rapport entre turbulence d'origine thermique et turbulence mécanique. Si  $Ri < 0$ , l'atmosphère est thermiquement instable : si  $|Ri|$  est grand (resp. petit), la

turbulence thermique est grande (resp. faible) par rapport à la turbulence mécanique. Si  $Ri > 0$ , l'atmosphère est thermiquement stable et seule la turbulence mécanique intervient. Lorsque  $Ri$  augmente au-delà de  $\approx 1$ , l'écoulement devient laminaire. Lorsque  $Ri$  est large et diminue en-dessous de  $\approx 0,25$ , l'écoulement initialement laminaire devient turbulent. Il est calculé d'après la relation (Tillman *et al.*, 1994) :

$$Ri = \frac{g}{\theta} \frac{\partial \theta / \partial z}{|\partial v_h / \partial z|^2} \approx \frac{g z (T(z) - T_{surf})}{|v_h(z)|^2 T_{surf}} \quad (3.94)$$

où  $g$  est la gravité,  $\theta$  la température potentielle et  $T_{surf}$  la température de surface.

L'équation (3.92) traduit la condition limite au sommet du modèle de transport dans le sol,  $C(z=5m)$  étant la concentration dans l'air (en  $Bq.kg^{-1}$ ) dans la première maille atmosphérique. Notons que la concentration dans le sol est exprimée en  $Bq.m^{-3}$  d'air, l'unité volumique étant plus pertinente dans le sol, et qu'il faut donc la diviser par la densité de l'air dans l'expression du flux. La porosité  $\varepsilon$  intervient en préfacteur, pour tenir compte de la réduction de surface d'échange entre l'air des pores et l'atmosphère. Sous forme discrétisée, le bilan au niveau de la première couche s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \beta_{1/2}^{(i+1)} \frac{C_{a,1/2}^{(i+1)} - C_{a,1/2}^{(i)}}{\Delta t} &= \frac{1}{z_1} \left[ D_{b,1}^{(i+1)} \frac{C_{a,3/2}^{(i+1)} - C_{a,1/2}^{(i+1)}}{z_{3/2} - z_{1/2}} \right] \\ &\quad - \frac{1}{z_1} \left[ \varepsilon \rho_a(z) f(Ri) C_D v_h(z) \left( \frac{C_{a,1/2}^{(i+1)}}{\rho_{a,1/2}} - C_{atmo}^{(i+1)}(z) \right) \right] \\ &\quad - \left( \lambda \beta_{1/2}^{(i+1)} + \frac{\beta_{1/2}^{(i+1)} - \beta_{1/2}^{(i)}}{\Delta t} \right) C_{a,1/2}^{(i+1)} + \lambda E \rho_b C_{Ra} \end{aligned} \quad (3.95)$$

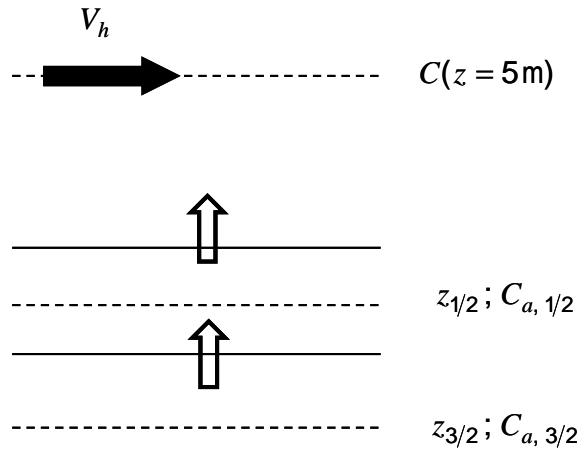


Figure 3.13 : Schéma illustrant la condition limite en surface, à partir d'un bilan des flux au niveau de la première maille du sous-sol.



Si du CO<sub>2</sub> condense sur la surface, alors le flux est bloqué, et le radon commence à s'accumuler dans le sol jusqu'à atteindre, éventuellement, l'équilibre séculaire, avant d'être relâché lorsque la glace sèche se sublime.

Comme on le voit sur la figure 3.11, le schéma n'est pas totalement implicite, car le calcul des concentrations dans le sol est effectué après la phase d'advection, mais avant l'actualisation des concentrations atmosphériques par la turbulence. Lorsque la concentration atmosphérique est supérieure à la concentration dans les premières couches du sol, il est donc possible de retirer plus de radon de la première maille atmosphérique qu'il n'y a de disponible (ce qui ne serait pas le cas si sol et atmosphère étaient traités de pair). Pour éviter cela, on limite le flux au transfert de tout le contenu de la première maille atmosphérique.

### 3.2.8.6. Diffusion turbulente dans la couche limite et ajustement convectif

Le mélange vertical turbulent est traité à partir d'une équation de diffusion, par analogie avec la diffusion moléculaire, les mouvements aléatoires des tourbillons pouvant être vus comme les mouvements browniens des molécules. Le flux vertical turbulent d'une quantité est donc pris égal au produit du gradient local de cette quantité par un coefficient de mélange ( $K_z$ ) :

$$\Phi = \rho_a \overline{w'c'} = -\rho_a K_z \frac{\partial c}{\partial z} \quad (3.96)$$

Cette approche est dite locale, parce que le coefficient de mélange turbulent ne dépend que des caractéristiques locales de l'écoulement. Les variations temporelles de la concentration  $C$  dans l'atmosphère (exprimée dans notre cas en Bq.kg<sup>-1</sup>) s'écrivent :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.97)$$

Le calcul du coefficient de mélange est basé sur la résolution de l'équation d'évolution de l'énergie cinétique turbulente  $E$  (voir, pour les détails, Forget *et al.*, 1999). Une fois  $E$  connue,  $K_z$  est donné par la relation :

$$K_z = q l S_E = \sqrt{2E} l S_E \quad (3.98)$$

où  $q$  est la fluctuation turbulente de la vitesse verticale (m.s<sup>-1</sup>),  $S_E$  un paramètre de stabilité et  $l$  une longueur de mélange qui caractérise la taille des structures turbulentes ou encore l'échelle des fluctuations de vitesse, souvent prise égale à une longueur maximale  $l_0$  loin de la surface et proportionnelle à  $z$  proche de la surface (Blackadar, 1962) :

$$l(z) = l_0 \frac{kz}{kz + l_0} \quad (3.99)$$

Pendant la journée, la couche limite devient convective, avec une couche de surface instable ( $\partial\theta/\partial z < 0$ ,  $\theta$  étant la température potentielle), une couche mélangée neutre ( $\partial\theta/\partial z = 0$ ) et une inversion de température potentielle au sommet de la couche limite ( $\partial\theta/\partial z > 0$ ). Le flux de chaleur en surface brasse la couche mélangée, ce qui uniformise la distribution des traceurs. Pour rendre compte de ce mélange, un ajustement convectif est introduit dans le GCM : une fraction  $\alpha$  de la maille est brassée de manière instantanée sur toute la colonne convective de manière à recoller le profil instable de température potentielle à un profil adiabatique stable. Le calcul de  $\alpha$  repose donc sur une estimation de l'instabilité de l'atmosphère, et plus précisément,  $\alpha$  est calculé comme l'échange d'enthalpie nécessaire à rétablir un profil de température potentielle stable à partir du profil de température original, c.a.d. comme l'écart d'enthalpie relatif entre profil stable et profil instable (Hourdin *et al.*, 1993):

$$\alpha = \int |\theta - \bar{\theta}| \rho dz / \int \theta \rho dz \quad (3.100)$$

### 3.2.8.7. Advection des traceurs

Dans le LMDZ, le schéma utilisé pour l'advection horizontale des traceurs est un schéma de type Van Leer I (Van Leer, 1977; Hourdin et Armengaud, 2003). Chaque maille atmosphérique est considérée comme un volume de contrôle, et l'évolution du rapport de mélange  $q$  des traceurs est calculée à partir d'un bilan des flux entrants et sortants. Le flux d'une maille amont vers une maille aval est égal au produit du flux de masse transférée ( $U_{i-1/2}$ ) par le rapport de mélange des traceurs dans la masse d'air transférée (volume gris sur la figure 3.14). Au lieu de considérer ce rapport de mélange uniforme dans chaque maille (schéma du premier ordre, dit de Godunov), le schéma Van Leer I (du deuxième ordre) consiste à évaluer la distribution des traceurs par un polynôme du premier degré, estimé à partir des rapports de mélange moyens des deux mailles encadrant la maille considérée, comme explicité sur le schéma ci-dessous. Si la valeur de  $q$  dans une maille représente un extremum local, alors la distribution dans cette maille est supposée constante. Un limiteur de pente est également introduit de manière à préserver la monotonie du schéma (on impose que la distribution du traceur dans une maille soit comprise entre les deux valeurs moyennes des mailles adjacentes). Ces deux précautions permettent d'éviter la croissance des extrema et la création d'oscillations numériques.

Comme le montrent Hourdin et Armengaud (2003), le schéma Van Leer I présente l'avantage d'être moins diffusif et plus précis que le schéma de Godunov, plus facile à implémenter et moins coûteux numériquement que le schéma des pentes du second ordre, ou bien encore les schémas d'ordre supérieur. La perte de précision par rapport à ces derniers peut être compensée en affinant la résolution spatiale, de sorte que les différents schémas sont à peu près équivalents, à coût numérique constant.

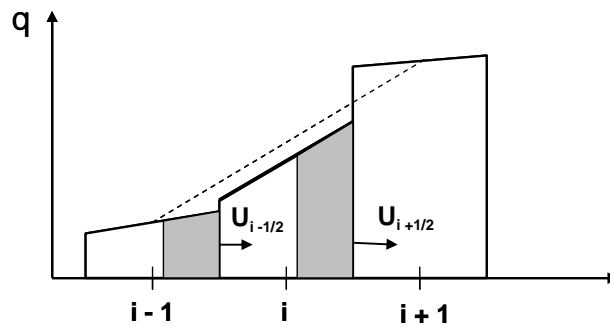


Figure 3.14 : Schéma d'advection Van Leer I : les surfaces grisées correspondent à la masse d'air transférée d'une maille à la suivante ( $U = \text{flux de masse}$ ) pendant le pas de temps  $dt$ , et la pente des trapèzes à la distribution de la concentration  $q$  de traceur dans chaque maille, estimée par interpolation linéaire entre les concentrations moyennes des deux cellules voisines (d'après Hourdin et Armengaud, 2003).

Comme les autres schémas (avec limiteurs de pente), le schéma Van Leer I possède les propriétés essentielles de transport suivantes (Hourdin et Armengaud, 2003) :

- conservation de la quantité totale de traceurs,
- non modification d'une distribution constante de traceurs,
- monotonie (une distribution monotone reste monotone) et positivité (un traceur positif partout reste positif), ce qui empêche le développement d'oscillations numériques,
- invariance par addition d'une constante au champ de traceur.

Nous en avons terminé avec la présentation du modèle de transport du radon. Au niveau du transport atmosphérique, la seule différence avec les autres traceurs non condensables (tel que l'argon ou le méthane) est la prise en compte de la décroissance radioactive, calculée à chaque pas de temps physique dans le module <decay.F> (Figure 3.11). Intéressons-nous maintenant au modèle d'attachement et de dépôt des descendants à vie courte du radon-222.

### 3.3. Modèle d'attachement et de dépôt des descendants à vie courte du radon

Le but de cette modélisation est avant tout pratique : essayer d'évaluer le dépôt du  $^{218}\text{Po}$  et du  $^{214}\text{Po}$  sur la surface du sol pour estimer, au niveau des détecteurs d'un instrument dédié à la mesure du radon et de ses descendants, le signal provenant de ces deux émetteurs alpha (voir chapitre 7). Nous proposons donc une modélisation simple de l'attachement et du dépôt des descendants à vie courte du radon. La modélisation du dépôt du  $^{214}\text{Po}$  nécessite de prendre en compte le plomb-214 et le bismuth-214, intercalés entre  $^{218}\text{Po}$  et  $^{214}\text{Po}$ . En réalité, comme la demi-vie du  $^{214}\text{Po}$  est extrêmement courte (164  $\mu\text{s}$ ), il se met immédiatement à l'équilibre avec le  $^{214}\text{Bi}$ . Tous ces

éléments, à la différence du radon, restent fixés aux surfaces avec lesquelles ils entrent en contact (au moins à température ambiante et *a fortiori* à des températures plus basses), de sorte que chacun d'eux est présent sous deux formes : une fraction libre, sous forme de *cluster* de molécules de taille nanométrique, et une fraction attachée, fixée aux aérosols atmosphériques de taille plutôt micrométrique. Il est donc nécessaire de prendre en compte six traceurs (deux pour chaque descendant) en plus du radon. La prise en compte du plomb-210 introduit un septième traceur (on peut le supposer totalement attaché), mais, bien qu'implémenté dans le modèle, nous ne nous sommes pas intéressés à cet élément dont le transport nécessiterait un couplage avec le transport de la poussière, et donc avec la remise en suspension.

### 3.3.1. Equations d'évolution

Les équations d'évolution des fractions libre et attachée peuvent s'écrire (e.g., Lupu et Cuculeanu, 2001):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_j^l(z,t)}{\partial t} &= \left[ \frac{\partial}{\partial z} \left( K(z,t) \frac{\partial}{\partial z} \right) - \left( \underbrace{\lambda_j}_{\text{décroissance}} + \underbrace{X(z,t)}_{\text{attachement}} + \underbrace{\Xi^l(z,t)}_{\text{dépôt sec}} \right) \right] C_j^l(z,t) + \underbrace{\lambda_j C_{j-1}^l(z,t)}_{\text{production}} + \underbrace{R_j \lambda_j C_{j-1}^a(z,t)}_{\text{détachement}} \\ \frac{\partial C_j^a(z,t)}{\partial t} &= \left[ \frac{\partial}{\partial z} \left( K(z,t) \frac{\partial}{\partial z} \right) - \left( \underbrace{\lambda_j}_{\text{décroissance}} + \underbrace{\Xi^a(z,t)}_{\text{dépôt sec}} \right) \right] C_j^a(z,t) + \underbrace{X(z,t) C_j^l(z,t)}_{\text{attachement}} + \underbrace{(1 - R_j) \lambda_j C_{j-1}^a(z,t)}_{\text{production}} \end{aligned} \quad (3.101)$$

avec

$j = 0 : {}^{222}\text{Rn}$ ,  $j = 1 : {}^{218}\text{Po}$ ,  $j = 2 : {}^{214}\text{Pb}$ ,  $j = 3 : {}^{214}\text{Bi}$ ,  ${}^{214}\text{Po}$

$C_j^l$  = concentration de la fraction libre du descendant  $j$  ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

$C_j^a$  = concentration de la fraction attachée du descendant  $j$  ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

$\lambda_j$  = constante de désintégration du descendant  $j$  ( $\text{s}^{-1}$ )

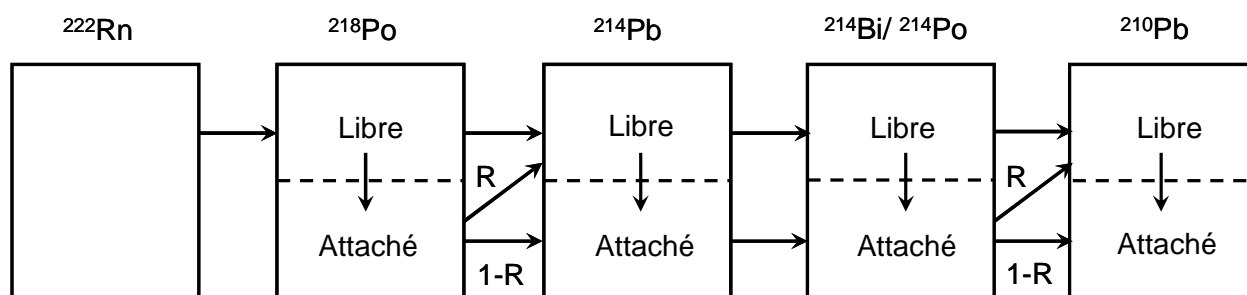
$X$  = taux d'attachement ( $\text{s}^{-1}$ )

$\Xi^{a,l}$  = taux de dépôt sec de la fraction libre ou attachée ( $\text{s}^{-1}$ )

$R_j$  = probabilité de détachement d'un aérosol lié à l'énergie de recul acquise lors de la production du descendant  $j$  ( $R_j=1$  si  $j = 2$ ,  $= 0$  sinon, seul le  ${}^{214}\text{Pb}$  ayant suffisamment d'énergie de recul pour être détaché – c'est également le cas du  ${}^{210}\text{Pb}$ , mais sa très longue période autorise à le considérer comme exclusivement attaché)

Un autre terme important, non pris en compte dans l'atmosphère martienne, est le rabatement des aérosols par les précipitations. Il est néanmoins vraisemblable que la condensation du  $\text{CO}_2$  ou de la vapeur d'eau (givre observé par *Viking*) augmente significativement le dépôt des descendants.

La figure suivante décrit l'enchaînement des processus de production, décroissance, attachement et détachement présents dans les équations (3.101).



**Figure 3.15 :** Processus de production, décroissance, attachement et détachement des descendants du radon.

La probabilité de détachement  $R$  du  $^{214}\text{Pb}$  d'un aérosol dépend de la taille (et de la forme) de celui-ci. Pour un aérosol de taille bien supérieure à 30-40 nm (portée de l'atome de recul), on a  $R_j = 1/2$ , valeur que nous retenons.

La résolution des équations (3.101) se fait en calculant séparément la tendance provenant de chaque terme, le terme de diffusion turbulente (avec ajustement convectif) étant calculé de la même manière que pour les autres traceurs, comme décrit plus haut. Cependant, le pas d'intégration de la partie physique du modèle est habituellement de 30 minutes avec le modèle 3D, ce qui est du même ordre de grandeur que les demi-vies du  $^{214}\text{Pb}$  et du  $^{214}\text{Bi}$ , et 10 fois plus grand que celle du  $^{218}\text{Po}$  (3 minutes). A moins d'utiliser le modèle 1D avec un pas de temps bien inférieur à 3 minutes, il est nécessaire de résoudre analytiquement les processus se produisant sur des échelles de temps courtes et les termes de couplage entre les deux fractions (qui apparaissent via les taux d'attachement). On peut ainsi supposer qu'à tout instant, le  $^{218}\text{Po}$  dans une maille donnée est à l'équilibre séculaire avec le  $^{222}\text{Rn}$ . Comme le  $^{218}\text{Po}$  se répartit entre fraction libre et fraction attachée, il est donc aussi nécessaire de connaître la répartition entre ces deux catégories, c'est-à-dire de résoudre à la fois les termes de production, de décroissance et d'attachement (tous les termes hors transport).

On simplifie donc en résolvant :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_1^l}{\partial t} \right)_{\text{hors transport}} &= -X(z,t)C_1^l(z,t) + \lambda_1 C_0(z,t) - \lambda_1 C_1^l(z,t) = 0 \\ \left( \frac{\partial C_1^a}{\partial t} \right)_{\text{hors transport}} &= X(z,t)C_1^l(z,t) - \lambda_1 C_1^a(z,t) = 0 \end{aligned} \quad (3.102)$$

ce qui fait qu'à chaque pas de temps,  $C_1^l(z,t)$  et  $C_1^a(z,t)$  sont données par les relations :

$$\begin{aligned} C_1^l(z,t) &= \frac{\lambda_1 C_0(z,t)}{\lambda_1 + X(z,t)} \\ C_1^a(z,t) &= \frac{X(z,t)}{\lambda_1} C_1^l(z,t) \end{aligned} \quad (3.103)$$

On peut obtenir des expressions similaires pour  $^{214}\text{Pb}$  et  $^{214}\text{Bi}$  en prenant en compte le terme de détachement et de production sans détachement. Mais comme on n'utilise le modèle des descendants qu'avec la version 1D du modèle, on peut se permettre d'éviter l'approximation d'un équilibre séculaire instantané entre ces isotopes et le radon en prenant un pas de temps bien inférieur à 27 minutes, ce qui est quand même moins contraignant que les 3 minutes du  $^{218}\text{Po}$ . Reste maintenant à expliciter la paramétrisation des processus d'attachement et de dépôt.

### 3.3.2. Taux d'attachement de la fraction libre

Le problème de l'attachement de la fraction libre des descendants du radon (aérosols de taille nanométrique) aux aérosols atmosphériques (dans notre cas, la poussière martienne en suspension) est équivalent au problème de coagulation d'un aérosol bidispersé. Mais les descendants du radon, du fait de leur origine radioactive, possèdent une distribution de charge électrique, ce qui complique le problème, les forces électrostatiques modifiant leur mobilité et donc leur dépôt (sachant par ailleurs que les poussières peuvent également être chargées). La détermination de la charge électrique des descendants du radon et de leur taux de neutralisation est encore un sujet de recherche ouvert (Abou-Khalil, 2007). Cependant, Porstendörfer *et al.* (1979) n'ont pas remarqué expérimentalement de différence nette entre les taux d'attachement de nanoparticules chargées et non chargées sur d'autres aérosols. Nous supposons donc, en première approximation, que les descendants ont tous été neutralisés et que la poussière n'est pas chargée. Cette hypothèse n'est généralement vérifiée ni sur Terre ni sur Mars (Renno et Kok, 2008), mais l'incorporation des phénomènes électriques dans notre modèle d'attachement et de dépôt des descendants à vie courte du radon nécessiterait un développement spécifique qui sort des limites de ce travail. Dans un air au repos où les aérosols sont soumis à leur seul mouvement brownien, on peut montrer, par la méthode dite de la sphère limite imaginée par N. Fuchs (Fuchs et Stechkina, 1963), que le coefficient de coagulation entre les aérosols de type 1 et 2 s'écrit (Bricard, 1977) :

$$K_{12} = 16\pi \frac{R_1 + R_2}{2} \frac{D_1 + D_2}{2} \beta \quad (3.104)$$

où  $R_i$  et  $D_i$  sont les rayon et coefficient de diffusion de l'aérosol de type  $i$ . Le facteur  $\beta$  décrit la transition entre le domaine de Stokes (cas où les aérosols ont un rayon  $R$  très supérieur au libre parcours moyen  $l$  des molécules du gaz porteur) et le domaine moléculaire ( $R \ll l$ ). Il est donné par la relation (Bricard, 1977):

$$\beta = \frac{1}{\frac{\bar{R}}{R + \delta_R / 2} + \frac{4D}{R v_m}} \quad (3.105)$$

avec :

$$\bar{R} = \frac{R_1 + R_2}{2}, \quad \bar{D} = \frac{D_1 + D_2}{2} \quad (3.106)$$

et :

$$\bar{v}_m = \sqrt{v_{1m}^2 + v_{2m}^2}, \quad \delta_R = \sqrt{\delta^2(R_1) + \delta^2(R_2)} \quad (3.107)$$

$\bar{v}_m$  étant la vitesse thermique relative moyenne et  $\delta(R_i)$  étant l'épaisseur de la couche en périphérie de la sphère limite. Dans l'approche de type sphère limite, on suppose en effet que les autres particules (aérosols) sont assujetties aux lois du mouvement brownien jusqu'à une distance de la particule sur laquelle on étudie la fixation, de l'ordre du libre parcours moyen. Pour les distances inférieures, leur propagation se fait comme dans le vide, c.à.d. que la particule est entourée d'une couche où règne le vide et au-delà de laquelle règne le mouvement brownien classique. Comme les particules voisines sont supposées ponctuelles, on remplace la particule fixe de rayon R par une sphère de rayon 2R, comme indiqué sur la figure 3.16.

Smolukowsky (1918) estime  $\delta(R_i)$  en supposant que toutes les particules qui viennent frapper la particule fixe proviennent d'une surface sphérique de centre O dont le rayon  $\bar{L}$  a pour valeur la moyenne de L pour toutes les valeurs possibles de l'angle d'incidence  $\theta$  (Bricard, 1977) :

$$\delta(R_i) = \bar{L} - 2R_i = \frac{1}{6R_i l_i} \left[ (2R_i + l_i)^3 - (4R_i^2 + l_i^2)^{3/2} \right] - 2R_i \quad (3.108)$$

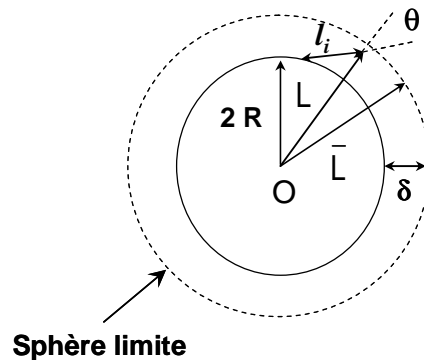


Figure 3.16 : Définition de la sphère limite.

où  $l_i$  représente le libre parcours moyen (dit apparent) de l'aérosol dans le gaz porteur (voir Bricard, *op. cit.*, pour la définition de cette grandeur dans le cas d'un aérosol). On a  $\delta(R_i) \approx l_i$ , qui dépend du coefficient de diffusion  $D_i$  de l'aérosol :

$$l_i = \frac{8 D_i}{\pi v_{i,m}} \quad (3.109)$$

L'expression de  $D_i$  dépend du régime considéré. Celui-ci est déterminé par le rapport entre le rayon de l'aérosol  $R_i$  et le libre parcours moyen  $l$  des molécules gazeuses (différent de  $l_i$ ), qui est de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$  dans l'atmosphère martienne. L'aérosol constituant la fraction libre est de taille nanométrique, donc l'expression de  $D_1$  est donnée par la théorie cinétique des gaz (domaine moléculaire, soit  $R_1/l \ll 1$ ) :

$$D_1 = \frac{3}{8} \frac{4kT}{p_{CO_2} \pi (\sigma_{CO_2} + \sigma_{cluster})^2} \sqrt{\frac{\pi kT}{2m_{CO_2}}} \quad (3.110)$$

On a utilisé le fait que  $m_{CO_2} \ll m_{cluster}$  pour simplifier l'expression de la masse réduite. Strydom *et al.* (1990) estiment en effet que la fraction libre des descendants se trouve sous la forme d'un *cluster* regroupant un oxyde (de polonium par exemple) et entre 10 à 20 molécules d'eau, avec un rayon total de l'ordre de 0,5 nm. Aussi, nous choisissons :  $\sigma_{cluster} = 1 \text{ nm}$  et  $\sigma_{CO_2} = 0,37 \text{ nm}$ . L'expression de  $D_2$  – le coefficient de diffusion des particules de poussière – est quant à elle donnée par la loi de Millikan-Cunningham, qui s'applique dans le régime intermédiaire (entre régime de Stokes et régime moléculaire). Nous en prenons une version simplifiée (Rossow, 1978) :

$$D_2 = \frac{kT}{6\pi R_2 \eta_{CO_2}} \underbrace{\Phi\left(\frac{l}{R_2}\right)}_{\text{Correctif}} = \frac{kT}{6\pi R_2 \eta_{CO_2}} \left(1 + 1,333 \left(\frac{l}{R_2}\right)\right) \quad (3.111)$$

L'aérosol atmosphérique martien a un rayon moyen de 1,5  $\mu\text{m}$  (Lemmon *et al.*, 2004), mais ce sont les particules les plus fines qui captent le plus efficacement la fraction libre (voir plus bas). Celles-ci se déposent également moins efficacement sur la surface du sol. Nous choisissons donc une valeur légèrement inférieure de  $R_2 = 1 \mu\text{m}$ . Pour coller davantage à la réalité, il serait nécessaire d'introduire la distribution granulométrique de la poussière atmosphérique, mais cela compliquerait inutilement le problème. Par souci de simplicité, nous nous limitons donc à un aérosol monodispersé de taille micrométrique. Une des perspectives de ce travail serait alors d'affiner la description de la fixation de la fraction libre et du dépôt de la fraction attachée en considérant des particules submicroniques. Comme les *clusters* de la fraction libre sont de taille nanométrique, on trouve sans surprise que leur coefficient de diffusion est très supérieur à celui des particules de poussière ( $D_1 \approx 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_2 \approx 1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour une pression de 7 mbar et une température de 210 K). De même, on trouve  $v_{1,m} \approx 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \gg v_{2,m} \approx 3 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (pour déterminer la masse du *cluster*, on suppose qu'il est constitué de 15 molécules d'eau) et  $\delta(R_1) \approx 7 \times 10^{-6} \text{ m} \gg \delta(R_2) \approx 7 \times 10^{-9} \text{ m}$ . L'expression du coefficient de coagulation se simplifie donc en :



$$K_{12} \approx 16\pi \frac{R_2}{2} \frac{D_1}{2} \beta \approx \frac{4\pi R_2 D_1}{\frac{R_2}{R_2 + \delta(R_1)} + \frac{4D_1}{R_2 v_{1,m}}} \quad (3.112)$$

Avec les conditions martiennes de pression (prises ici à la surface, mais l'approximation est encore meilleure à plus haute altitude), on trouve :

$$\beta \approx \frac{1}{0,1+10} \approx \frac{1}{10} \quad \text{c.à.d.} \quad \frac{R_2}{R_2 + \delta(R_1)} \ll \frac{4D_1}{R_2 v_{1,m}} \quad (3.113)$$

Donc :

$$\beta \approx \frac{R_2 v_{1,m}}{4D_1} \quad (3.114)$$

D'où :

$$K_{12} \approx \pi (R_2)^2 v_{1,m} \quad (3.115)$$

Le coefficient de coagulation est donc proportionnel à la section de l'aérosol atmosphérique et à la vitesse thermique de la nanoparticule.

Dans des conditions « terrestres », où le libre parcours moyen des aérosols de taille micronique est très inférieur à leur rayon (et environ cent fois inférieur à sa valeur sur Mars), on trouverait au contraire :

$$\beta \approx \frac{1}{1+0,1} \approx 1 \quad \text{c.à.d.} \quad \frac{R_2}{R_2 + \delta(R_1)} \gg \frac{4D_1}{R_2 v_{1,m}} \quad \text{et} \quad R_2 \gg \delta(R_1) \quad (3.116)$$

de sorte que l'on retrouve l'expression classique du facteur de coagulation entre des aérosols nanométriques (neutres) et des particules de taille  $> 1 \mu\text{m}$  (Porstendörfer *et al.*, 1979):

$$K_{12} \approx 4\pi R_2 D_1 \quad (3.117)$$

La validité des relations (3.115) et (3.117) a été démontrée expérimentalement, en particulier à l'aide des descendants du radon (Porstendörfer *et al.*, 1979). Dans les conditions de pression « terrestres », l'expression (3.115) est valide pour des particules de taille  $R_2 < 50 \text{ nm}$ .

Dans le sous-programme <attachement.F>, l'expression complète de  $K_{12}$  a été implémentée (expression 3.104), au cas où des aérosols plus fins (pour les aérosols de type 2 – rayon  $R_2$ ) seraient inclus par la suite. Connaissant le coefficient de coagulation  $K_{12}$  dans chaque maille, le taux d'attachement peut être calculé en déterminant la concentration en poussières  $n_d$  (en  $\text{m}^{-3}$ ) dans chaque maille (Porstendörfer *et al.*, 1979):

$$X(z,t) = K_{12}(z,t) n_d(z,t) \quad (3.118)$$

La concentration  $n_d$  est calculée à partir du rapport de mélange  $q_d$  de la poussière (kg de poussière/kg d'air) en supposant, comme précédemment, que l'aérosol atmosphérique est sphérique, monodispersé ( $R_2 = 1 \mu\text{m}$ ), et de densité  $\rho_d (= 2,5 \text{ g.cm}^{-3})$ :

$$n_d(z,t) = \frac{q_d}{\underbrace{\frac{4}{3}\pi\rho_d(R_2)^3}_{\text{kg dust}}} \times \frac{\Delta p}{\underbrace{g \Delta z}_{\text{kg(air) / m}^3}} \quad (3.119)$$

où  $g$  est la gravité, et  $\Delta p/\Delta z$  le gradient de pression calculé aux limites de chaque maille. Le facteur  $q_d$  est obtenu à partir du coefficient d'extinction  $Q_{\text{ext}}$  :

$$q_d = \frac{3}{4} \frac{Q_{\text{ext}}}{\rho_d R_{\text{eff}}} \quad (3.120)$$

D'après (3.115), (3.118) et (3.119), on voit que le taux d'attachement  $X$  varie en  $1/R_2$ , dans la limite de validité de la relation (3.115), mais celle-ci est *a fortiori* valide pour des tailles d'aérosols inférieures. Si l'on considérait des particules de 500 nm de rayon, on aurait donc un taux d'attachement deux fois plus grand. L'autre source d'incertitude sur  $X$  est l'incertitude portant sur la masse du *cluster*, qui intervient dans l'expression de  $v_{1,m}$ . Porstendörfer *et al.* (1979) considèrent une valeur de  $170 \text{ m.s}^{-1}$  à 305 K, soit  $140 \text{ m.s}^{-1}$  à 210 K, mais cette valeur est obtenue pour un atome isolé. Avec 20 molécules d'eau (nombre assez incertain, et peut-être surévalué, compte tenu de la sécheresse de l'atmosphère martienne), on obtient  $90 \text{ m.s}^{-1}$ . L'incertitude sur  $v_{1,m}$  est donc de l'ordre de 50%.

Enfin, la turbulence du milieu peut provoquer une forte coagulation lorsque les fluctuations de vitesse ont lieu sur des distances faibles devant la distance moyenne qui sépare les particules, c.à.d. lorsque le diamètre des tourbillons est faible par rapport à cette distance (Bricard, 1977). Cependant, toujours selon Bricard (1977), lorsque les particules ont un rayon de  $1\mu\text{m}$ , ou inférieur, la coagulation thermique domine la coagulation turbulente et la coagulation par sédimentation, cette dernière ne devenant prépondérante qu'au-dessus de  $2 \mu\text{m}$ . L'hypothèse de coagulation thermique en air calme semble donc appropriée.

### 3.3.3. Modèle de dépôt sec de la fraction libre

On appelle dépôt sec des aérosols le dépôt qui ne résulte pas du lessivage par les précipitations. Dans les modèles atmosphériques de transport des aérosols, il intervient comme condition limite de flux au niveau de la surface. Ce flux  $\Phi$  est décrit à l'aide d'une vitesse de dépôt au sol (par ex., Giorgi, 1986) :

$$v_d(z,t) = - \frac{\Phi(z,t)}{C(z,t)} \quad (3.121)$$

où  $C$  est la concentration en aérosols (ici, exprimée en  $\text{Bq.m}^{-3}$ ). Plusieurs paramétrisations de la vitesse de dépôt existent, dont certaines basées sur une formulation analytique fonction de la taille des particules et du type de surface, assez simples à mettre en œuvre (Slinn, 1982; Giorgi, 1986; Zhang *et al.*, 2001; Pryor *et al.*, 2007). Nous adoptons ici la paramétrisation de Giorgi (1986), implémenté dans le *Community Climate Model* (CCM) du NCAR (Giorgi, 1988). Comme dans les autres paramétrisations, le dépôt sec est vu comme une séquence de transferts en série commençant par le transport vertical turbulent au travers de la couche de surface, suivi du transport au travers de la couche interfaciale quasi-laminaire (Figure 3.17). Le transfert vertical turbulent est modélisé à l'aide du coefficient de traînée  $C_D$  et de la hauteur de rugosité  $z_{0,m}$ , c.à.d qu'il est modélisé comme le transfert de quantité de mouvement, approximation généralement utilisée, et d'ailleurs retenue plus haut dans l'expression du flux de radon. Le transfert au travers de la couche quasi-laminaire peut s'effectuer par le biais de plusieurs mécanismes qui dépendent de la taille des aérosols : le transfert des particules les plus fines ( $R < 0,1 \mu\text{m}$  en conditions STP) se fait par diffusion brownienne alors que les particules les plus lourdes ( $R > 1 \mu\text{m}$  en conditions STP) sont rabattues vers la surface par impaction, leur inertie étant telle qu'elles s'écartent des lignes de courant et s'échappent des tourbillons pour venir percuter la surface. Sur la gamme  $0,1\mu\text{m} < R < 1 \mu\text{m}$ , le mécanisme d'interception peut dominer, correspondant alors à la captation de l'aérosol par la surface lorsque celui-ci, suivant les lignes de courant, arrive à une distance de la surface inférieure à son rayon. Ce dernier est généralement pris en compte en présence de végétation. En conditions stationnaires (le flux de particules est constant sur toute la hauteur allant de la surface au milieu de la première maille atmosphérique), Giorgi (1986) montre que la vitesse de dépôt s'écrit :

$$v_d = K_{dep} + K_{dh} \quad (3.122)$$

où  $K_{dh}$  correspond au transfert parallèle au travers de la couche de surface d'épaisseur  $h$  (l'indice  $d$  faisant référence au *drift*) et  $K_{dep}$  au transfert en série décrit plus haut. Si les forces électriques sont nulles,  $K_{dh}$  est égal à  $v_g$ , vitesse de sédimentation, et  $K_{dep}$  est donné par la relation :

$$K_{dep} = \frac{K_{SL}(f_{BO} K_{IL} + K_{d\delta} - K_{dh})}{K_{SL} + f_{BO} K_{IL} + K_{d\delta}} \quad (3.123)$$

Dans cette expression,  $K_{SL}$  correspond au transfert turbulent dans la couche de surface (SL comme *surface layer*),  $K_{IL}$  au transfert dans la couche interfaciale (IL comme *interfacial layer*), et  $f_{BO}$  permet de prendre en compte la probabilité de rebond de la particule sur la surface (BO comme *bounce off*), ce qui réduit l'efficacité du dépôt (on fixe  $f_{BO} = 1$ , s'il n'y a pas de rebond). Le terme  $K_{d\delta}$  est le transfert dans la couche interfaciale qui se fait en parallèle : en plus du dépôt par sédimentation, il peut faire intervenir les forces électriques, la thermophorèse ou la diffusionphorèse en cas d'évaporation d'un liquide. Il peut donc être négatif, auquel cas les

aérosols sont ralentis dans leur dépôt. Une telle situation pourrait se produire au-dessus d'une surface de givre ou de CO<sub>2</sub> qui se sublime, mais nous n'envisagerons pas ce cas. De plus, nous négligeons la charge des descendants du radon (nous aborderons néanmoins ce sujet dans le chapitre 6). Dans ce cas,  $K_{d\delta} = v_g$  et  $K_{dep}$  devient :

$$K_{dep} = \frac{K_{SL} K_{IL}}{K_{SL} + K_{IL} + v_g} \quad (3.124)$$

Pour les gaz et la fraction libre des descendants (aérosols nanométriques), on a  $v_g = 0$  et on retrouve l'approche résistive classique :

$$v_d = \frac{1}{(K_{SL})^{-1} + (K_{IL})^{-1}} \quad (3.125)$$

où  $(K_{SL})^{-1}$  est la résistance aérodynamique et  $(K_{IL})^{-1}$  la résistance de la couche quasi-laminaire (e.g., Ganzeveld *et al.*, 1998).

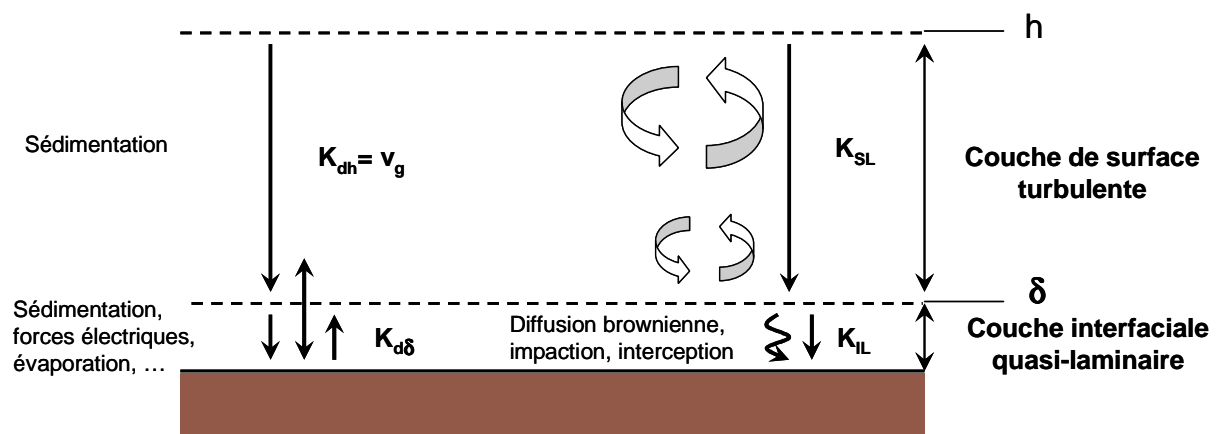


Figure 3.17 : Processus de dépôt sec des aérosols et représentation des coefficients.

La paramétrisation de  $K_{SL}$  est la même que celle utilisée pour déterminer le flux de radon :

$$K_{SL} = \frac{k u_*}{\ln(z/z_{0,h}) - \psi_h} \approx \left( \frac{k}{\ln(z/z_{0,m})} \right)^2 v_h(z) \quad (3.126)$$

avec, comme précédemment, l'hypothèse de conditions de stabilité neutres.

La paramétrisation de  $K_{IL}$  fait intervenir des nombres adimensionnels qui caractérisent l'importance relative des modes de transport, et des coefficients qui prennent en compte la rugosité de surface. Suivant Giorgi (1986), mais avec des notations quelque peu différentes, on a :

$$K_{IL} = u_* \left( \underbrace{\alpha_{BD} Sc^{-\gamma}}_{\text{Diffusion brownienne}} + \underbrace{\alpha_{IM} \frac{St^2}{St^2 + 400}}_{\text{Impaction}} \right) \quad (3.127)$$

avec :

$Sc = \nu / D$  le nombre de Schmidt,  $\nu$  étant la viscosité cinématique de l'air et  $D$  le coefficient de diffusion des particules (donné par la relation (3.110) pour la fraction libre, et par la relation (3.111) pour la fraction attachée). Le nombre adimensionnel  $Sc$  représente le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement et la diffusivité de matière.

$St = \nu_g u_*^2 / g \nu$  le nombre de Stokes, défini comme le rapport entre la distance d'arrêt d'une particule et la dimension de l'obstacle. Si  $St \gg 1$ , la particule continue en "ligne droite" lorsque la ligne de courant contourne l'obstacle, alors que si  $St \ll 1$ , la particule suit les lignes de courant du fluide.

L'expression retenue pour  $K_{IL}$  est suggérée par Giorgi (1986) pour les surfaces désertiques, la glace de mer, les calottes de glace et les glaciers. Elle ne fait pas intervenir l'efficacité d'interception. La valeur des coefficients  $\alpha_{BD}$ ,  $\alpha_{IM}$  et  $\gamma$  dépend de la rugosité de ces surfaces. Giorgi se base sur les résultats de Brutsaert (1982) et définit trois catégories de rugosité de surface, en fonction du nombre de Reynolds de rugosité :

$$Z_{0+} = z_0 u_* / \nu \quad (3.128)$$

Or, à la surface de Mars, on a :  $u_* \approx 0,3 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $\nu \approx 5,7 \times 10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et, au niveau du site de Viking 2 :  $z_0 \approx 1 \text{ cm}$ , d'où :  $Z_{0+} \approx 5$ , ce qui correspond à la catégorie la plus rugueuse considérée par Giorgi ( $Z_{0+} > 2$ ). Dans ce cas, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{BD} = \frac{Z_{0+}^{-0,25}}{7,3} \approx 0,09 \\ \gamma = 1/2 \\ \alpha_{IM} = 0,35 \end{array} \right. \quad (3.129)$$

La valeur de  $\gamma$  est proche de celle citée par Zhang *et al.* (2001) pour les surfaces désertiques ( $\gamma = 0,54$ ), ce qui nous conforte dans le choix de l'expression de  $K_{IL}$  (c.à.d. de la catégorie de rugosité) : en effet, pour des surfaces lisses, le coefficient  $\gamma$  serait plus proche de  $2/3$  (Giorgi, 1986).

Pour résumer, le dépôt de la fraction libre est calculé à partir des relations (3.121) et (3.125), en ne retenant que le terme de diffusion brownienne dans l'expression de  $K_{IL}$ . Le dépôt de la fraction attachée est calculé à partir de (3.121), (3.122) et de la formule complète (3.124), en gardant les

deux termes de l'expression de  $K_{IL}$  (diffusion brownienne et impaction). En effet, puisque la densité de l'air est environ cent fois inférieure à sa valeur terrestre, on obtient un nombre de Stokes très faible, de l'ordre de  $10^{-2}$ , ce qui fait que le mécanisme d'impaction est beaucoup moins efficace que sur Terre, et moins efficace que la diffusion brownienne. En réalité, nous trouvons à l'aide des simulations que la vitesse de dépôt  $K_{dep}$  est au maximum de  $\approx 2$  à  $3 \times 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$  pendant la journée et selon la saison (lorsque  $u_*$  est élevé), et descend à  $6 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  pendant la nuit, lorsque la turbulence est faible, alors que la vitesse de sédimentation est de  $\approx 2 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  pour des particules de  $1 \mu\text{m}$ . Le terme  $K_{dep}$  est donc faible devant le terme de sédimentation  $K_{dh}$ . On trouve aussi que les vitesses de dépôt de la fraction libre sont nettement supérieures aux vitesses de dépôt de la fraction attachée. Le dépôt par sédimentation ( $K_{dh} = v_g$ ) est déjà traité dans le GCM (module <callsedim.F>). La vitesse de sédimentation s'écrit simplement :

$$v_g = \frac{\rho_d (2R_2)^2 g}{18\eta_{CO_2}} \Phi \left( \frac{l}{R_2} \right) \quad (3.130)$$

Ceci achève la description du modèle de dépôt des descendants à vie courte. Une perspective serait de s'intéresser au transport du  $^{210}\text{Pb}$  (et donc du  $^{210}\text{Po}$ ), mais cela nécessiterait un couplage avec le cycle de la poussière, alors que celui-ci est en réalité pris en compte, dans l'utilisation habituelle du GCM, par un profil d'opacité optique dérivé des mesures TES. La sédimentation de la fraction attachée est obtenue non pas en faisant sédimenter la poussière, mais en lui affectant un rayon et une masse équivalents à ceux de la poussière.

# Chapitre 4 : Détermination des paramètres d'entrée du modèle

## 4.1. Activité en radium

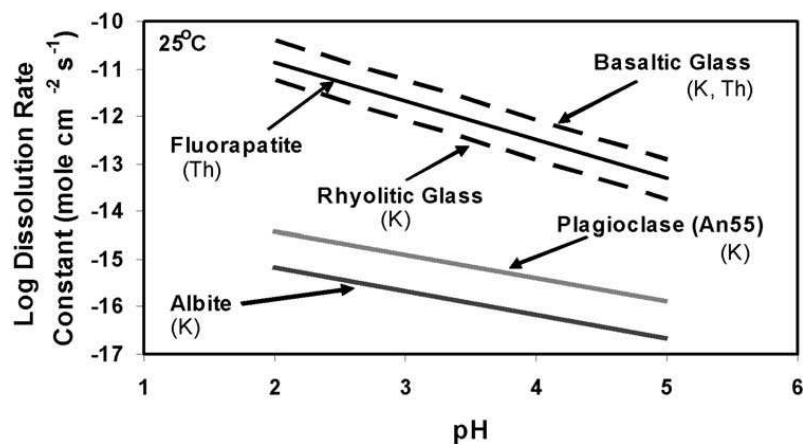
Le terme source de radon est avant tout contrôlé par la teneur en radium-226 du sol, qui elle-même dépend de la teneur en uranium-238 et des éventuels déséquilibres qui ont pu s'établir entre ces deux radioéléments au cours de l'histoire géologique du matériau constitutif du sol. Comme nous l'avons déjà mentionné, il n'est pas possible, pour déterminer le terme source, de se baser sur les cartes dites d'uranium qui seront à terme disponibles grâce aux mesures du spectromètre gamma de *Mars Odyssey*. Celles-ci sont en réalité des cartes de bismuth-214, élément qui se situe en aval du radon dans la chaîne des descendants de l'uranium. La seule possibilité est donc de se baser sur la carte existante de thorium-232 en supposant des rapports  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  et  $^{226}\text{Rn}/^{238}\text{U}$  constants. Nous discutons ici brièvement de la pertinence de ces deux hypothèses.

### 4.1.1. Distribution et fractionnement des éléments thorium, potassium, uranium à la surface de Mars - Conséquences sur le rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$

Le thorium, le potassium et l'uranium sont tous trois des éléments lithophiles très incompatibles du fait de leur grand rayon ionique. Ils sont donc préférentiellement séquestrés dans la croûte lors de la phase de différenciation des planètes telluriques et se retrouvent enrichis dans celle-ci par rapport au manteau supérieur. Ainsi, les surfaces les plus anciennes issues de cette phase initiale sont généralement enrichies en éléments incompatibles par rapport aux surfaces plus jeunes constituées de matériaux provenant du manteau supérieur relativement appauvri. A cause de leur degré d'incompatibilité similaire, ils fractionnent relativement peu lors des processus ignés et sont donc généralement corrélés en absence d'érosion et d'altération. Certains processus ignés peuvent néanmoins conduire à des variations importantes de leur rapport élémentaire, comme l'attestent les variations du rapport K/Th à la surface de la Lune, où l'eau n'a pourtant joué aucun rôle dans le fractionnement. A ceux-ci s'ajoutent les différents processus de fractionnement liés à l'érosion mécanique et l'altération chimique des roches, combinés à plusieurs modes de transport (transport éolien, transport hydrologique) qui peuvent déplacer les éléments séparés.

L'étude de la distribution en thorium, potassium, uranium et l'étude de leurs rapports élémentaires permettent donc de contraindre l'importance des différents mécanismes d'érosion et en particulier de l'altération aqueuse. La mobilité de ces éléments en présence d'eau dépend entre autres des

conditions redox, de pH, de température, de la présence ou non d'ions complexants (carbonates, sulfates, phosphates, *etc.*), des taux de dissolution des phases minérales qui les hébergent et de l'efficacité des échanges entre la roche et le fluide. Le potassium réside probablement dans les verres basaltiques et les feldspaths (plagioclase) et le thorium dans les verres basaltiques et dans les phosphates (Taylor *et al.*, 2006). La phase vitreuse résiduelle et les phosphates se dissolvent plus rapidement que les plagioclases (Figure 4.1), mais lorsque les conditions de pH sont neutres, le thorium libéré par la rapide dissolution des phosphates précipite immédiatement, contrairement au potassium. Aussi, si le potassium est en partie présent dans le verre basaltique, le fractionnement apparaît dès les premières phases de dissolution (le verre basaltique étant le premier à se dissoudre). Si le potassium est surtout incorporé dans les feldspaths, le fractionnement entre K et Th n'apparaît que plus tardivement, lorsque les feldspaths ont eu le temps de se dissoudre. A ce stade, K, beaucoup plus mobile que Th, diminue dans la phase minérale hôte, ce qui diminue le rapport K/Th (Taylor *et al.*, 2006). En revanche, lorsque les conditions de pH sont suffisamment acides, comme cela semble avoir été le cas dans le passé de Mars, Th devient également soluble, et le rapport K/Th commence par augmenter dans la roche résiduelle, les phosphates se dissolvant plus rapidement que les feldspaths, jusqu'à ce que ceux-ci commencent également à se dissoudre. Dans les deux cas, la présence d'eau peut conduire à une variation du rapport K/Th, si suffisamment de temps s'est écoulé et si la mobilité du fluide était suffisamment importante.



**Figure 4.1 :** Taux de dissolution à 25°C des phases qui contiennent le potassium et le thorium dans les météorites martiennes, et supposées être les principaux hôtes de ces éléments dans d'autres roches martiennes. Hormis le verre basaltique, les minéraux phosphatés contenant Th (e.g., fluorapatite) se dissolvent beaucoup plus rapidement que les plagioclases contenant K (Taylor *et al.*, 2006).

Or, les résultats du GRS de *Mars Odyssey* montrent que le rapport K/Th varie très peu à la surface de Mars comparativement à la Terre et à la Lune, et ce, malgré les traces d'altération aqueuse présentes à la surface de la planète (Karunatillake *et al.*, 2006; Taylor *et al.*, 2006). Il existe de larges variations spatiales des teneurs en K et Th mais celles-ci restent fortement corrélées, même au niveau des régions où elles prennent des valeurs extrêmes (Karunatillake *et al.*, 2006). Ceci peut conduire à deux interprétations : ou bien les solutions aqueuses étaient suffisamment acides pour



que le thorium soit aussi mobile que le potassium, ou bien les mécanismes susceptibles de fractionner K et Th ne se sont pas produits pendant suffisamment longtemps pour affecter significativement le rapport K/Th (Taylor *et al.*, 2006).

Ces résultats, ainsi que la corrélation qui existe entre l'âge des surfaces et les teneurs en K et Th, celles-ci étant statistiquement plus faibles dans les régions plus jeunes de l'Amazonien, tendent à prouver que les distributions de ces deux éléments et leur rapport sont avant tout contrôlés, à grande échelle, par les processus de formation de la croûte et son renouvellement par du matériel provenant du manteau appauvri en éléments incompatibles, plutôt que par l'action de l'eau superficielle (Karunatilake *et al.*, 2006; Boynton *et al.*, 2007; Hahn *et al.*, 2007). En effet, concernant cette deuxième observation, on s'attendrait plutôt à ce que l'altération des surfaces conduise à un appauvrissement des régions les plus anciennes du Noachien et de l'Hespérien en ces éléments par rapport aux surfaces les plus jeunes. D'autre part, la corrélation observée semble indiquer que l'altération n'a pas effacé les différences originelles évoquées ci-dessus, à savoir que les surfaces issues de la formation de la croûte primordiale sont généralement enrichies en éléments incompatibles par rapport aux surfaces plus fraîchement renouvelées. Ceci n'exclut cependant pas un rôle plus important de l'eau sur des échelles inférieures à la résolution spatiale du GRS d'environ 440 km (Taylor *et al.*, 2006) mais à grande échelle, le fractionnement géochimique du thorium et du potassium causé par l'action de l'eau semble seulement être du deuxième ordre.

L'uranium peut se comporter différemment du thorium et du potassium en présence de solutions aqueuses. Comme le thorium, l'uranium peut être mobilisé lors de la dissolution des phases minérales hôtes, en particulier des phosphates, mais si les conditions sont suffisamment oxydantes, que le pH est acide (mais modérément, pour limiter la solubilité du thorium), l'uranium peut être préférentiellement dissous sous forme d'ions uranyles  $UO_2^{++}$  et la solution se trouver enrichie en uranium par rapport au thorium (Zolotov *et al.*, 1993; Basilevsky *et al.*, 2006; Taylor *et al.*, 2006). Dans ces conditions, les rapports U/Th et U/K peuvent diminuer dans les roches résiduelles lors des premières phases d'altération chimique, le rapport K/Th restant quant à lui constant jusqu'à la dissolution des feldspaths (si K est essentiellement incorporé dans ces minéraux plutôt que dans le verre basaltique). Cependant, en conditions très acides, le thorium devient également mobile, voire plus mobile que l'uranium, ce qui a pour conséquence de réduire les variations du rapport U/Th. Selon les conditions redox et pH, il est donc possible que les solutions aqueuses se retrouvent fortement enrichies en l'un ou l'autre de ces éléments (Basilevsky *et al.*, 2006). Tout dépend ensuite du devenir de ces solutions : elles peuvent, soit migrer et transporter le matériel dissous en profondeur, soit au contraire le ramener à la surface, soit enfin rester stagnantes, laissant le rapport U/Th inchangé (Basilevsky *et al.*, 2006). Les résultats exposés plus haut montrent que le fractionnement géochimique du potassium et du thorium a été très limité, et donc que l'eau a probablement joué un rôle très mineur (sauf si les conditions étaient très acides). Aussi, comme U, K et Th se comportent par ailleurs de manière similaire en conditions anhydres, on peut

légitimement penser que le rapport U/Th reste relativement constant à la surface de la planète, tout comme le rapport K/Th. Cette hypothèse est d'ailleurs confortée par une récente étude expérimentale sur la mobilité de l'uranium à partir d'une météorite martienne et d'un basalte terrestre, qui montre que la redistribution de l'uranium à la surface de Mars et le fractionnement entre U et Th ont probablement été modérés, la présence de phosphates réduisant la dissolution de l'uranium et augmentant son adsorption sur les minéraux, en particulier sur les hydroxydes de fer (Dreibus *et al.*, 2007). Par ailleurs, la présence de disparités très locales du rapport U/Th n'est pas trop gênante pour l'interprétation des mesures radon, car l'activité mesurée à un endroit donné provient d'une surface d'exhalaison qui est de l'ordre de la centaine de kilomètres.

Par conséquent, nous ferons l'hypothèse d'un rapport Th/U constant et proche des valeurs typiquement mesurées pour la majorité des roches ignées et des météorites (Tableau 4.1). Nous fixerons la valeur du rapport Th/U à 3,25, qui correspond à la moyenne des valeurs des météorites SNC consignées dans le tableau 4.1, bien que ces dernières soient fortement appauvries en ces deux éléments. Nous voyons que cette valeur est plutôt dans une fourchette basse. Si Th/U est en réalité plus élevé, alors il faudrait également un taux d'exhalaison de radon plus élevé pour expliquer la valeur du rapport U/Th apparent (et inversement). Notre hypothèse est donc prudente. L'hypothèse d'une teneur homogène dans le sol en fonction de la profondeur n'est pas trop problématique, car nous verrons que la longueur de diffusion du radon est de l'ordre de grandeur de la profondeur d'atténuation des rayons gamma émis par le thallium-208 utilisé pour la cartographie du thorium, soit quelques dizaines de centimètres. Dans les régions les plus chaudes, et en présence de quelques pourcents d'eau adsorbée, où la longueur de diffusion peut atteindre quelques mètres, cette hypothèse est peut-être moins valide, mais n'est probablement pas critique par rapport à l'incertitude sur la structure même du milieu poreux.

Tableau 4.1 : Valeurs standard du rapport massique U/Th (Th/U) pour différents groupes de roches. Les valeurs martiennes sont celles obtenues à partir des météorites SNC, des missions russes ou bien issues de modèles cosmochimiques.

|  | U/Th (Th/U) | Réf.                          |
|--|-------------|-------------------------------|
| Système solaire (chondrites CI)          | 0,28 (3,6)  | (Anders et Grevesse, 1989)    |
| Manteau terrestre primitif (BSE)         | 0,26 (3,8)  | (Van Schmus, 1995)            |
| Croûte terrestre continentale supérieure | 0,26 (3,8)  | (Taylor, 1977)                |
| Croûte terrestre océanique               | 0,45 (2,2)  | (Taylor et McClennan, 1985)   |
| Basalte (Mauna Kea)                      | 0,32 (3,1)  | (Sims <i>et al.</i> , 1995)   |
| Lune ( <i>silicate portion</i> )         | 0,26 (3,8)  | (Taylor, 1982)                |
| Mars ( <i>silicate portion</i> )         | 0,22 (4,5)  | (Anderson, 1972)              |
| <i>id.</i>                               | 0,29 (3,4)  | (Morgam et Anders, 1979)      |
| <i>id.</i>                               | 0,28 (3,6)  | (Ringwood, 1981)              |
| <i>id.</i>                               | 0,29 (3,4)  | (Wänke et Dreibus, 1988)      |
| Mars ( <i>Phobos-2</i> 1989)             | 0,26 (3,8)  | (Surkov <i>et al.</i> , 1989) |
| Mars ( <i>Mars-5</i> 1974)               | 0,29 (3,4)  | (Surkov <i>et al.</i> , 1989) |
| SNC (Shergotty-3A)                       | 0,27 (3,7)  | (Chen et Wasserburg, 1986)    |
| SNC (Nakhlites - moyenne)                | 0,24 (4,2)  | (Treiman, 2005)               |
| SNC (Chassigny NWA-2737)                 | 0,43 (2,2)  | (Beck <i>et al.</i> , 2006)   |
| JSC Mars-1                               | 0,30 (3,3)  | IRSN                          |

En conditions anhydres, nous avons mentionné le fait que le fractionnement entre thorium, uranium et potassium était faible. Dans ces conditions, c'est l'érosion mécanique des roches par les vents (érosion éolienne) qui est certainement le principal facteur de mobilité de ces éléments. Or, la résistance mécanique de la phase vitreuse amorphe des basaltes, qui contient en partie ces éléments, est plus faible que celle des autres phases, de sorte que thorium, potassium et uranium se retrouvent probablement enrichis dans les particules les plus fines transportées par le vent (Zolotov *et al.*, 1993). Ceci est un avantage pour la "méthode radon" car les fines particules ont une probabilité d'émanation plus grande, mais cela rend aussi l'analyse des données thorium plus compliquée, la difficulté étant de savoir si les mesures reflètent véritablement la teneur en thorium de la roche mère et si les conclusions résumées ci-dessus concernant son altération sont valables. Les avis sur ce problème sont partagés (Karunatillake *et al.*, 2006 versus Newsom *et al.*, 2007).

#### 4.1.2. Hypothèse sur le rapport $A(^{226}\text{Ra})/A(^{238}\text{U})$

Nous considérerons le radium-226 en équilibre séculaire avec l'uranium-228., c.à.d. que les activités spécifiques de ces deux éléments sont égales. Cette hypothèse est très robuste, car comme on peut le voir sur la figure 0.1 présentant les demi-vies des descendants de l'uranium, tout déséquilibre (rupture de chaîne) intervenant entre l'uranium-234 et le thorium-230 et entre le thorium-230 et le radium-226 est rétabli en moins de 300 000 ans et 8000 ans, respectivement (c.à.d. environ cinq fois la demi-vie du fils), ce qui est très court par rapport aux échelles de temps géologiques, et tout particulièrement compte tenu des conditions extrêmement arides ayant prévalu dans le passé géologique récent de la planète Mars.

## 4.2. Facteur d'émanation

### 4.2.1. Théorie

La méthode proposée par Sabroux *et al.* (2003, 2004a) pour mesurer la teneur en eau du sous-sol martien à partir de la mesure du radon en surface repose sur un fait bien établi à la fois sur le terrain et en laboratoire, à savoir la forte dépendance du taux d'émanation d'un sol en fonction de sa teneur en eau, et ceci plus particulièrement dans la gamme 0 à 10% d'eau en masse, qui correspond à la gamme de teneurs en eau interprétée des mesures d'hydrogène obtenues par le spectromètre neutrons de *Mars Odyssey*.

Nous verrons que le cycle du radon est affecté par la présence d'eau à plusieurs titres, c.à.d. par le biais de plusieurs mécanismes, mais c'est le facteur d'émanation qui constitue le lien le plus fort et le plus direct entre eau et radon, ne serait-ce que parce qu'il est le principal paramètre affectant

le terme source : la mobilisation du radon dans l'espace poral. Nous nous attachons donc à décrire ce phénomène plus en détail.

Notons tout d'abord que l'utilisation du terme "émanation" dans la littérature est parfois assez ambiguë. La définition rigoureuse du facteur d'émanation  $E$  est le rapport entre le nombre d'atomes de radon mobilisés dans l'espace poral et le nombre total d'atomes de radon produits dans la phase minérale par désintégration du radium-226 :

$$E = \frac{\text{Activité du radon libéré dans l'espace poral}}{\text{Activité de radium dans la phase solide}} \quad (4.1)$$

L'ambiguïté évoquée provient du fait que, bien souvent, la véritable grandeur mesurable est l'exhalaison, c'est-à-dire la densité de flux (ou le flux) de radon hors de l'échantillon ou du sol étudié, qui, en plus de l'émanation, fait intervenir des mécanismes de transport au travers du milieu considéré. Ce problème est bien illustré par la difficulté relative de mesurer l'émanation en radon-220 (qui a une demi-vie d'une minute, ce qui est court vis-à-vis du transport) par rapport à celle du radon-222, alors que l'émanation de ces deux isotopes est généralement voisine. Aussi, on trouve parfois dans la littérature une dépendance du facteur d'émanation en fonction de la température (Iskandar *et al.*, 2004), alors qu'il s'agit avant tout d'une dépendance du pouvoir de rétention de l'échantillon, tel que l'adsorption, même si des températures extrêmes peuvent aussi directement affecter le phénomène d'émanation (e.g., Beckman *et al.*, 2004). Pour utiliser le facteur d'émanation dans un modèle analytique comme celui que nous utilisons, où terme source et paramètres de transport apparaissent explicitement, il convient donc de bien faire la distinction dans l'analyse des données expérimentales entre exhalaison (production + transport) et émanation (production). Le risque serait, sinon, de prendre plusieurs fois en compte implicitement l'effet d'un paramètre tel que la température. Nous illustrerons ce problème un peu plus loin par quelques exemples. Avant de décrire les processus qui affectent l'émanation, il convient de préciser que, par la suite, nous ferons une entorse à la définition ci-dessus, puisque nous appellerons coefficient d'émanation le rapport entre le nombre d'atomes de radon mobilisés dans l'air interstitiel (et non pas dans l'espace poral) et le nombre total d'atomes de radon produits. La différence vient du fait qu'une partie des pores est remplie d'eau et que, même si l'eau sous forme liquide et sous forme de glace ont quasiment le même pouvoir d'arrêt, qui est principalement fonction de la densité, le coefficient de diffusion du radon dans la glace est plus faible que dans l'eau liquide, ce qui fait qu'une fraction des atomes de recul stoppés dans la glace interstitielle ne parvient pas jusqu'à l'espace libre des pores. Cette différence est d'autant plus importante que la température est basse, comme nous le verrons. Nous définissons donc le coefficient d'émanation utilisé dans la suite par :

$$E = \frac{\text{Activité du radon libéré dans l'air des pores}}{\text{Activité de radium dans la phase solide}} \quad (4.2)$$

Certains auteurs (Sasaki *et al.*, 2005) font aussi la distinction entre probabilité d'émanation et facteur (ou coefficient) d'émanation. La probabilité d'émanation est la probabilité qu'un atome de radon a de sortir du grain où il s'est formé. Cette probabilité ne dépend donc que de la forme et de la structure du grain (y compris la porosité intragranulaire) et de la distribution du radium dans celui-ci, alors que le facteur d'émanation, qui prend aussi en compte le sort de l'atome sorti du grain, fait intervenir, en plus, des paramètres externes au grain tels que l'humidité, la porosité intergranulaire et la pression. Le facteur d'émanation est, bien sûr, inférieur à la probabilité d'émanation, car un atome qui s'échappe du grain ne se retrouve pas nécessairement dans l'espace poral : il peut, par exemple, s'implanter dans un grain voisin et y rester piégé.

#### 4.2.1.1. Les processus d'émanation

Le facteur d'émanation résulte de plusieurs contributions, que l'on décompose généralement de la manière suivante (Tanner, 1980) :

$$E = E_{\text{recul}} + E_{\text{diffusion}} = E_{\text{directe}} + E_{\text{indirecte}} + E_{\text{diffusion}} \quad (4.3)$$

$E_{\text{recul}}$  représente la fraction de l'émanation qui résulte directement ou indirectement de l'éjection de l'atome de radon hors du solide après sa création.



Lorsque l'atome de radium-226 – le nucléide parent – se désintègre, l'atome de radon créé possède en effet une énergie cinétique de recul qui lui permet de traverser le milieu environnant sur une distance qui dépend du pouvoir d'arrêt de ce milieu, et donc de sa composition et de sa densité. Cette énergie de recul ( $E_{\text{Rn-222}}$ ) peut être déterminée à partir de l'énergie de la particule alpha émise lors de la désintégration nucléaire ( $E_{\alpha}$ ) du nucléide parent par la relation suivante, obtenue par conservation de la quantité de mouvement :

$$E_{\text{Rn-222}} = \frac{A_{\alpha}}{A_{\text{Ra-226}} - A_{\alpha}} E_{\alpha} \quad (4.5)$$

où  $A_{\text{Ra-226}}$  et  $A_{\alpha}$  sont respectivement les nombres de masse du radium-226 et de la particule alpha. Sachant que  $E_{\alpha} = 4,77 \text{ MeV}$ , on trouve une énergie de recul de 86 keV. Dans cette gamme d'énergie (<1 keV/amu), la dissipation d'énergie se fait avant tout par collisions nucléaires élastiques avec les atomes du réseau cristallin, et dans une moindre mesure par ionisation de ces atomes (Lindhard et Scharff, 1961). Le pouvoir d'arrêt nucléaire est effectivement d'environ un ordre de grandeur supérieur au pouvoir d'arrêt électronique à ces énergies (Figure 4.2). La distance parcourue suit une loi de distribution gaussienne. La distance moyenne projetée parcourue par l'atome de radon dans différents milieux, ainsi que l'écart type de la distribution, ont été calculés à l'aide du code SRIM (Ziegler, 2004) et sont consignés dans le tableau 4.2. La figure 4.3 montre la dégradation de

l'énergie en fonction de la distance dans une roche de densité  $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$  (composition d'après les mesures de *Pathfinder*).

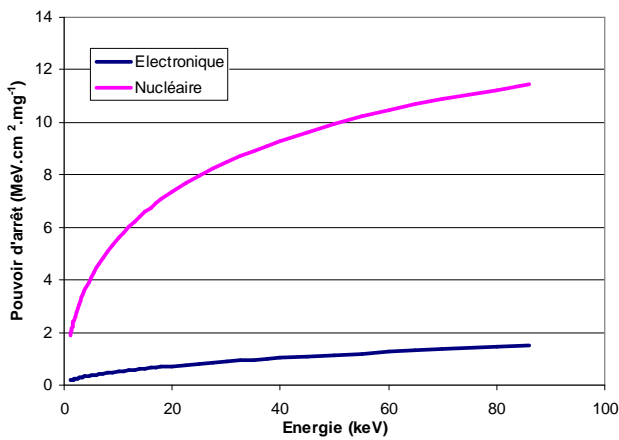


Figure 4.2: Comparaison des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour un atome de recul de  $^{222}\text{Rn}$  (roche de densité  $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

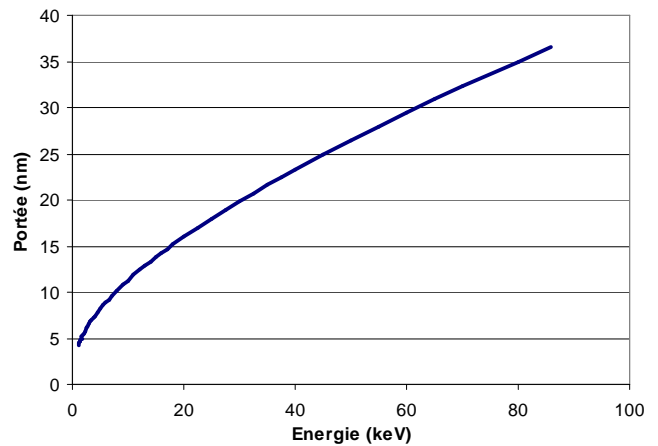


Figure 4.3: Portée de l'atome de recul de  $^{222}\text{Rn}$  dans une roche de densité  $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$  en fonction de l'énergie.

Tableau 4.2: Portée moyenne de l'atome de recul de radon-222 dans divers milieux, calculée avec SRIM-2003.

| Matériau   | Portée moyenne     | Ecart-type         |
|--|--------------------|--------------------|
| Air à 1 bar  | 70,1 $\mu\text{m}$ | 10,7 $\mu\text{m}$ |
| CO2 à 7mbar, 210 K   | 4,73 mm            | 0,71 mm            |
| Eau liquide<br>(densité 1)                                       | 75,7 nm            | 10,7 nm            |
| Glace d'eau<br>(densité = 0.9)                                   | 84,1 nm            | 11,9 nm            |
| Roche martienne typique<br>(densité = $2.65 \text{ g.cm}^{-3}$ ) | 36,6 nm            | 8,2 nm             |

Plusieurs scénarios relatifs au sort de l'atome de radon peuvent se présenter, comme l'illustre la figure 4.4. Notons que ce schéma s'applique aussi à la porosité interne des grains. Pour des matériaux présentant une large porosité interne, ce qui est le cas des échantillons que nous avons analysés, l'émanation provient même essentiellement de la présence d'eau contenue dans ces mésopores.

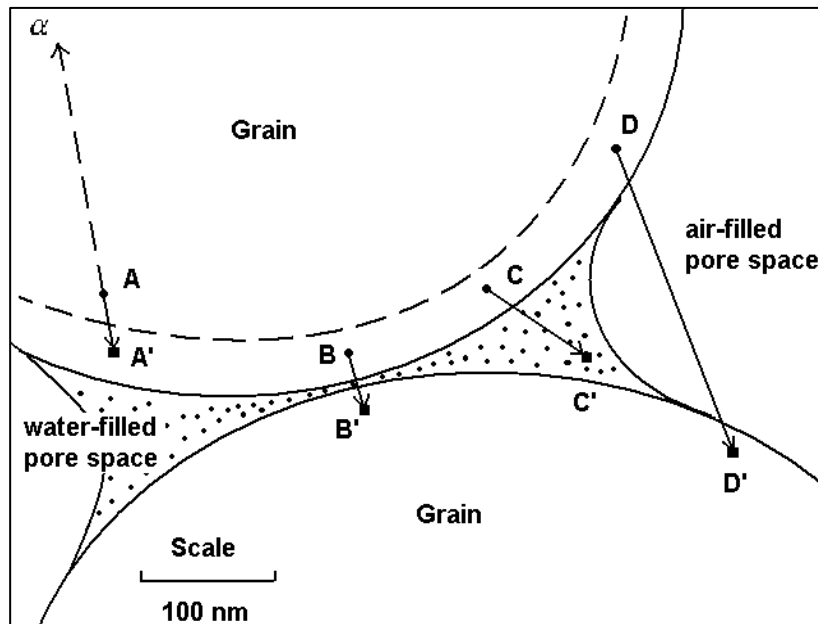


Figure 4.4 : Processus d'émanation du radon en présence d'eau capillaire. Quatre scénarios sont possibles : (A) l'atome de radon reste dans le grain ; (B) l'atome de recul s'incruste dans le grain voisin ; (C) l'atome sort du grain et dissipe le reste de son énergie cinétique dans le septum d'eau capillaire : il peut alors migrer dans le milieu interstitiel ; (D) l'atome sort du grain, mais traverse le pore rempli d'air et achève sa course dans le grain voisin (d'après Tanner, 1964).

#### 4.2.1.1.1. Fraction directe de l'émanation

$E_{\text{directe}}$  correspond à la fraction directe de  $E_{\text{recul}}$ , c'est-à-dire à la fraction d'atomes qui sont stoppés dans l'espace poral (cas (C) de la figure 4.4). Vu le faible pouvoir d'arrêt de l'air à pression ambiante (*cf.* Tableau 4.2), et *a fortiori* aux pressions martiennes, c'est l'eau qui est le principal agent contrôlant  $E_{\text{directe}}$ . Sans eau, l'émanation est réduite aux termes  $E_{\text{indirecte}} + E_{\text{diffusion}}$ . L'effet de la présence d'autres gaz adsorbés (tel que le  $\text{CO}_2$ ) n'a jamais été étudié.

#### 4.2.1.1.2. Fraction indirecte de l'émanation

$E_{\text{indirecte}}$  représente la fraction indirecte de  $E_{\text{recul}}$ . L'atome de recul de radon, s'il n'est pas stoppé dans l'espace poral (cas (D) de la figure 4.4), s'impacte dans l'un des grains adjacents (ou dans lui-même s'il possède une porosité interne) et peut éventuellement en ressortir. Cette fraction indirecte existe également lorsqu'il n'y a pas d'eau dans l'espace des pores. Vu que la méthode "radon" comme "sonde à eau" sur Mars dépend de manière critique de la différence entre émanation à sec et émanation en présence d'eau, il est important de pouvoir estimer cette contribution. Attardons-nous donc quelques instants sur les mécanismes qui entrent en jeu lors de l'implantation d'un atome de gaz inerte dans un solide. Les gaz inertes sont d'un intérêt tout particulier dans ce genre d'étude car ils ne donnent pas lieu à des phénomènes de chimisorption.

Pour pouvoir s'implanter, l'ion incident doit posséder une énergie cinétique suffisante pour traverser la barrière de potentiel créée par les premières couches d'atomes. En deçà d'une énergie seuil (généralement de quelques dizaines à quelques centaines d'eV) qui dépend de la masse atomique de l'ion incident (seuil augmentant avec la masse), de la densité du matériau et de sa compacité, l'ion est rétrodiffusé au niveau des premières couches de la surface. La probabilité de piégeage de l'atome au sein de la structure cristalline augmente ensuite rapidement avec l'énergie de celui-ci pour atteindre 100% pour des énergies de 2 à 5 keV suivant les matériaux et l'état de surface (Almén et Bruce, 1961; Brown et Davies, 1963; Cavaleru *et al.*, 1973; Carter *et al.*, 1980), sauf pour des fluences importantes où des phénomènes de saturation apparaissent. Deux mécanismes peuvent expliquer des probabilités de piégeage inférieures à 1 : soit la rétrodiffusion pour les faibles énergies et plus particulièrement pour les ions les plus légers, ou le relargage post-implantation, que nous décrivons à présent.

Avant d'être thermalisé, l'ion incident amorce une cascade nucléaire qui peut se décomposer en trois phases. La première phase, dite collisionnelle, dure typiquement de 0,1 à 1 ps, au cours de laquelle l'atome injecté est freiné au travers de collisions nucléaires élastiques (le pouvoir d'arrêt électronique étant faible aux énergies considérées, comme rappelé précédemment). Au cours d'une collision, l'atome cible peut soit être éjecté de son site s'il possède, après collision, une énergie  $E_2$  supérieure à une énergie de déplacement  $E_d$  caractéristique du réseau cristallin (typiquement de 10 à 30 eV), auquel cas il peut à son tour amorcer une série de collisions en chaîne, soit vibrer autour de sa position d'équilibre et libérer son énergie ( $E_2 < E_d$ ) sous forme de phonons (énergie vibrationnelle). Les atomes se situant à proximité de la trajectoire de l'atome incident se retrouvent donc en état d'agitation thermique à haute température, qui se propage et se dissipe dans le matériau par conduction thermique. C'est la phase de pointe thermique (*thermal spike*), qui dure environ 1 ns (Seitz et Koehler, 1956). Pendant ce laps de temps, le solide se détend et se liquéfie au niveau de la zone d'implantation et se resolidifie rapidement par refroidissement pour former une structure plus ou moins amorphe et endommagée. Enfin, si la température du matériau est suffisante, les défauts créés dans la structure par irradiation se résorbent (recombinaison des paires de Frenkel par migration thermique) : c'est la phase de relaxation.

Les défauts de structure créés par irradiation sont de plusieurs types, le plus simple étant le défaut de Frenkel. Si un atome du réseau cristallin a acquis suffisamment d'énergie pour quitter son site ( $E_2 > E_d$ ) et que l'atome qui l'a percuté en a encore suffisamment pour continuer sa course ( $E_1 > E_d$ , où  $E_1$  est l'énergie de l'atome incident après collision), il y a création d'une lacune. En revanche, si l'atome incident est de même nature que l'atome éjecté ( $Z_1 = Z_2$ ) et que  $E_1 < E_d$ , l'atome éjecté est simplement remplacé par l'atome incident, et il n'y a donc pas formation de lacune. En fin de course, si les atomes de recul du cristal n'ont plus suffisamment d'énergie pour déloger d'autres atomes ( $E_2 < E_d$ ), ils sont stoppés au niveau des interstices du réseau (défaut interstitiel ou auto-interstitiel). Il y a donc au final formation de paires lacune-défaut interstitiel, dite paire de Frenkel. Si l'atome implanté s'arrête au niveau d'un site libéré par un atome du réseau cristallin



( $E_2 > E_d$  et  $E_1 < E_d$ ) et que  $Z_1 \neq Z_2$ , on parle d'impureté substitutionnelle. Enfin, si l'atome implanté n'a plus assez d'énergie pour déplacer un atome du réseau, il s'arrête dans un interstice entre les atomes de la matrice : on obtient un défaut ponctuel de type impureté interstitielle.

On peut donc envisager deux processus par lesquels l'atome de radon peut s'échapper du solide dans lequel il s'est implanté. D'une part, par diffusion lors de la phase de pointe thermique lorsque la poche où il s'est implanté est en phase liquide, à condition qu'il soit stoppé suffisamment près de la surface pour avoir le temps de diffuser avant que cette poche liquide ne se solidifie, et donc à condition qu'il s'implante à faible énergie. A cause de la haute température atteinte pendant cette phase, les phénomènes physiques (tels la diffusion) et chimiques sont en effet fortement stimulés (Norman, 1967). Zimen et Mertens (1971) ont même suggéré que suffisamment de matériel était pulvérisé à la surface par *sputtering* au moment de l'impact pour que le radon soit facilement libéré (effet « *knock out* »), mais ils n'apportent pas de preuve expérimentale directe. D'autre part, le radon peut s'échapper par diffusion thermique, caractéristique de la migration des impuretés dans un réseau cristallin. Celle-ci peut se faire de diverses manières.

- Par diffusion interstitielle simple : les impuretés stoppées dans un site interstitiel se déplacent de site interstitiel en site interstitiel.
- Par diffusion des impuretés substitutionnelles : la diffusion de ces impuretés, qui correspondent aux atomes stoppés au niveau d'un site du réseau cristallin, résulte en réalité du déplacement thermique des défauts ponctuels (lacunes et auto-interstitiels). On distingue donc deux mécanismes élémentaires de diffusion : le mécanisme lacunaire et le mécanisme de diffusion assistée par les auto-interstitiels<sup>4</sup>. Dans le mécanisme lacunaire, l'impureté doit attendre qu'une lacune arrive à son voisinage et la diffusion s'effectue par échange de sites entre l'impureté et la lacune. S'il y a une forte énergie de liaison entre la lacune et l'impureté, il peut ensuite y avoir diffusion par paire. Sinon, l'impureté doit attendre l'arrivée d'une autre lacune pour effectuer un saut supplémentaire. Dans le mécanisme de diffusion assistée par auto-interstitiels, les auto-interstitiels peuvent interagir avec les impuretés substitutionnelles et former des paires qui diffusent comme des impuretés interstitielles pendant un certain temps avant de se dissocier. La concentration de lacunes/défauts interstitiels à l'équilibre thermique augmente avec la température. Le coefficient de diffusion des impuretés, qui est proportionnel à cette concentration, varie donc fortement avec la température. L'effet de l'irradiation étant d'augmenter le nombre de lacunes/défauts interstitiels par rapport à sa valeur à l'équilibre thermique, ce type de diffusion est facilité dans la zone d'implantation.
- Par d'autres mécanismes, comme la diffusion réactive, *etc.* (Beckman et Balek, 2002).

A notre connaissance, il n'existe pas de mesure de la contribution  $E_{\text{indirecte}}$  qui englobe à la fois l'effet de la pointe thermique (qui est immédiat) et la possible diffusion du radon dans la zone

---

<sup>4</sup> D. Mathiot, Cours, <http://www-phase.c-strasbourg.fr/~mathiot/>

endommagée une fois la pointe thermique dissipée et qui peut expliquer un relargage retardé de l'atome implanté. Nous pouvons cependant tirer quelques conclusions de l'étude de l'implantation des autres gaz rares dans différents solides. L'un des procédés fréquemment utilisés pour cette étude est d'implanter des ions accélérés dans un solide et de mesurer soit la fraction rétrodiffusée, soit la fraction définitivement piégée, et ceci en fonction de l'énergie incidente et de la fluence. Le matériau cible est chauffé suivant une rampe linéaire de température et le relargage progressif du gaz est enregistré en fonction de la température. On obtient ainsi un spectre de dégazage en fonction de la température dont les différents pics correspondent aux différents modes de diffusion du gaz dans le solide, chaque mode de diffusion étant caractérisé par une énergie d'activation thermique propre et apparaissant donc à une température donnée. Une classification des différentes classes de pics a été proposée par Kelly et Jech (1967). Comme nous l'avons vu plus haut, les expériences montrent que l'efficacité de piégeage augmente rapidement avec l'énergie et est proche de 100% pour des énergies de 2 à 5 keV et, à moins de réchauffer la cible pour rendre la diffusion thermique efficace, les atomes implantés restent piégés. Dans le cas des faibles fluences qui nous intéresse ici, les expériences montrent généralement que le profil du gaz à l'intérieur de la cible est très proche du profil prédit par la théorie du freinage des atomes implantés. Ce qui suggère donc qu'à température ambiante il n'y a généralement pas d'effet significatif des divers processus de diffusion, y compris celui induit par l'irradiation (ou RED, pour *radiation-enhanced diffusion*), sur la distribution du gaz dans la cible (Carter *et al.*, 1980). La diffusion tendrait à élargir cette distribution. Cependant, pour certaines combinaisons projectile/cible, telles que le krypton avec certains métaux (Almén et Bruce, 1961) ou bien de l'argon et du krypton avec le verre borosilicaté (Cavaleru *et al.*, 1972; Cavaleru *et al.*, 1973), l'efficacité de piégeage atteint un seuil inférieur à 100%, ce qui est probablement lié à une diffusion du gaz hors de la cible, y compris à température ambiante (*cf.* figure 4.5 et figure 4.7). Cette interprétation est confortée par le fait que l'efficacité de piégeage diminue et que le spectre de désorption s'élargit lorsque la température de la cible lors de l'implantation augmente. Le cas du verre borosilicaté est intéressant à ce titre. Les courbes d'évolution thermique de l'argon et du krypton dans ce matériau montrent l'absence de pics bien définis (figure 4.6). Le spectre est continu sur toute la gamme de température (qui s'étend à des températures relativement basses), ce qui suggère l'existence d'une large gamme d'énergies d'activation pour la migration du gaz (de 0,8 à 1,5 eV). Ceci n'est pas surprenant, vu la nature amorphe de ce solide. Ce type de structure aléatoire peut donc favoriser la diffusion du radon après implantation. Mais Cavaleru *et al.* (1972) suggèrent aussi que l'une des énergies d'activation visibles (c.à.d. l'un des pics du spectre) pourrait provenir de la réorganisation du verre sous l'effet de la pointe thermique (l'indice de réfraction du verre change en effet pendant l'irradiation). Dans ce cas précis, l'effet de la pointe thermique pourrait donc plutôt être de nature à retarder la diffusion du gaz implanté. Enfin, Kelly (1962) montre que la présence d'une surface oxydée à la surface des métaux agit comme une forte barrière contre la diffusion du gaz hors de la cible.

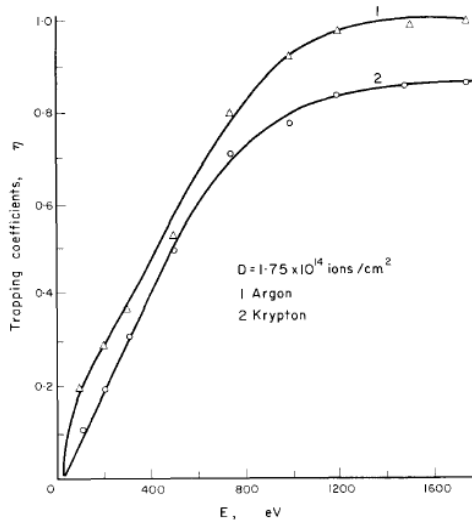


Figure 4.5 : Efficacité de piégeage de l'argon et du krypton dans du verre borosilicaté en fonction de l'énergie d'implantation (Cavaleru *et al.*, 1972).

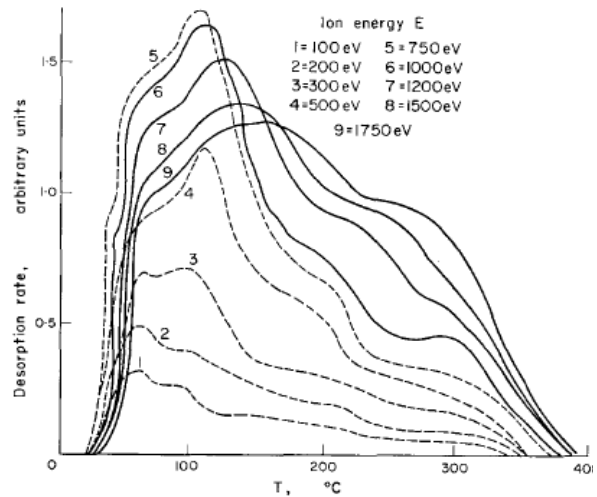


Figure 4.6 : Courbe de désorption du krypton dans du verre borosilicaté en fonction de l'énergie d'implantation (Cavaleru *et al.*, 1972).

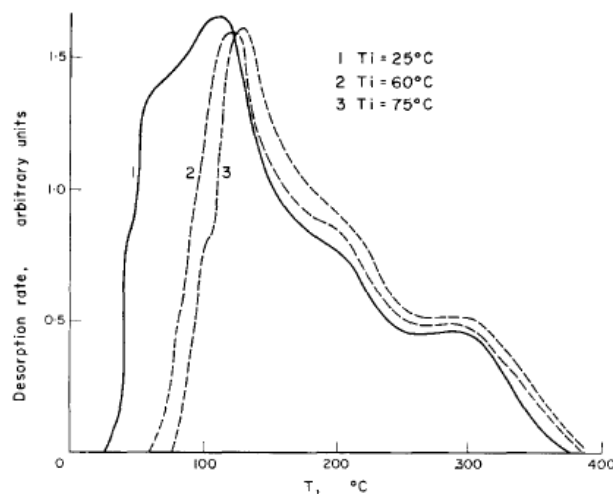


Figure 4.7 : Mêmes courbes que précédemment pour différentes températures d'implantation  $T_i$ . L'intégrale de la courbe diminue quand  $T_i$  augmente : cette diminution correspond aux pertes par diffusion liées à l'augmentation de la température d'implantation (Cavaleru *et al.*, 1972).

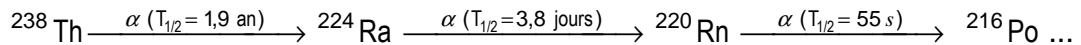
Notons également quelques tendances qui pourraient justifier un piégeage moins efficace du radon implanté dans un solide comparativement aux autres gaz rares. Tout d'abord, à énergie incidente donnée, le radon, nettement plus massif et donc capable de transférer efficacement son énergie lors des collisions, s'arrête plus près de la surface, ce qui a pour effet de décaler son spectre d'évolution thermique vers des températures plus basses (*e.g.*, Cavaleru *et al.*, 1972 ; Carter *et al.*, 1980). Il crée également plus de dégâts dans la structure. Enfin, le nombre d'atomes éjectés de la

surface par *sputtering* est également plus important, ce qui peut faciliter le relargage. D'un autre côté, la taille du radon peut ralentir sa diffusion par rapport aux autres gaz rares. En effet, l'énergie d'activation  $E_a$  de la diffusion dans les silicates augmente avec le rayon de l'élément diffusant (Jambon *et al.*, 1986; Zhang et Xu, 1995). Mais si cette relation s'applique à la diffusion dans la phase cristalline, il n'est pas clair qu'elle s'applique aussi à la phase endommagée : Carter *et al.* (1980) notent que le profil de désorption ne dépend pas vraiment de l'espèce implantée.

Malgré le manque de résultats expérimentaux portant sur le radon à ce sujet, il existe néanmoins une série d'expériences (Lambert *et al.*, 1972; Lambert et Bristeau, 1973) qui montrent que les dégâts causés au niveau de la surface par implantation, une fois la phase de pointe thermique achevée, ne favorisent que très peu la diffusion du radon, ce qui semble être cohérent avec les mesures effectuées avec les autres gaz rares. La méthode consiste à exposer les échantillons étudiés à un mélange homogène de sable et de sulfate de baryum radifère pendant une longue période, de sorte que le radon se trouve implanté à l'extrémité d'une zone endommagée de quelques dizaines de nanomètres de profondeur, à les nettoyer pour retirer le radium, puis à mesurer la décroissance du radon et de ses descendants tout en vidant la chambre de détection de façon à évacuer le radon s'échappant de la surface bombardée. L'écart entre la décroissance naturelle du radon et la décroissance observée donne la proportion de radon qui s'est échappé. Les auteurs trouvent ainsi : une proportion de  $1,7 \pm 0,7\%$  dans un monocristal de NaCl à température ambiante ; aucune différence détectable dans un cristal de mica clivé à température ambiante ; aucune différence détectable dans de la chaux finement broyée (grains de quelques microns) à température ambiante et une proportion de  $3,1\% \pm 2,7\%$  à  $300^\circ\text{C}$  ; une proportion  $< 2\%$  dans du basalte (grains de 10 à 50  $\mu\text{m}$ ) à  $300^\circ\text{C}$ . Mais, à la différence des expériences décrites précédemment, l'angle et l'énergie d'implantation ne sont pas contrôlés : l'énergie d'implantation est fixée à 86 keV (l'énergie totale de recul) et l'angle est aléatoire, de sorte que la distance de l'atome implanté par rapport à la surface n'est pas constante. D'autre part, le relargage possible pendant la pointe thermique (qui est immédiat) n'est pas mesuré puisque la mesure du radon est effectuée après retrait de la substance radifère. Celui-ci doit cependant être négligeable car le radon est implanté avec son énergie maximale. Ces expériences semblent montrer que le relargage du radon est très faible lorsque le radium est distribué à la surface des grains. Mais une question reste ouverte : quelle est la probabilité d'implantation si l'atome de recul sort d'un grain avec une énergie déjà dégradée (de quelques keV à quelques dizaines de keV par exemple) ? On peut, par exemple, supposer que la présence d'eau augmente également  $E_{\text{indirecte}}$  en réduisant l'énergie d'implantation. Il serait donc intéressant de refaire ces expériences en améliorant la limite de détection, en contrôlant la quantité de radon implanté, son orientation et en faisant varier son énergie d'implantation.

D'autre part, Beckman *et al.* (2004) ont effectué des analyses de surface et de structure de fibres de basalte par la méthode ETA (*Emanation-Thermal Analysis*) qui consiste à observer l'évolution du facteur d'émanation de radon implanté dans un solide en fonction de la température et à comparer

cette évolution pour différents traitements du solide (notamment après lixiviation acide) afin d'en déterminer les changements structuraux. Comme dans les expériences de G. Lambert et son équipe décrites précédemment, les fibres de 1 µm de diamètre, une fois broyées, sont mises en contact avec une solution contenant du  $^{238}\text{Th}$ . Le radium ( $^{224}\text{Ra}$ ) et le radon ( $^{220}\text{Rn}$ ) sont donc implantés suivant le processus ci-dessous :



Les échantillons sont ensuite chauffés selon une rampe de température et la désorption est mesurée en continu, sans retirer la source de  $^{238}\text{Th}$  (le radon est donc produit continuellement). L'évolution du relargage en fonction de la température permet de déduire la valeur du coefficient de diffusion dans le solide considéré (voir § 4.2.1.2.5. « Influence de la température »). Les auteurs en déduisent des coefficients de diffusion de l'ordre de  $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à température ambiante, ce qui est beaucoup plus élevé que les coefficients de diffusion caractéristiques de la diffusion dans la phase cristalline. Le relargage est donc important y compris à température ambiante. Ils associent ces valeurs de coefficient de diffusion à la diffusion du radon dans les pores du matériau. Leurs échantillons présentent en effet une large surface spécifique (250 à 400  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) associée à un réseau de mésopores. Nous verrons plus loin qu'effectivement, dans de tels cas, le mécanisme de recul aboutit généralement au stoppage du radon dans le réseau de pores (voir § 4.2.1.2.3. « Relation entre émanation, porosité et surface spécifique »). Cette expérience d'"implantation", quoique similaire à celles de Lambert *et al.*, n'est donc probablement caractéristique que de matériaux présentant une surface spécifique très importante.

Enfin, Fleischer (1983) inclut également dans la fraction indirecte de l'émanation les atomes qui se sont implantés dans une surface et qui sont libérés dans l'espace poral par lixiviation de la surface due à la présence d'eau liquide. Cette dernière contribution n'intervient bien sûr pas dans l'environnement martien.

#### 4.2.1.1.3. Emanation par diffusion

$E_{\text{diffusion}}$  représente la fraction d'atomes de radon qui s'échappent par diffusion au travers de la phase minérale, et par diffusion uniquement. Elle correspond au cas (A) de la figure 4.4 si l'atome de recul, une fois stoppé, parvient à sortir du grain. Par nature, elle n'est donc en rien différente de la fraction  $E_{\text{indirecte}}$  et les mécanismes mis en jeu (hormis le phénomène de *sputtering*, qui est un phénomène de surface) sont identiques, même s'il est évident que l'influence de la pointe thermique n'augmente pas sa contribution. Etant donné les très faibles coefficients de diffusion du radon dans les minéraux ( $10^{-70} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \leq D \leq 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), cette fraction de l'émanation est négligeable à température ambiante et, *a fortiori*, à des températures plus basses comme sur Mars. Le fait que les émanations en radon-220 et en radon-222 ne diffèrent guère tend également à prouver que

$E_{\text{diffusion}}$  joue peu sur l'émanation par rapport à  $E_{\text{directe}}$  (Tanner, 1964) : en effet, par pure diffusion, la différence d'émanation devrait être dans le rapport des racines carrées des demi-vies, soit de 1/290.

Dans le cas d'une distribution homogène du radium dans une particule de forme sphérique, le facteur d'émanation dû à la diffusion est égal à :

$$E_{\text{diffusion}} = -\frac{3D}{\lambda_{\text{Ra}} C_{\text{Ra}} r_0} \left( \frac{\partial C_{\text{Rn}}}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (4.6)$$

avec  $D$ , le coefficient de diffusion dans la phase solide,  $r_0$ , le rayon de la sphère,  $C_{\text{Ra}}$  et  $C_{\text{Rn}}$ , l'activité volumique en radium et en radon dans cette même phase (Pellegrini, 1999). La concentration en radon dans le solide est contrôlée par la loi de Fick et pour un milieu homogène et isotrope, on peut écrire :

$$\frac{d^2 C_{\text{Rn}}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_{\text{Rn}}}{dr} - \frac{\lambda_{\text{Rn}} C_{\text{Rn}}}{D} = \frac{\lambda_{\text{Ra}} C_{\text{Ra}}}{D} [q(r) - 1] \quad (4.7)$$

où  $q(r)$  représente la perte de radon par éjection hors du grain ( $E_{\text{directe}}$ ). En réalité, cette formulation n'est pas tout à fait exacte, car elle néglige l'apport de radon en un point donné provenant de la désintégration d'un atome de radium en un autre point, et en particulier de la réimplantation d'un atome de recul dans un grain adjacent. Pour évaluer l'émanation à humidité nulle et dans le vide, où tout atome est réimplanté, on peut donc supposer qu'en tout point, la perte nette de radon par le mécanisme de recul est nulle (tout ce qui est perdu est regagné par ailleurs), soit  $q(r) = 0$ . Si l'on ajoute comme condition limite une concentration de radon négligeable dans l'air des pores :

$$C_{\text{Rn}}(r_0) = 0 \quad (4.8)$$

l'émanation à humidité nulle et à basse pression, c.à.d. par diffusion pure (sans phénomène de relargage préférentiel des ions réimplantés), peut s'écrire :

$$E_{\text{diffusion}}(r_0) = \frac{3}{y} \left( \coth(y) - \frac{1}{y} \right) \quad (4.9)$$

avec  $y = r_0 \sqrt{\frac{\lambda_{\text{Rn}}}{D}}$ . Comme la contribution du recul n'est de fait plus prise en compte, l'expression (4.9) est valide pour toute valeur de  $r_0$  (contrairement à Pellegrini, 1999), pour peu que la condition (4.8) reste valide. On peut maintenant envisager de calculer l'émanation par diffusion d'un assemblage de sphères, connaissant la distribution en taille  $n(r_0)$  de ces sphères (Pellegrini, 1999) :

$$E_{\text{diffusion}} = \int_0^{\infty} E_{\text{diffusion}}(r_0) \cdot n(r_0) \cdot dr_0 \quad (4.10)$$

La figure 4.8 montre l'évolution de  $E_{\text{diffusion}}$  en fonction du coefficient de diffusion  $D$  pour la distribution de taille suivante (Fleischer, 1983; Pellegrini, 1999), qui décrit un sol ou une poudre résultant d'un broyage :

$$n(r_0) = \begin{cases} 0 & r_0 < r_{0\min} \\ \frac{r_{0\min}}{r_0^2} & r_0 \geq r_{0\min} \end{cases} \quad (4.11)$$

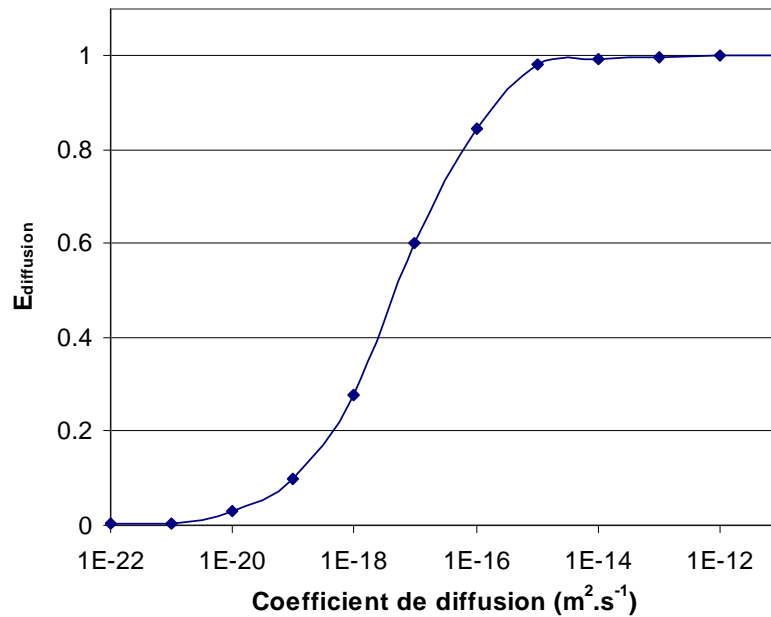


Figure 4.8 :  $E_{\text{diffusion}}$  en fonction du coefficient de diffusion  $D$  pour la distribution de taille (4.11) avec  $r_{0\min} = 1 \mu\text{m}$ .

Pour  $D = 10^{-22} m^2 \cdot s^{-1}$  (valeur supérieure du coefficient de diffusion dans les minéraux) et  $r_{0\min} = 1 \mu\text{m}$  ( $\sim$  rayon moyen de la poussière atmosphérique martienne), on trouve  $E_{\text{diffusion}} = 0,22\%$ , ce qui confirme la faible contribution de  $E_{\text{diffusion}}$  à l'émanation. Il est néanmoins possible que cet effet soit plus important dans les argiles.

Comme décrit précédemment, la diffusion peut cependant être facilitée par la présence de défauts de structure de la phase solide, qui peuvent être d'origine mécanique ou radiative, par le rayonnement alpha des éléments radioactifs, le recul des ions lourds et les traces de fission (xénon formé par fission spontanée de l'uranium). Barretto (1975) a ainsi mis en évidence, pour des zircons et des sphènes, une corrélation positive entre facteur d'émanation et dose totale alpha accumulée pendant leur histoire géologique. Pourtant, il n'observe en général aucune corrélation entre teneur en uranium et facteur d'émanation (différent de l'émanation, qui est le produit des deux). Il établit plutôt un lien entre facteur d'émanation et stabilité de la structure cristalline : les minéraux les plus métamictes, retenant le plus les dégâts d'irradiation, ont des facteurs d'émanation plus élevés. Les expériences de Lambert *et al.* n'ont cependant pas détecté d'influence de l'irradiation

sur l'émanation. D'autant plus que certains dégâts causés par irradiation peuvent aussi piéger efficacement les gaz rares (Carter *et al.*, 1980) et donc, dans le cas du radon, diminuer l'émanation.

Nous avons dressé un inventaire des mécanismes conduisant à l'émanation du radon hors d'un solide. Nous avons vu que sans eau dans l'espace des pores pour stopper l'atome de recul, l'émanation (émanation à sec) se réduit à deux mécanismes : diffusion dans la phase solide et relargage après implantation. Les expériences disponibles, sur le radon ou d'autres gaz rares, montrent que ces deux contributions sont généralement négligeables à température ambiante, hormis peut-être pour les minéraux les plus endommagés, peu stables, ou les solides caractérisés par des énergies d'activation faibles. Un dernier exemple nous est fourni par l'étude des échantillons lunaires, qui représentent un cas extrême du fait de leur siccité, leur absence d'altération chimique et leur faible endommagement par érosion mécanique. Les poussières lunaires, qui ne peuvent émaner que par ces deux mécanismes, ont des facteurs d'émanation très faibles : tous les échantillons analysés ont des facteurs d'émanation inférieurs à 1% (Yaniv et Heymann, 1972; Adams *et al.*, 1973; Lambert *et al.*, 1973; Stoenner *et al.*, 1974). Nous verrons cependant que l'émanation à sec n'est pas négligeable pour des solides présentant une porosité intragranulaire importante.

#### **4.2.1.2. Facteurs contrôlant l'émanation**

Nous avons présenté les différents mécanismes intervenant dans le phénomène d'émanation. Celle-ci est contrôlée par plusieurs paramètres, dont nous détaillons à présent l'influence, en gardant à l'esprit que ceux-ci sont en fait souvent liés. Nous présentons les principaux résultats théoriques. La confrontation aux nombreux résultats expérimentaux peut être trouvée dans la synthèse plus exhaustive de Pellegrini (1999).

##### **4.2.1.2.1. Influence de la distribution du radium et de la taille des grains sur la probabilité d'émanation**

Le paramètre essentiel affectant la probabilité d'émanation (au sens défini ci-dessus, §4.2.1.) est la distribution du radium à l'intérieur des grains. Deux cas limites peuvent se présenter, correspondant généralement à deux gammes extrêmes du coefficient d'émanation : une distribution volumique uniforme et une distribution surfacique du radium. Ceux-ci traduisent différentes histoires géochimiques du solide.

Lorsque le radium est uniformément réparti, on conçoit bien que la probabilité d'émanation dépend de manière critique de la taille des grains, augmentant lorsque la taille diminue et devenant égale à 1 lorsque le diamètre est inférieur à la portée de l'atome de recul. Pour des grains sphériques non



poreux de rayon  $r_0$  et pour un parcours de l'atome de recul  $R_m$  constant (tels que  $R_m \leq 2r_0$ ), la probabilité d'émanation est donnée par la relation (Flügge et Zimens, 1939) :

$$P(E_{\text{directe}}) = \frac{3}{4} \cdot \frac{R_m}{r_0} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{12} \cdot \left( \frac{R_m}{r_0} \right)^2 \right] \quad (4.12)$$

Fleischer (1983) a étendu ce calcul à plusieurs types de distributions granulométriques et Semkow (1990) à plusieurs valeurs de l'épaisseur  $d$  sur laquelle le radium est réparti de manière uniforme (la relation (4.12) est obtenue pour  $d = r_0$ ), et cela pour des géométries sphérique et cylindrique. Les résultats de ce dernier sont reproduits sur la figure 4.9. Pour un faible rapport  $R_m/r_0$  et pour  $d > 0$ , la probabilité d'émanation est inversement proportionnelle à  $d$ , et lorsque  $d = r_0$ , elle devient inversement proportionnelle au rayon  $r_0$  du grain (cf. équation (4.12) pour  $R_m/r_0 \rightarrow 0$ ). La probabilité d'émanation devient égale à 1 lorsque  $r_0 = R_m/2$ . Lorsque le radium est distribué en surface ( $d = 0$ ), la probabilité d'émanation est supérieure à 0,5 quel que soit le rapport  $R_m/r_0$ , tendant vers cette valeur lorsque  $R_m/r_0 \rightarrow 0$ . Lorsque  $R_m$  ( $\approx 35$  nm) est petit devant  $r_0$ , nous obtenons donc deux dépendances très distinctes de la probabilité d'émanation en fonction de la taille des grains, selon que le radium est distribué de manière homogène ou bien en surface. Lorsque le radium est distribué en surface, la probabilité d'émanation est indépendante de la taille des grains, et lorsque le radium est distribué de manière homogène, celle-ci augmente comme l'inverse de la taille des grains. Lorsque l'on s'intéresse à la concentration massique en radium (en Bq .kg<sup>-1</sup>), on obtient un résultat inverse. En effet, pour une masse totale donnée, l'activité totale en radium diminue quand la taille des grains augmente dans le cas d'une distribution surfacique, et ne dépend pas de la taille des grains lorsque la distribution est volumique et homogène. Ce résultat découle simplement de l'augmentation de la surface spécifique lorsque la taille des grains diminue. Les données expérimentales confirment ces deux tendances (Adams *et al.*, 1973; Megumi et Mamuro, 1974, 1977). Des mesures d'émanation des différentes classes granulométriques permettent donc théoriquement de faire la distinction entre ces deux cas extrêmes (distribution de surface et distribution volumique) et ainsi d'obtenir des indications sur l'histoire géochimique et radiochimique de l'échantillon analysé. Retenons surtout de cette discussion que le terme source de radon, c'est-à-dire le produit  $E \times C_{\text{Ra}}$ , est surtout affecté par la présence de fines particules, et ceci d'autant plus que le radium est distribué en surface des grains. Notons enfin que c'est aussi au niveau des pores les plus fins que l'eau est la plus stable vis-à-vis de la sublimation et a le plus de chance d'être préservée. Les zones potentiellement les plus émanatrices sont donc aussi celles susceptibles d'avoir les teneurs en eau adsorbée ou en eau capillaire les plus fortes, et la présence de cette eau peut "actualiser" cette forte probabilité d'émanation (en stoppant les atomes de recul, la présence d'eau permet en effet de passer de probabilité d'émanation à émanation effective).

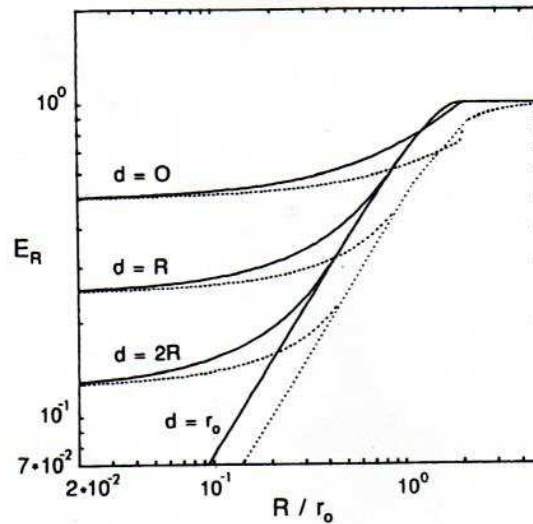


Figure 4.9 : Probabilité d'émanation d'une sphère (trait plein) et d'un cylindre (pointillés) en fonction du rapport  $R/r_0$  ( $R=R_m$  étant la portée de l'atome de recul).  $d$  est l'épaisseur de la couche périphérique contenant le radium (Semkow, 1990).

#### 4.2.1.2.2. Mécanismes contrôlant la distribution du radium

Beaucoup de roches et de sols sont caractérisés par des facteurs d'émanation supérieurs à 10%, ce qui suggère que le radium est généralement distribué près de la surface des particules solides. Les mesures d'émanation par classe granulométrique montrent aussi le plus souvent une augmentation de l'émanation avec la diminution de la taille des particules, ce qui confirme cette hypothèse.

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer la présence des précurseurs du radon à la surface des particules :

- la désintégration alpha de certains parents du radium ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ), qui, quoiqu'aléatoire en direction, peut conduire à l'extraction des atomes de recul ; c'est peut-être même le mécanisme prépondérant intervenant dans la libération du thorium et du radium dans les eaux souterraines (Sun et Semkow, 1998) ;
- la présence habituelle de l'uranium et du thorium, éléments incompatibles, dans des minéraux "accessoires" qui se retrouvent plutôt en périphérie des grains ou dans des microfissures (e.g., Krishnaswami et Seidemann, 1987); il peut être sorbé sur des minéraux argileux ou inclus dans les "joints de grains" ;
- les processus de lixiviation en présence d'eau (l'uranium est plus soluble en conditions acides et oxydantes) ou l'érosion mécanique, le transport et le dépôt subséquent sur les surfaces.

#### 4.2.1.2.3. Relation entre émanation, porosité et surface spécifique

Les géométries décrites ci-dessus sont très simplifiées. En particulier, elles ne prennent pas en compte l'état de surface des grains, qui peuvent présenter un réseau de nanopores ou microfissures très développé ou bien des nanoprotusions en surface éventuellement riches en radium. L'augmentation de la surface spécifique associée à cette géométrie complexe augmente significativement la probabilité d'émanation. La contribution de ces nanopores devient d'ailleurs prépondérante vis-à-vis du recul direct depuis la surface géométrique au-delà d'une certaine taille de grains, lorsque ceux-ci sont remplis d'eau (Morawska et Phillips, 1993). Il est assez fréquent de trouver des matériaux présentant des facteurs d'émanation bien supérieurs à 50%. C'est le cas des échantillons que nous avons étudiés. Or, on voit sur la figure 4.9 que pour les géométries simples considérées précédemment (sphères et cylindres), de telles valeurs ne pourraient s'expliquer que par une distribution surfacique du radium et par la présence de grains dont la taille est inférieure à environ  $10 R_m$ , soit typiquement 350 nm. Observer de tels facteurs d'émanation pour des tailles supérieures implique que les grains possèdent une surface développée bien plus importante que leur simple surface géométrique. Sasaki *et al.* (2005) ont montré qu'il était possible d'expliquer des probabilités d'émanation allant jusqu'à 75% par la présence de nanoprotusions à la surface des grains dans lesquelles le radium est concentré et distribué de manière uniforme, et ceci sans faire intervenir la fraction indirecte de l'émanation ou la diffusion. Avant ces travaux, Semkow (1990) a développé une théorie très poussée de l'influence de l'état de surface et de la porosité intra-grains sur la probabilité d'émanation, basée sur une description euclidienne de la géométrie de la surface exposée. Partant d'un grain sphérique, il augmente sa porosité et sa surface en lui superposant en surface un assemblage périodique de sphères (pleines et creuses) et de cylindres (creux) de tailles variables et caractérisés par une densité de surface. Il considère également différentes répartitions du radium au sein de cette structure complexe. Il étudie l'influence de chacun des paramètres du modèle (densité de surface des sphères et cylindres, rayon et profondeur des pores ainsi formés, épaisseur de la couche contenant du radium) sur la probabilité d'émanation. L'apport le plus important de son modèle, difficile par ailleurs à appliquer quantitativement, est de montrer pour la première fois comment la structure du grain conditionne les deux valeurs extrêmes de l'émanation : le facteur d'émanation à humidité nulle ( $E_{sec}$ ), c'est-à-dire l'ordonnée à l'origine de la courbe  $E = f(H_2O)$ , et le facteur d'émanation "humide" ( $E_{saturé}$ ), défini comme la valeur du palier de la courbe d'émanation, égale à l'émanation obtenue pour une saturation de 100%. Inversement, par la mesure de  $E_{saturé}$  et du rapport  $E_{saturé}/E_{sec}$ , il montre qu'il est possible de contraindre la structure du grain. Le modèle de Semkow permet d'expliquer des facteurs d'émanation très grands. Les principales conclusions de l'auteur sont les suivantes :

- les facteurs d'émanation élevés sont associés à une distribution surfacique du radium et une densité de pores  $f_p$  élevée ;
- au contraire, une distribution volumique du radium est associée à de faibles valeurs du facteur d'émanation, à moins que les grains soient très fins ou que la surface soit très développée ;
- l'effet amplificateur de l'eau (c.à.d. la valeur du rapport  $E_{\text{saturé}}/E_{\text{sec}}$ ) est maximal lorsque le matériel riche en radium est fin et que les pores sont fins, profonds, et assez peu denses ( $f_p$  non nul mais assez petit) (figure 4.10) ;
- l'effet amplificateur de l'eau est faible lorsque la densité des pores est très élevée. En effet, si  $f_p$  est grand, le terme  $E_{\text{sec}}$  augmente également, c'est-à-dire qu'on peut avoir une émanation significative, même à humidité nulle, si le grain est très poreux; ceci est vérifié par les résultats expérimentaux de Quet et Bussière (1975) ;

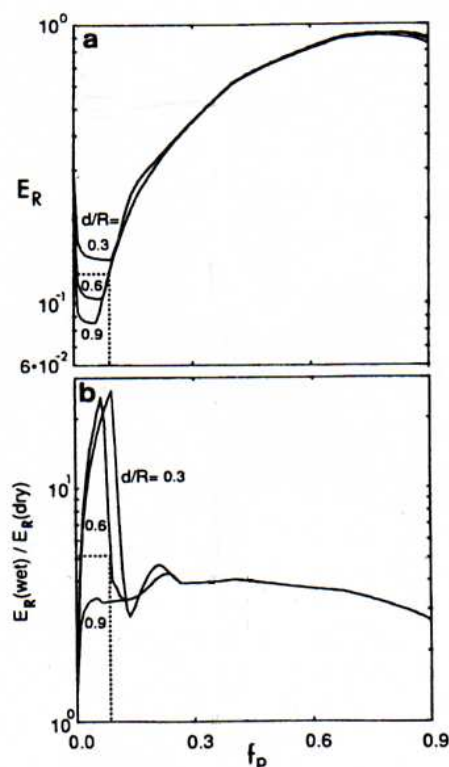


Figure 4.10 :  $E_{\text{saturé}}$  et rapport  $E_{\text{sat}}/E_{\text{sec}}$  (effet de l'eau) en fonction de la densité surfacique des pores  $f_p$  et du rapport  $d/R_m$  où  $d$  est l'épaisseur de la couche riche en radium (Semkow, 1990). Modèle de surface avec  $f_e = 0,3R_m$  et profondeur des pores  $h \gg R_m$ .

Notons cependant que pour passer de probabilité d'émanation à facteur d'émanation, il faut moduler la probabilité d'émanation par la probabilité que l'atome de recul, une fois sorti du grain, se retrouve finalement dans l'espace poral. Lorsque l'on s'intéresse à des nanopores, il est évident que même saturés en eau, leur épaisseur n'est pas suffisante pour stopper complètement l'atome

de recul, sauf si celui-ci a déjà perdu suffisamment d'énergie dans la matrice solide. Pour calculer les facteurs d'émanation de son modèle, Semkow a donc recours à un seuil en énergie  $f_e$  délimitant l'implantation définitive de l'atome de recul dans la phase solide, qu'il prend égal à  $0,3 R_m$  (soit environ 10 keV), ce qui revient finalement à prendre en compte implicitement la fraction indirecte de l'émanation (*knock-out* et diffusion au travers de la zone endommagée) : l'atome de recul se loge de manière définitive dans la phase solide s'il possède au moment de l'impact une énergie suffisante pour parcourir au moins 30% de sa portée totale, ce qui revient à dire que tout atome de recul qui termine sa course à moins de  $0,3 R_m$  de la surface d'impaction –  $R_m$  étant la portée totale – contribue à l'émanation. Avec  $f_e = 0$ , il trouverait des valeurs de  $E_{sec}$  nulles. Thamer *et al.* (1981) trouvent que la valeur de  $0,3 R_m$  rend bien compte de leurs résultats expérimentaux. Cependant, nous avons vu que cette valeur était sûrement trop grande et que seuls les atomes de recul ayant une énergie de quelques keV au moment de l'impact pouvaient probablement ressortir. Des limites hautes de 3 et 5 keV correspondraient, d'après la figure 4.3, à des seuils  $f_e$  de 0,15 et 0,2  $R_m$ , respectivement. Comment alors expliquer que l'on observe des taux d'émanation  $E_{sec}$  qui peuvent être importants ? Les échantillons de JSC Mars-1 que nous avons analysés, par exemple, ont une valeur  $E_{sec}$  de presque 20%. Notons de plus que la fraction  $E_{diffusion}$  est difficilement distinguable de  $E_{indirecte}$  si la distribution du radium est surfacique et donc ne peut expliquer les valeurs observées. Mais une autre possibilité a été envisagée par Semkow (1991), qui s'est intéressé à la nature fractale de la surface, possibilité que nous détaillons à présent.

Expérimentalement, plusieurs auteurs (Quet et Bussière, 1975; Bossus, 1984) ont trouvé qu'il existait une relation linéaire entre facteur d'émanation et surface spécifique. Leurs expériences couvrent une large gamme de surfaces spécifiques (de  $10^{-3} \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à quelques centaines de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Cette relation traduit la présence d'une distribution volumique du radium. En effet, pour ce type de distribution, nous obtenons, d'après (3.2) et dans la limite  $R_m \ll r_0$  :

$$P(E_{directe}) = \frac{1}{4} R_m \rho_0 A \quad (4.13)$$

où  $\rho_0$  est la densité du solide ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ ) et  $A$  la surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ ). Pourtant, la pente de la droite  $E = f(A)$  obtenue expérimentalement est inférieure à sa valeur théorique donnée par (4.13). Pour de faibles valeurs de la surface spécifique, il est justifié de considérer que la surface des grains correspond à leur surface géométrique. L'écart avec la théorie s'explique alors par l'implantation des atomes de recul dans les grains adjacents (Bossus, 1984). On conçoit en effet que plus la distribution granulométrique est décalée vers des petites tailles, plus la taille moyenne des pores est également petite et plus la fraction d'atomes qui traversent les pores et s'implantent dans les grains voisins augmente. L'augmentation de la surface spécifique accroît donc la probabilité d'émanation, mais moins efficacement le facteur d'émanation ( $E_{directe} < P(E_{directe})$ ). Cependant, lorsque la surface spécifique est grande, la valeur de celle-ci a généralement peu de relation avec la surface géométrique des grains. On observe d'ailleurs dans les données de Quet et

Bussière (1975) une déviation de la relation linéaire à partir d'une certaine valeur de la surface spécifique (cf. figure 4.11).

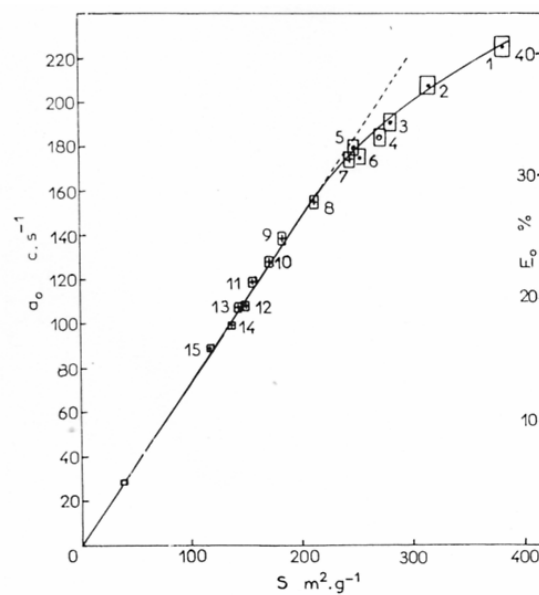


Figure 4.11 : Relation entre le facteur émanateur relatif  $a_0$  et absolu  $E_0$  (par rapport à l'activité de radium), mesurés à température ambiante, et l'aire spécifique d'échantillons de magnésie préparés sous vide et traités de manière isotherme ( $\square$  :  $Mg(OH)_2$ ,  $\bullet$  : préparation à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sous vide ;  $\circ$  : préparation à  $510\text{ }^\circ\text{C}$  sous vide ;  $+$  : préparation à  $530\text{ }^\circ\text{C}$  sous vide) (Quet et Bussière, 1975) . La distribution de radium est homogène. On remarque que l'on peut atteindre des valeurs de  $E_{\text{sec}}$  de 40% pour des surfaces spécifiques de  $400\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Semkow (1991) rend compte de cet écart en développant une théorie fractale de l'émanation. Il montre que pour un solide de dimensions supérieures à  $R_m$  ( $R_m < 2 r_0$ ), la probabilité d'émanation est donnée par la relation :

$$P(E_{\text{directe}}) = \frac{C}{4-D} \left( \frac{R_m}{2r_0} \right)^{3-D} \quad (4.14)$$

et pour  $R_m > 2 r_0$  :

$$P(E_{\text{directe}}) = 1 - \frac{3-D}{4-D} \frac{2r_0}{R_m} \quad (4.15)$$

où  $C$  est une constante et  $D$  est la dimension fractale de la surface, qui peut varier entre 2 et 3. Pour  $D = 2$  et  $R_m < 2 r_0$ , on retrouve la relation géométrique (4.13) ( $C = 3$  pour une sphère). On voit aussi d'après (4.14) et (4.15) que la probabilité d'émanation augmente lorsque la taille  $r_0$  des grains diminue ou lorsque  $D$  augmente. Par cette approche, Semkow arrive à des rapports théorie/expérience passant de 4,5 à 1,5 lorsque  $D$  augmente. Or, Thamer *et al.* (1981) observent

dans leurs expériences un effet amplificateur de l'eau justement de cet ordre (de 1,5 à 4,5). On voit donc que pour des surfaces spécifiques importantes, les différences théorie/expérience (expérience à sec) peuvent très bien s'expliquer par la présence d'eau. Le calcul théorique porte sur la probabilité d'émanation, qui s'apparente au facteur d'émanation "humide" si les pores saturés en eau sont suffisamment grands pour stopper dans l'espace poral tous les atomes de recul sortis du grain. Aussi, lorsque  $D$  est grand mais que les pores sont encore suffisamment larges, on trouve un effet amplificateur de l'eau (c.à.d. une différence théorie  $E_{\text{saturé}}/\text{expérience } E_{\text{sec}}$ ) important (typiquement de 4,5). Lorsque  $D$  continue d'augmenter, l'émanation augmente (cf. équations (4.14) et (4.15)), mais l'effet de l'eau  $E_{\text{saturé}}/E_{\text{sec}}$  est réduit car la taille des pores contenant éventuellement de l'eau est également réduite. On retrouve ainsi l'un des résultats mentionnés plus haut : l'émanation augmente lorsque la densité des pores  $f_p$  augmente, mais l'effet de l'eau diminue lorsque  $f_p$  est très élevée. La différence est que la première approche de Semkow nécessitait l'introduction d'un seuil d'implantation  $f_e$  significativement différent de 0, alors que la théorie fractale n'a pas besoin de faire intervenir le mécanisme d'émanation indirecte : un matériaux très poreux peut avoir des facteurs d'émanation importants même avec des pores très fins, car l'atome de recul perd de l'énergie de manière quasi continue au travers de toutes les fines irrégularités de la surface jusqu'à ne plus pouvoir s'implanter de manière définitive. Ce mécanisme d'émanation, qui se produit pour des dimensions fractales importantes, est illustré sur la figure 4.12.

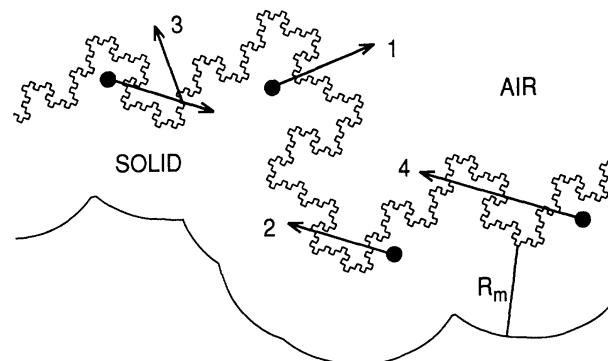


Figure 4.12 : Emanation d'une surface fractale. On retrouve les cas classiques de l'émanation considérés auparavant (1 : éjection hors du solide ; 2 : implantation définitive dans le solide ; 3 : implantation suivie d'un relargage) mais aussi un nouveau cas (4) : l'atome de recul est freiné de manière quasi-continue par les nombreuses aspérités de la surface et ne se réimplante donc pas efficacement (Semkow, 1991).

Les modèles présentés ci-dessus concernent des distributions volumiques du radium. Pour des distributions surfaciques, nous avons vu précédemment qu'à partir d'une certaine taille ( $r_0 > 10 R_m$ ), la probabilité d'émanation ne dépend plus de la taille des grains, et donc pas de leur surface spécifique. Dans la limite de larges surfaces spécifiques, les deux cas se rejoignent néanmoins, et la théorie fractale reste conceptuellement valide pour des distributions surfaciques. D'ailleurs, les coefficients de diffusion élevés trouvés par Beckman *et al.* (2004) dans les fibres solides, cités plus

haut, correspondent probablement au radon stoppé dans les fines protubérances solides puis diffusant dans les mésopores (cas 4 de la figure 4.12).

Il faut cependant nuancer le lien entre émanation et surface spécifique "macroscopique", car un matériau peut avoir une surface spécifique globale assez faible (de quelques  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  seulement) et pourtant avoir un facteur d'émanation, y compris à sec, assez important. Cela peut se produire typiquement dans le cas où le radium est présent dans le "ciment" assurant la cohésion des grains. Si ceux-ci ne sont pas poreux, la surface spécifique de l'ensemble peut être assez faible. Si le "ciment" est, lui, très poreux, on peut avoir une émanation efficace par le même principe que décrit ci-dessus. Une telle configuration est représentée sur la figure 4.13, extraite du modèle d'émanation de Thamer *et al.* (1981). Celle-ci résulte cependant d'une longue interaction (dissolution, précipitation) entre l'eau et la roche.

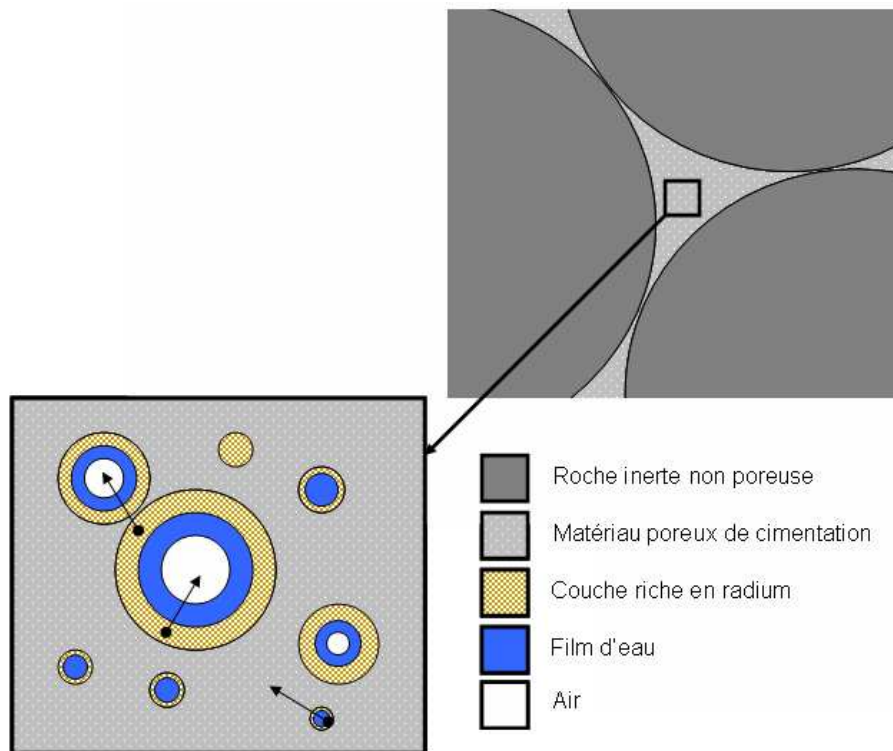


Figure 4.13 : Configuration pouvant conduire à une émanation efficace pour des matériaux de faible surface spécifique. Les pores sont représentés par un assemblage de cylindres. Les flèches correspondent à la trajectoire de l'atome de recul (d'après Thamer *et al.*, 1981).

#### 4.2.1.2.4. Influence de l'eau

Nous avons déjà évoqué plus haut le rôle crucial de l'eau comme tampon pour absorber l'énergie de recul du radon, en citant notamment le rapport  $E_{\text{saturé}}/E_{\text{sec}}$  et en soulignant que c'est le paramètre essentiel affectant l'écart entre probabilité d'émanation et facteur d'émanation. Nous nous



contentons donc ici de mentionner quelques modèles qui permettent de prédire l'évolution de l'émanation en fonction de la teneur en eau, c'est-à-dire de son profil entre les valeurs extrêmes  $E_{\text{sec}}$  et  $E_{\text{saturé}}$ .

Pour des sols de faible surface spécifique, caractérisés par des grains non poreux ayant une surface assez lisse, proche de la surface géométrique, le modèle d'émanation développé par Barillon *et al.* (2005) est en bon accord avec les expériences de Pellegrini (1999), mais ne peut pas rendre compte de facteurs d'émanation supérieurs à 50%. La surface de deux grains adjacents est modélisée par deux plaques planes semi-infinies, séparées d'une distance qui correspond à la taille du pore. Leur modèle peut ainsi prendre en compte la distribution de taille des pores, donnée accessible expérimentalement. Les auteurs peuvent aussi faire varier l'épaisseur sur laquelle est distribué le radium. Pour introduire l'eau dans leur modèle, les auteurs considèrent deux configurations : la première, dite « non-bloquée », consiste à remplir simultanément tous les pores, quelle que soit leur taille, avec un film d'eau d'épaisseur uniforme le long des deux parois du pore ; la deuxième configuration, dite « bloquée », consiste à remplir complètement, et successivement, chaque classe de pores en commençant par les plus fins. Ils montrent finalement que la fraction massique pour laquelle le palier d'émanation est atteint dépend de la distribution de taille des pores. Celui-ci est atteint d'autant plus rapidement que la porosité est faible et que les pores sont larges (figure 4.14), ce que montre également le modèle développé par Thamer *et al.* (1981). Aussi, pour les particules les plus fines (< 45  $\mu\text{m}$  pour les échantillons analysés par Pellegrini, 1999), le palier est atteint pour des teneurs massiques en eau d'environ 30%, alors que pour les particules les plus grosses (200 à 500  $\mu\text{m}$ ), le palier est atteint pour une teneur en eau de seulement 1% (on retrouve aussi ce résultat chez Van der Spoel, 1998). Lorsque les deux classes granulométriques sont mélangées, le palier est atteint pour une teneur en eau de 10 à 15%. Leurs résultats soulignent donc la très forte sensibilité du facteur d'émanation pour de faibles teneurs en eau, ce qui rend particulièrement intéressante l'étude du radon dans le sous-sol de Mars. Notons à ce sujet que le procédé de séchage utilisé par B. Thamer, qui trouve des valeurs de  $E_{\text{sec}}$  assez importantes, ne permet pas de retirer l'eau hygroscopique (physisorbée), dont l'épaisseur, qui peut atteindre 20 nm, n'est pas négligeable par rapport à  $R_m$ . L'auteur n'exclut pas non plus une légère reprise d'humidité par les échantillons dans leur protocole de mesure. Les valeurs de  $E_{\text{sec}}$  non nulles obtenues dans le modèle de Barillon *et al.* (figure 4.15) s'expliquent par le pouvoir d'arrêt de l'air dans les pores les plus gros. Ses résultats à basse pression donneraient donc une valeur de  $E_{\text{sec}}$  nulle. Il est donc possible que certaines valeurs de  $E_{\text{sec}}$  trouvées dans la littérature s'expliquent par le fait que les mesures ont été réalisées à pression ambiante. Cela n'écarte cependant pas la possibilité d'avoir une valeur de  $E_{\text{sec}}$  non nulle, même à basse pression.

P. Adler et F. Perrier (« Radon emanation in partially saturated porous media », en cours de publication) ont développé récemment un modèle d'émanation pour des milieux poreux reconstitués dans lesquels la phase liquide est distribuée de manière réaliste, sur une base physique (cf. §4.4). Pour une distribution du radium surfacique, ils obtiennent la même tendance que

Barillon *et al.* (2005), à savoir que le facteur d'émanation augmente très rapidement en fonction du niveau de saturation des pores, et le palier est atteint d'autant plus rapidement que la dimension des pores (ou des grains) est grande. Le type de milieu poreux considéré (empilements de sphères, milieux consolidés, *etc.*) joue relativement peu sur l'allure de la courbe  $E=f(H_2O)$ . Celle-ci est quasiment linéaire entre 0 et  $E_{\text{saturé}}$  à partir de tailles caractéristiques de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  seulement. Dans ce cas, le niveau  $0,8 \times E_{\text{saturé}}$  est atteint pour des niveaux de saturation d'environ 9% en volume. Cette valeur de la saturation correspond à un pourcentage massique de 2,3% pour une porosité  $\varepsilon$  de 40% et une densité solide  $\rho_{\text{solide}}$  de  $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

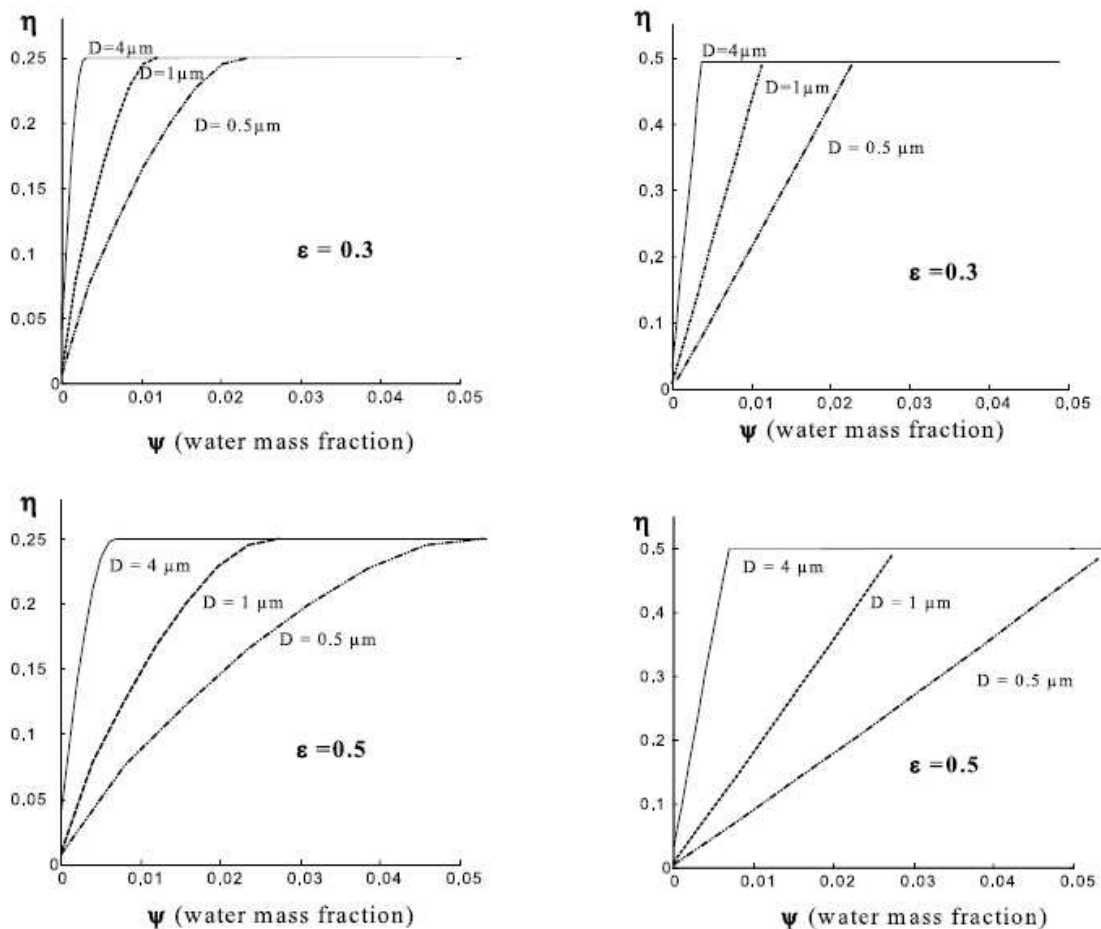


Figure 4.14 : Courbes d'émanation en fonction de la teneur massique en eau, pour différents diamètres des pores  $D$  et différentes porosités  $\varepsilon$  (0,3 et 0,5), en configuration « non bloquée ». Figures de gauche : radius distribué de manière homogène en surface sur une épaisseur  $R_m$ . Figures de droite : radius déposé sur la surface des grains (Barillon *et al.*, 2005). On voit que la pente est très sensible à la taille des pores et, dans une moindre mesure, à la distribution du radius, tant que celui-ci reste proche de la surface.

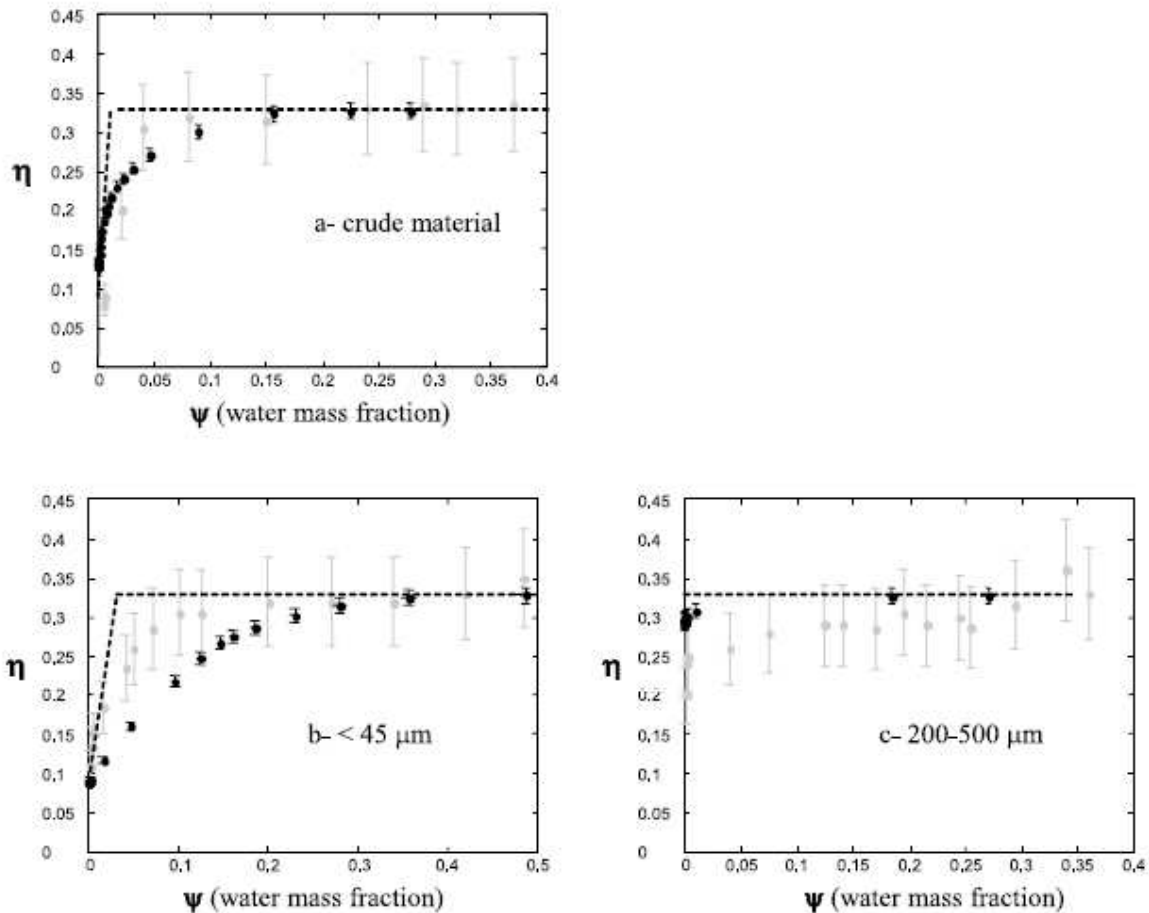


Figure 4.15 : Comparaison entre les mesures d'émanation de Pellegrini (1999) et les résultats du modèle de Barillon *et al.* (2005), par classe granulométrique : (a) matériau brut ; (b) fraction < 45  $\mu\text{m}$  ; (c) fraction 200-500  $\mu\text{m}$ . Points gris : résultats expérimentaux. Points noirs : modèle en configuration « bloquée ». Tirets noirs : modèle en configuration « non bloquée » (Barillon *et al.*, 2005).

L'effet de l'humidité sur l'émanation du radon pour des surfaces fractales a été étudié par Sun et Furbish (1995). Les auteurs introduisent l'eau en remplissant d'abord les pores les plus fins de leur modèle. Ils montrent que le palier est atteint pour des valeurs de saturation de 30 à 40% (en volume), soit 10 à 15% en masse. La dépendance trouvée entre 0% et cette valeur est quasi-linéaire. Sun et Furbish montrent également que pour un niveau de saturation constant et une masse de solide constante, l'émanation augmente avec la porosité, à cause de l'augmentation de la surface. Cependant, comme dans les autres modèles, ils ne prennent pas en compte dans leur approche la fraction  $E_{\text{indirecte}}$  de l'émanation.

L'autre impact indirect de l'eau sur le coefficient d'émanation est son rôle dans l'altération des surfaces minérales et son rôle dans le transport des différents isotopes précédant le radon, qui favorise le dépôt du radium en surface. Comme nous l'avons vu, ces deux effets augmentent l'émanation, y compris le terme  $E_{\text{sec}}$ . En conséquence, si l'émanation est sensible à la présence concomitante d'eau, elle est aussi sensible à la présence d'eau dans le passé. L'exemple le plus

probant des effets combinés de l'eau est fourni par l'émanation des poussières lunaires, résumé plus haut.

#### 4.2.1.2.5. Influence de la température

La température joue un rôle secondaire dans le processus d'émanation, car elle affecte essentiellement le terme de diffusion dans la phase solide,  $E_{\text{diffusion}}$ , donné par la relation (4.9) et qui est généralement négligeable à température ambiante. A haute température, elle peut également modifier le terme de recul en modifiant la surface du solide, comme observé par exemple par Sasaki *et al.* (2005). La dépendance en température du coefficient de diffusion  $D$  s'écrit :

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.16)$$

où  $E_a$  est une énergie d'activation et  $D_0$  un simple préfacteur. La diffusion augmente donc rapidement avec la température. Pour de faibles valeurs de  $E_{\text{diffusion}}$  et pour des grains de grande taille, on aboutit à une simple loi exponentielle du flux de radon en fonction de la température (Beckman et Balek, 2002):

$$E_{\text{diffusion}} = \frac{3}{r_0} \sqrt{\frac{D_0}{\lambda_{Rn}}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{2RT}\right) \quad (4.17)$$

En réalité, lorsque le solide est hétérogène, le radon peut diffuser via différents modes, « pièges » ou « canaux » dans lesquels le radon a une mobilité plus ou moins grande et dont la distribution dépend de la température. Enfin, la structure du grain (zones endommagées par les radiations, défauts mécaniques, porosité de surface et surface spécifique, *etc.*) peut aussi se modifier en fonction de la température. Il existe donc plusieurs modèles de diffusion (modèle de diffusion parallèle, de diffusion dissociative et de diffusion réactive) et l'expression la plus générale de  $E_{\text{diffusion}}$  s'obtient en combinant ces modèles (Beckman et Balek, 2002):

$$E_{\text{diffusion}}(T) = \sum_{j=1}^m p_j \cdot D_{j0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{aj}}{2RT}\right) \cdot \Psi_j(T) \quad (4.18)$$

Dans cette expression,  $\Psi_j(T)$  caractérise les changements structurels de la phase solide en fonction de la température. Plusieurs formes ont été proposées pour  $\Psi(T)$  (Beckman et Balek, 2005). Cette fonction peut croître ou décroître en fonction de  $T$ , selon que le nombre de « canaux » de diffusion et la surface spécifique augmentent ou diminuent avec la température. Aussi, lorsque l'on mesure  $E_{\text{diffusion}}$  en fonction de la température (*e.g.*, Beckman *et al.*, 2004), le profil passe souvent par une valeur maximale qui traduit tout d'abord l'augmentation du coefficient de diffusion, du nombre de canaux de diffusion voire de la surface spécifique, puis une forte décroissance causée par la

relaxation des défauts de structure (e.g., Barretto, 1975) et par frittage, qui a pour résultat de réduire la surface spécifique. Cette dépendance en fonction de la température est mise à profit dans la méthode ETA d'analyse structurale présentée plus haut. Si l'on voit que les basses températures réduisent le coefficient de diffusion, notons cependant qu'elles inhibent également la relaxation des défauts structurels tels que les défauts d'irradiation ou les défauts lacunaires en général.

Si la diffusion dans la phase minérale évoquée ci-dessus peut être négligée aux températures martiennes, un autre effet de la température ne peut être écarté a priori, à savoir la dépendance en température du coefficient de diffusion du radon dans la glace. En effet, si la glace d'eau a sensiblement le même pouvoir d'arrêt que l'eau liquide, la diffusion du radon est, elle, probablement beaucoup plus lente dans la glace que dans l'eau liquide. Rappelant que notre définition du facteur d'émanation prend en compte le transport du radon dans la glace (cf. relation (4.2)), il a donc été nécessaire d'estimer un temps caractéristique de diffusion dans la glace. Nos mesures d'émanation réalisées à  $-7^{\circ}\text{C}$  ont montré peu d'effet retard lié à cette diffusion. Une expérience originale a été mise au point pour explorer une gamme de températures beaucoup plus basses. Le dispositif expérimental et les résultats obtenus sont présentés au chapitre suivant.

Enfin, rappelons que si le facteur d'émanation dépend généralement peu de la température à température ambiante, les mesures d'émanation (qui sont en fait, comme nous l'avons déjà signalé, des mesures d'exhalaison) peuvent en revanche être perturbées par la température à laquelle est effectuée la mesure, car le flux de radon s'échappant de l'échantillon analysé est réduit par l'adsorption sur la phase solide, qui est sensible à la température. Dans certains cas, il est donc nécessaire de corriger les données expérimentales en mesurant par ailleurs le coefficient d'adsorption, ou bien en analysant le profil de désorption obtenu en réchauffant l'échantillon. Les mesures peuvent aussi être perturbées par le niveau de saturation de l'échantillon, qui influe sur le coefficient de diffusion. Citons au passage trois études qui sont à ce sujet un peu ambiguës (Barretto, 1975; Zettwoog *et al.*, 1981; Iskandar *et al.*, 2004) et dont les résultats, intéressants par ailleurs, sont représentés sur les figures qui suivent. Nous commentons chacune d'elles.

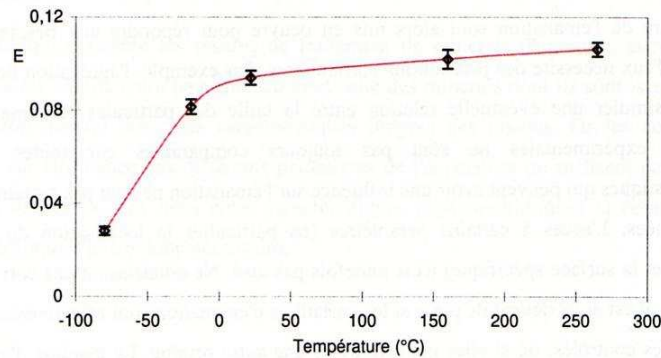


Figure 4.16 : Corrélation entre facteur d'émanation d'un granite (150-250  $\mu\text{m}$ ) et température (Barretto, 1975 ; figure reprise de Pellegrini, 1999).

Commentaire : le niveau de saturation n'est pas précisé, donc on ne sait pas s'il y a présence de glace pour les températures négatives. Les données n'ont pas été corrigées du coefficient d'adsorption. Ce qui est mesuré est donc plutôt le rapport  $E/\beta^*$  (cf. § 4.2.2.3.2).

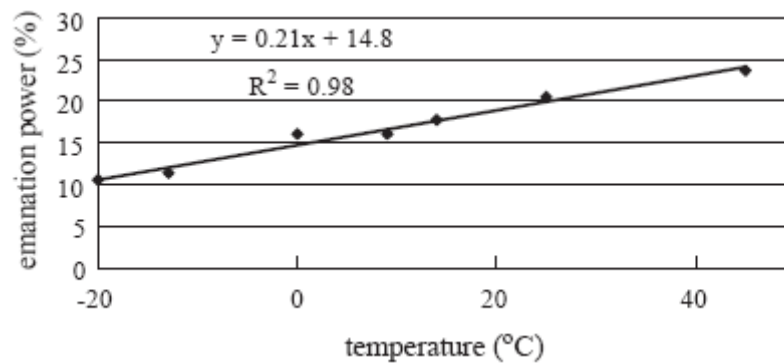


Figure 4.17 : Corrélation entre facteur d'émanation « à sec » et température (Iskandar et al., 2004).

Commentaire : d'après les auteurs, les valeurs de  $E_{\text{sec}}$  et  $E_{\text{saturé}}$  mesurées sont identiques, ce qui est surprenant. Le niveau de saturation "à sec" est donc douteux. En effet, une telle égalité impliquerait que l'émanation est liée uniquement à la diffusion (le recul faisant apparaître une différence entre  $E_{\text{sec}}$  et  $E_{\text{saturé}}$ ), et donc implicitement que la décroissance observée est liée à la diminution du coefficient de diffusion dans le solide avec la température. Or, pour obtenir des facteurs d'émanation de cet ordre, la surface spécifique et la porosité intragranulaire doivent être importantes, mais elles n'ont pas été mesurées. Même dans ce cas, on observe généralement une différence entre  $E_{\text{sec}}$  et  $E_{\text{saturé}}$ . La décroissance observée est sinon – et de toute manière, également – attribuable à l'adsorption : il ne s'agit donc plus, à proprement parler, d'émanation, mais du facteur  $E/\beta^*$ . Il est alors intéressant de constater qu'à  $-20^\circ\text{C}$ , ce facteur d'émanation « effectif » est environ 2 fois plus faible que le facteur d'émanation à température ambiante (soit  $\beta^* \approx 2$ ). Cette corrélation a été reprise, sans précaution, dans le modèle d'exhalaison de Zhuo *et al.* (2006). L'approximation linéaire n'est certainement plus valable pour des températures inférieures.

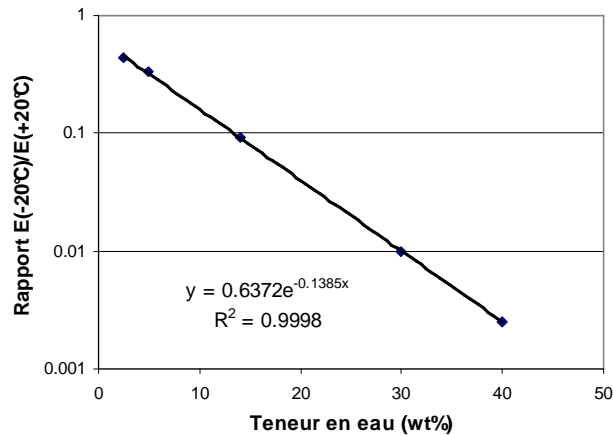


Figure 4.18 : Rapport émanation à  $-20^{\circ}\text{C}$ /émanation à  $+20^{\circ}\text{C}$  de résidus miniers en fonction de la teneur en eau (d'après Zettwoog et al., 1981).

Commentaire : il se trouve que les données de Zettwoog *et al.* s'ajustent très bien avec une courbe exponentielle. Une telle corrélation est intéressante et n'avait pas encore été mise en lumière. Cependant, l'effet de l'adsorption et de l'obstruction des pores par la glace n'a pas été pris en compte pour corriger les données. Il s'agit donc encore d'une mesure d'exhalaison plutôt que d'émanation. Pour une teneur en eau théorique de 0%, on trouve un rapport extrapolé de 0,64 (on devrait trouver 1 sans effet de l'adsorption), ce qui fournit approximativement la valeur du coefficient  $1/\beta^*$  à sec pour le matériau analysé (soit  $\beta^* \approx 1,6$ ). Lorsque le matériau est saturé (40 wt%), on ne peut plus vraiment parler d'adsorption, mais de solubilité et de diffusion dans la glace ou dans l'eau. Un modèle simple d'exhalaison permet d'estimer, à partir de leurs données, un coefficient de diffusion dans la glace de l'ordre de  $6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $-20^{\circ}\text{C}$ , connaissant le coefficient de diffusion du radon dans l'eau (Annexe 2). L'état de la glace n'est cependant pas connu (présence de fissures ? glace poreuse ? présence d'une interface liquide ?).

#### 4.2.1.2.6. Influence de la pression

L'effet de la pression est du deuxième ordre, à moins que les tailles de pores soient du même ordre de grandeur que la portée de l'atome de recul dans le gaz interstitiel à la pression considérée. Il peut néanmoins expliquer le fait que  $E_{\text{sec}}$  soit non nul (Barillon *et al.*, 2005). Mais à 6 mbar de pression, seuls des pores de plusieurs millimètres peuvent affecter l'émanation (*cf.* Tableau 4.2), alors que  $70 \mu\text{m}$  suffisent sur Terre. Cet effet est donc complètement négligeable sur Mars. Ceci rend d'ailleurs l'influence relative de l'eau d'autant plus importante sur Mars, puisqu'elle devient le seul agent extérieur pouvant absorber l'énergie cinétique du radon.

#### 4.2.1.2.7. Influence de l'isotope considéré (demi-vie et énergie de recul)

L'émanation de radon peut varier selon l'isotope considéré, pour deux raisons : d'une part parce que leur énergie de recul est différente, d'autre part parce que les longueurs de diffusion dans la phase solide dépendent de la demi-vie de l'isotope (cf. équation (4.9)). Expérimentalement, les coefficients d'émanation du radon-220 (demi-vie de 56 secondes) et du radon-222 (demi-vie de 3,8 jours) sont sensiblement les mêmes, ce qui montre que la contribution  $E_{diffusion}$  est faible à température ambiante.

#### 4.2.1.3. Conclusion

Nous avons décrit les différents mécanismes responsables de l'émanation, et détaillé l'influence de divers paramètres sur la probabilité d'émanation. Dans la gamme de températures qui nous intéresse, ceux-ci sont principalement : la distribution du radium, la taille des particules minérales, la porosité (intra- et inter-granulaire). Les modèles montrent que la distribution du radium conditionne le niveau du palier d'émanation. En particulier, les facteurs d'émanation importants généralement observés s'expliquent par une distribution surfacique du radium. La valeur de la pente entre  $E_{sec}$  et  $E_{saturé}$ , et donc la sensibilité de la sonde radon, dépend, elle, de la distribution en taille des pores.

Pour rendre l'émanation effective proche de la probabilité d'émanation, nous avons vu que l'eau jouait un rôle crucial en absorbant l'énergie de recul du radon, tout en lui laissant la possibilité de diffuser jusqu'à l'espace libre des pores. Ce deuxième point rappelle que, fondamentalement, l'émanation dépend du rapport entre le coefficient de diffusion du radon dans l'eau et le coefficient de diffusion dans les phases minérales, généralement supérieur à  $10^{13}$  : le radon est mobile dans l'eau, mais très peu dans les solides (sauf peut-être dans la glace, qui constituerait alors un cas intermédiaire). L'eau conditionne également la probabilité d'émanation, car elle est le principal agent affectant le transport des précurseurs du radon et leur dépôt sur les surfaces, et l'agent le plus efficace pour altérer les solides et ainsi augmenter leur surface spécifique.

Le point peut-être le plus critique de la "méthode radon" est la possibilité d'avoir une émanation non nulle à humidité nulle ("the radon paradox"), que révèlent plusieurs expériences. Nous nous sommes donc intéressés à décrire en détail les mécanismes pouvant expliquer un tel phénomène : stoppage des atomes de recul dans l'air des pores, diffusion dans la phase solide et relargage de l'atome de recul après traversée des pores et implantation dans une surface voisine. Les basses pressions régnant sur Mars excluent ce premier mécanisme. D'autre part, les coefficients de diffusion dans les phases cristallines et les solides inorganiques trouvés dans la littérature ne permettent pas d'obtenir des facteurs d'émanation significatifs à température ambiante. Les expériences de Lambert *et al.* (1972) et Lambert et Bristeau (1973), quoique peu contrôlées, et les expériences d'implantation réalisées avec d'autres gaz rares semblent indiquer que le relargage se



limite aux ions possédant une énergie de quelques keV. Il apparaît donc que le seul moyen efficace pour favoriser l'émanation à humidité nulle est la présence d'une porosité intragranulaire développée qui rende ces deux derniers mécanismes plus efficaces, y compris pour des distributions volumiques du radium.

L'exemple le plus probant des effets combinés de l'eau est fourni par les échantillons lunaires, qui ont un pouvoir émanateur très faible (<1%).

Nous présentons maintenant les mesures d'émanation effectuées à partir d'un simulant martien souvent pris comme référence, avant de décrire les profils d'émanation retenus pour la modélisation. Nous abordons également le problème de la diffusion du radon dans la glace.

## 4.2.2. Détermination expérimentale du facteur d'émanation

### 4.2.2.1. Description, représentativité et caractérisation des échantillons analysés

Les échantillons utilisés pour nos expériences d'émanation et d'adsorption sont constitués de cendres basaltiques altérées provenant du cône volcanique Pu'u Nene d'Hawaï, référencées sous le nom de JSC-Mars 1 (Allen *et al.*, 1997; Allen *et al.*, 1998). Les particules les plus grosses possèdent une enveloppe extérieure altérée très friable, qui se désagrège pour former de la poussière plus fine complètement altérée. Cette poussière est composée essentiellement de palagonite amorphe, c'est-à-dire de produits d'altération du verre basaltique (altération par hydratation, lixiviation et/ou oxydation), mais n'a pas évolué vers le stade de la formation de phyllosilicates. Elle est faiblement cristalline : les seules phases cristallines présentes sont composées de plagioclase (feldspath), de titanomagnétite, de pyroxène et d'olivine. Les phases essentiellement amorphes sont composées, outre de verre basaltique, d'allophane (aluminosilicate hydraté) et d'hisingérite (silicate ferrique) dans lesquels sont inclus des oxydes de fer nanophasiques (np-Ox) qui lui confèrent sa couleur.

Ces cendres palagonitiques constituent un analogue intéressant de la poussière martienne, centré sur leurs propriétés magnétiques et spectrales (e.g., Morris *et al.*, 2000; Morris *et al.*, 2001; Morris *et al.*, 2003; Michalski *et al.*, 2005). Les caractéristiques spectrales des régions claires et poussiéreuses de la surface de Mars sont en effet marquées dans le domaine visible et proche infrarouge par la signature d'oxydes de fer nanophasiques, qui peuvent résulter d'un processus de palagonitisation du verre basaltique en présence d'eau. Des études portant sur la composition chimique et la minéralogie du sol martien favorisent également la palagonitisation des basaltes comme mécanisme de formation de la poussière martienne (McSween et Keil, 2000; Kraft *et al.*, 2005). Cependant, l'instrument OMEGA à bord de *Mars Express* n'a pas identifié de signature d'hydratation dans les minéraux oxydés présents à la surface de Mars, ce qui suggère plutôt une

oxydation d'origine atmosphérique, sans présence d'eau (réactions gaz/solide en présence de peroxydes, par exemple), qui plus est essentiellement superficielle, comme l'indiquent la fine couche d'altération des roches observée par *Spirit* et l'aspect plus sombre, moins oxydé, du sol observé dans les tranchées creusées par les roues des rovers (Bibring *et al.*, 2006). La possibilité alternative d'une décomposition des phases hydratées présentes dans les palagonites en produits anhydres, par dessiccation ou déshydratation induite par les radiations (*e.g.*, Yen *et al.*, 1998), est peut-être aussi remise en cause par OMEGA, qui a pu détecter la présence de minéraux hydratés en surface (Bibring *et al.*, 2006).

Le JSC Mars-1 est aussi utilisé fréquemment comme simulat pour ses propriétés mécaniques. Il représente la fraction <1 mm des cendres basaltiques. Sa masse volumique est de  $1,91 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ , et sa masse volumique apparente de  $0,87$  à  $1,07 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$  (sans ou avec vibrations), ce qui conduit à une porosité de 54% (matériau non compacté) à 44% (matériau compacté) (Allen *et al.*, 1997; Allen *et al.*, 1998). A titre de comparaison, le matériau mobilisable présent au niveau du site d'atterrissage de *Viking 1* avait une densité apparente de  $1,2 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ , et le matériau plus grossier une densité apparente de  $1,6 \pm 0,4 \text{ g.cm}^{-3}$ . La densité apparente des fines <2 mm délivrées au spectromètre à rayons X de *Viking* était de  $1,10 \pm 0,15 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les expériences de *Mars Pathfinder* ont permis de déduire une densité apparente du sol proche de la surface de  $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Enfin, les observations des traces laissées par les roues des rovers MER ont, quant à elles, permis de déduire une densité apparente assez variable de  $1,1$  à  $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$  au niveau du cratère Gusev, et une densité plus homogène de  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$  au niveau de Meridiani Planum (Richter, 2005; Richter *et al.*, 2006). La texture du sol déduite de ces observations est de type *loam* sableux (Richter *et al.*, 2006).

Une analyse granulométrique du JSC Mars-1 a été effectuée au Laboratoire d'Etude des Transferts dans les Sols et le sous-sol (IRSN/DEI/SARG/LETS) par granulométrie laser (figure 4.19). La distribution volumique ainsi obtenue est comparée à la distribution en masse obtenue par Allen *et al.* (1998) sur la figure 4.20.

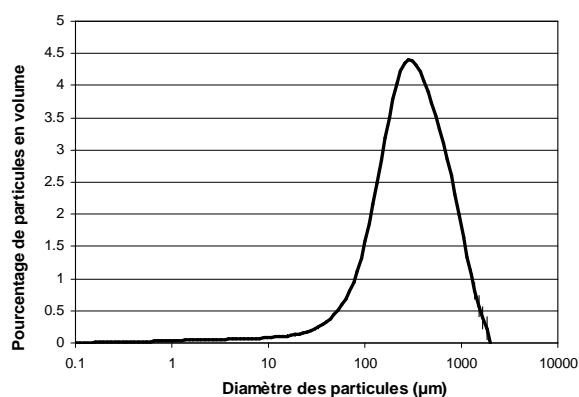


Figure 4.19 : Distribution granulométrique du JSC Mars-1 (LETS).

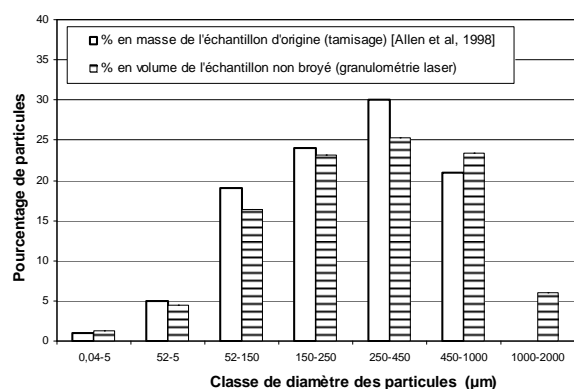


Figure 4.20 : Distribution par classe granulométrique (LETS) et comparaison avec les données d'Allen *et al.* (1998).

Notre analyse thermogravimétrique (TG) entre 20°C et 220°C montre que le JSC Mars-1 perd continûment de l'eau, probablement accompagnée d'autres espèces volatiles, lorsqu'on le chauffe (figure 4.21), ce qui est typique des palagonites. L'analyse thermogravimétrique réalisée par Yen *et al.* (1998) à partir d'un autre type de palagonites hawaïennes (*Pahala ash*) montre une perte de masse plus accentuée entre 20°C et 200°C, mais celle-ci reste assez régulière jusqu'à 800°C, avec une légère discontinuité autour de 500°C (figure 4.22). L'analyse de ces courbes ne montre pas de discontinuité nette autour de 120°C, température à laquelle l'eau adsorbée est généralement considérée comme évacuée. Par mesure de précaution, les échantillons ont donc été chauffés à 200°C avant de mesurer leur émanation, suivant le protocole de Simões *et al.* (2004).

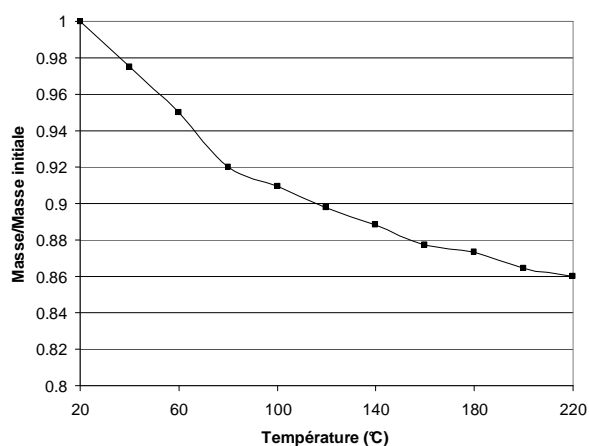


Figure 4.21 : Analyse TG du JSC-Mars 1 : rapport entre la masse à température donnée et la masse initiale à température ambiante.

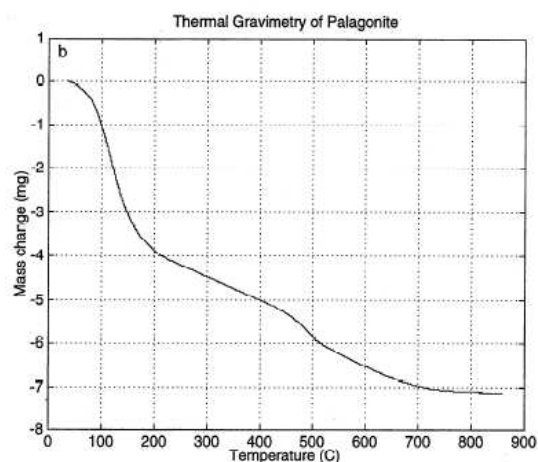


Figure 4.22 : Analyse TG de cendres palagonitiques Palaha (Yen *et al.*, 1998) : perte de masse absolue de l'échantillon.

Enfin, la surface spécifique des échantillons utilisés pour les mesures d'adsorption a été mesurée par la méthode BET à l'aide d'un Beckman Coulter, SA<sup>TM</sup> 3100. La moyenne des mesures s'élève à 75 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (pour la fraction <1 mm). Les valeurs trouvées dans la littérature vont de 85 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Grimm *et al.*, 2007) à 116 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (fraction < 38 µm) par adsorption d'azote (Zent et Quinn, 1995). L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K est de type IV et révèle un phénomène d'hystérésis caractéristique de matériaux mésoporeux qui donnent lieu à de la condensation capillaire (figure 4.23) : lors de la phase d'adsorption (pressions croissantes), le gaz commence par couvrir le fond des pores ; puis, lors de la phase de désorption (pressions décroissantes depuis la pression de vapeur saturante), les pores se vident progressivement du liquide qu'ils contiennent, mais par le centre : le rayon des capillaires pendant cette phase est donc inférieur à leur rayon lors de la phase d'adsorption. En conséquence, le liquide s'évapore à des pressions partielles inférieures aux pressions nécessaires pour condenser le gaz dans les pores. L'analyse de la phase de désorption permet de déterminer la distribution de tailles des pores du matériau (porosité interne) par la méthode dite BJH (d'après Barrett, Joyner et Halenda), basée sur un modèle de pores cylindriques fermés à l'une de leurs extrémités. La fraction volumique de chaque classe est représentée sur la

figure 4.24. Presque la moitié du volume total des pores ( $0,104 \text{ ml.g}^{-1}$ ) est constitué de pores de diamètre inférieur à 6 nm (le maximum, non représenté, se situe entre 3 et 4 nm).

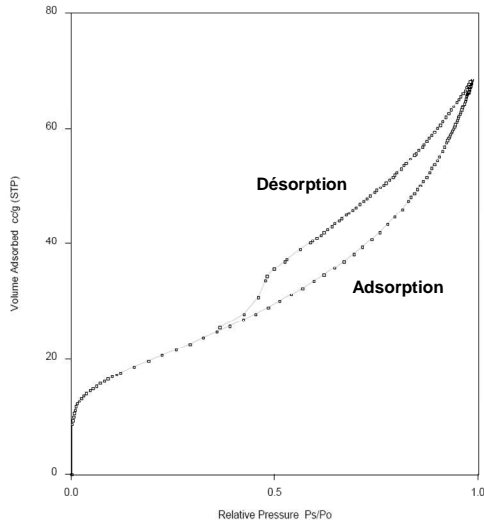


Figure 4.23 : Isotherme d'adsorption d'azote sur le JSC Mars-1 à 77K obtenue au LETS ( $P_s$  = pression partielle ;  $P_0$  = pression de vapeur saturante). Isotherme de type IV, avec hystérésis.

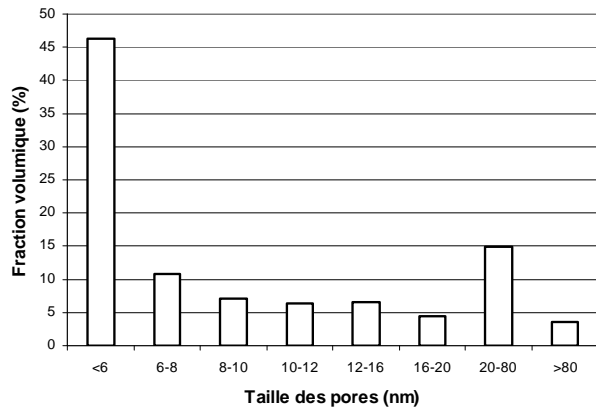


Figure 4.24 : Distribution de taille des pores (fraction volumique) du JSC Mars-1, déduite de la phase de désorption.

#### 4.2.2.2. Mesure du radium

La mesure du radium a été effectuée dans deux laboratoires différents de l'IRSN (au Laboratoire d'Etude des Transferts dans les Sols et le sous-sol et au Laboratoire de Mesure de la Radioactivité dans l'Environnement) par spectrométrie gamma, à partir d'un échantillon de cendres broyées (470 g) placé dans un *canister* dont la géométrie est associée à un rendement de détection bien connu. La mesure directe de la raie propre du radium-226 à 186,21 keV est délicate à réaliser à cause de la présence de la raie de l'uranium-235 à 185,72 keV, difficilement séparable. La première mesure effectuée au LETS a donc été obtenue en mesurant une autre raie de  $^{235}\text{U}$  à 143,76 keV, utilisée pour déconvoluer le pic unique observé à 186 keV et en déduire la contribution de la raie à 186,21 keV. L'incertitude élargie étant élevée par cette méthode (de l'ordre de 65%), l'échantillon a finalement été réanalysé au LMRE dans un environnement bas bruit, pendant 5 jours, à l'aide d'un détecteur HPGe (LOAX Ortec) possédant une résolution de 0,6 keV à ces énergies, suffisante pour déconvoluer les deux pics  $^{235}\text{U}$  et  $^{226}\text{Ra}$ . Les activités spécifiques des radioéléments des chaînes  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  sont consignées dans le tableau 4.3. En supposant que  $^{228}\text{Ac}$  est à l'équilibre avec  $^{232}\text{Th}$  et que  $^{234}\text{Th}$  est à l'équilibre avec  $^{238}\text{U}$ , on en déduit une teneur en  $^{232}\text{Th}$  de 3,45 ppm et une teneur en  $^{238}\text{U}$  de 1,05 ppm, soit un rapport massique  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  de 3,28, tout à fait attendu pour un basalte, en particulier un basalte du Mauna Kea (3,1) (Sims *et al.*, 1995).

Tableau 4.3 : Activité spécifique des émetteurs gamma des chaînes du  $^{232}\text{Th}$  et de l' $^{238}\text{U}$  du JSC Mars-1, mesurées au DEI/STEME/LMRE. (\*) Mesures réalisées au LETS.

| Famille Th-232 |                                 |                     | Famille U-238 |                                 |                     |
|----------------|---------------------------------|---------------------|---------------|---------------------------------|---------------------|
|                | Activité (Bq.kg <sup>-1</sup> ) | Incertitude élargie |               | Activité (Bq.kg <sup>-1</sup> ) | Incertitude élargie |
| Ac-228         | 14                              | 4                   | Th-234        | 13                              | 1.7                 |
| Ac-228*        | 13.4                            | 1.6                 | Th-234*       | 16.8                            | 3.2                 |
| Ra-224         | 13.5                            | 2.3                 | Th-230        | 19                              | 9                   |
| Pb-212         | 12.8                            | 1.1                 | Ra-226        | 14.6                            | 2.7                 |
| Bi-212         | 15                              | 4                   | Ra-226*       | 14.1                            | 9.6                 |
| Tl-208         | 4.4                             | 0.5                 | Pb-214        | 6.4                             | 0.8                 |
|                |                                 |                     | Bi-214        | 6.7                             | 0.8                 |
|                |                                 |                     | Pb-210        | 9.3                             | 1.6                 |

#### 4.2.2.3. Mesure du facteur d'émanation

##### 4.2.2.3.1. Protocole de mesure

Les échantillons sont séchés pendant plusieurs heures à 200°C, pesés, puis simplement laissés à l'air sur la paille pour se recharger en humidité et pesés régulièrement pour vérifier leur teneur en eau (pourcentage massique par rapport à la masse sèche). De manière à tester l'influence du procédé d'humidification, certains échantillons ont également été humidifiés par ajout direct de gouttes d'eau puis homogénéisés par mélange. Aucune différence d'émanation n'a été observée, ce qui prouve que les phases liquide et adsorbée se retrouvent, *in fine*, distribuée de la même manière quel que soit le procédé utilisé.

Les échantillons sont ensuite placés de manière hermétique, à pression ambiante, dans des flacons reliés à des fioles scintillantes (figure 4.25) dont les parois sont recouvertes de sulfure de zinc activé à l'argent : pour chaque particule alpha émise qui atteint les parois, ce dépôt émet par fluorescence un paquet de photons à une longueur d'onde plus longue que la longueur d'onde d'absorption, de manière à éviter l'auto-absorption et à accorder le spectre d'émission avec la sensibilité spectrale du photomultiplicateur (par la présence des impuretés d'argent). Ces photons sont convertis en photoélectrons, qui sont amplifiés par un photomultiplicateur puis comptés (compteur alpha Algade CAPP1). Les activités mesurées étaient suffisamment faibles pour ne pas avoir à prendre en compte le temps mort du système.

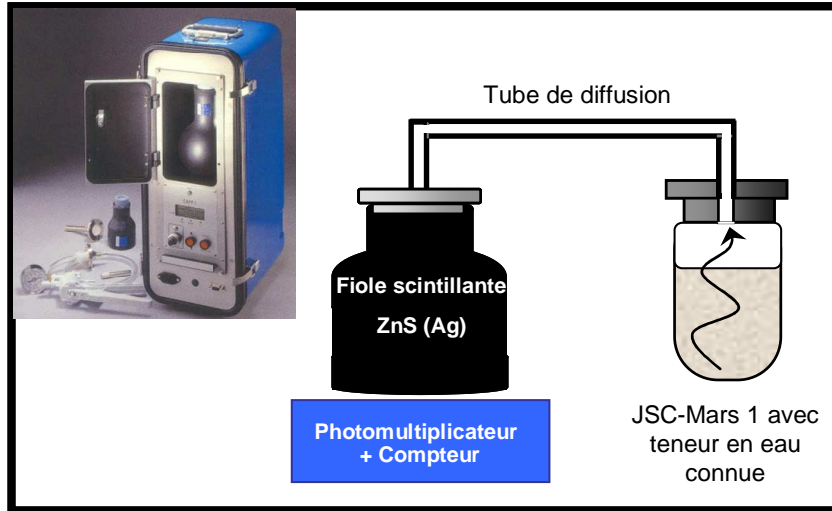


Figure 4.25 : Système de mesure du radon émané

Etant donné la taille réduite des échantillons (très inférieure à la longueur de diffusion du  $^{222}\text{Rn}$ ), nous supposons que le radon qui s'échappe est réparti de manière homogène dans tout le volume. L'évolution de l'activité de l'air en radon  $A_{\text{air}}$  (en Bq) au cours du temps s'écrit<sup>5</sup> :

$$\frac{dA_{\text{air}}}{dt} = -\lambda \cdot A_{\text{air}} - f \cdot A_{\text{air}} + \lambda \cdot E \cdot m_{\text{éch}} \cdot C_{\text{Ra}} \quad (4.19)$$

d'où :

$$A_{\text{air}}(t) = \frac{\lambda}{\lambda + f} \cdot E \cdot m_{\text{éch}} \cdot C_{\text{Ra}} \cdot (1 - e^{-(\lambda+f)t}) \quad (4.20)$$

avec  $\lambda$  la constante de désintégration du radon-222,  $f$  le terme de fuite,  $E$  le facteur d'émanation,  $m_{\text{éch}}$  la masse de l'échantillon (kg) et  $C_{\text{Ra}}$  l'activité massique en radium ( $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

La mesure est réalisée un mois après la fermeture du système, de sorte que le radon se trouve en équilibre séculaire avec le radium. Le comptage effectué (en coups/heure ou cph) est lié à l'activité réelle par la relation :

$$A_{\text{mes}} = 3\eta \cdot \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{total}}} \cdot \frac{\lambda}{\lambda + f} \cdot E \cdot m_{\text{éch}} \cdot C_{\text{Ra}} \cdot \Delta t + B \quad (4.21)$$

d'où :

$$E = \frac{A_{\text{mes}} - B}{3\eta \cdot \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{total}}} \cdot \frac{\lambda}{\lambda + f} \cdot m_{\text{éch}} \cdot C_{\text{Ra}} \cdot \Delta t} \quad (4.22)$$

<sup>5</sup> Un traitement plus rigoureux est présenté en Annexe 2, mais ce dernier aboutit à l'équation (4.19) lorsque la longueur de diffusion est grande devant la taille de l'échantillon, ce qui est notre cas même lorsque la teneur en eau est de 25 wt%, vu la valeur du facteur d'émanation trouvée, proche de la valeur du plateau (voir Figure 4.26).

avec B le bruit de fond de la fiole scintillante (en cph),  $V_{fiole}$  et  $V_{total}$  le volume de la fiole et le volume total d'air (y compris l'air des pores),  $\Delta t$  le temps d'intégration (= 3600 s) et  $\eta$  le rendement de comptage de la fiole ( $\approx 60\%$ ). Le facteur 3 provient du fait que le radon-222 est en équilibre avec deux autres émetteurs alpha ( $^{218}\text{Po}$  et  $^{214}\text{Po}$ ), donc pour chaque atome de radon qui se désintègre, on mesure en moyenne trois particules alpha. Le rendement de 60%, proche du rapport entre surface couverte de ZnS et surface intérieure totale de la fiole, tient également compte des différences de rendement de détection vis-à-vis de chacun de ces isotopes.

Le volume  $V_{total}$  a été déterminé pour chaque échantillon en mesurant la variation de pression à l'intérieur d'un volume de référence préalablement mis sous vide et raccordé aux échantillons par un système vanne-seringue.

Plusieurs méthodes existent pour déterminer le taux de fuite  $f$ . On peut par exemple mesurer l'évolution de  $A(t)$  et ajuster la relation (4.20) aux points expérimentaux avec  $f$  et  $E$  comme paramètres libres. Mais cela nécessite de mesurer chaque échantillon en continu pendant la phase de croissance. La méthode retenue a donc été d'injecter, une fois le palier atteint et mesuré, une quantité importante de radon dans le volume de mesure à l'aide d'une seringue, en veillant à ne pas introduire de surpression, et d'observer la décroissance de l'activité ainsi introduite. Le taux de décroissance nous donne le facteur  $\lambda + f$ , puisque :

$$A(t) = A_{\text{équilibre}} + A_0 e^{-(\lambda+f)t} \quad (4.23)$$

où  $A_0$  est l'activité initiale injectée.

Comme le dispositif de mesure ne permet pas de connaître l'énergie des particules alphas détectées, il n'est pas possible de distinguer le radon-222 du radon-220 (thoron), qui présente *a priori* le même facteur d'émanation que le radon-222. Pour cette raison, le flacon contenant l'échantillon est séparé de la fiole scintillante par un tube de longueur bien supérieure à la longueur de diffusion du thoron ( $= \sqrt{D_{air}/\lambda_{220}} = \sqrt{1,2 \times 10^{-5} / 1,2 \times 10^{-2}} \approx 3 \text{ cm}$ ), comme indiqué sur la figure 4.25. A titre de vérification, nous avons introduit une source de thoron à la place du JSC Mars-1, et mesuré le rapport des activités en thoron en amont et en aval du tube de diffusion. Le rapport obtenu est de  $1 \times 10^{-3}$ . Aussi, comme les teneurs en  $^{224}\text{Ra}$  et en  $^{226}\text{Ra}$  sont sensiblement les mêmes (tableau 4.3), l'erreur de comptage lié à la présence de thoron dans la fiole scintillante est de cet ordre, et donc négligeable.

#### 4.2.2.3.2. Corrections et résultats

De manière générale, on peut déplorer dans la littérature le manque de précisions concernant la préparation des échantillons (taux d'humidité par exemple) et le traitement des résultats. En particulier, il semble que l'adsorption soit rarement prise en compte. Celle-ci est en effet

négligeable pour des teneurs en eau habituelles (>10% en masse), mais peut devenir importante lorsque l'échantillon est sec et que la surface spécifique est importante, y compris à température ambiante. Si l'on prend en compte l'adsorption et la dissolution du radon dans l'eau, on a en réalité, à la place de (4.19), mais tout en supposant que la taille de l'échantillon reste petite par rapport à la longueur de diffusion du radon (voir Annexe 2) :

$$\frac{d(A_{ads} + A_{eau} + A_{air})}{dt} = -\lambda \cdot (A_{ads} + A_{eau} + A_{air}) - f \cdot A_{air} + \lambda \cdot E \cdot m_{éch} \cdot C_{Ra} \quad (4.24)$$

où  $A_{ads}$  est l'activité (en Bq) adsorbée sur la surface du solide et  $A_{eau}$  l'activité (en Bq) dissoute dans l'eau. En introduisant le facteur de porosité effective  $\beta^*$  (ou *partition-corrected porosity*), le coefficient d'adsorption  $k_{ads}$  (ml.g<sup>-1</sup>) et le coefficient de partition  $k_H$  ( $\approx 0,25$  à température ambiante), tels que:

$$\beta^* = 1 + \frac{A_{ads}}{A_{air}} + \frac{A_{eau}}{A_{air}} = 1 + \frac{k_{ads} \cdot m_{éch}}{V_{total}} + \frac{k_H \cdot V_{eau}}{V_{total}} \quad (4.25)$$

(on utilise la notation  $\beta^*$  à la place de  $\beta$  car l'expression est différente de celle exposée dans le chapitre 3, bien qu'équivalente), on obtient finalement :

$$A_{air}(t) = \frac{\lambda \beta^*}{\lambda \beta^* + f} \cdot E \cdot \frac{m_{éch} \cdot C_{Ra}}{\beta^*} \cdot (1 - e^{-\frac{(\lambda \beta^* + f)}{\beta^*} t}) \quad (4.26)$$

qui est identique à l'expression (4.20), avec la présence du coefficient  $1/\beta^*$ .

On a donc :

$$E = \frac{A_{mes} - B}{3\eta \cdot \frac{V_{firole}}{V_{total}} \cdot \frac{\lambda \beta^*}{\lambda \beta^* + f} \cdot \frac{m_{éch} \cdot C_{Ra}}{\beta^*} \cdot \Delta t} \quad (4.27)$$

ou encore :

$$E = \frac{A_{mes} - B}{3\eta \cdot \frac{V_{firole}}{(V_{total} + k_{ads} \cdot m_{éch} + k_H \cdot V_{eau})} \cdot \frac{\lambda \beta^*}{\lambda \beta^* + f} \cdot m_{éch} \cdot C_{Ra} \cdot \Delta t} \quad (4.28)$$

On voit alors bien que l'effet de l'adsorption et de la dissolution est de modifier le volume apparent disponible pour le radon ( $V_{total} \longrightarrow V_{total} + k_{ads} \cdot m_{éch} + k_H \cdot V_{eau}$ ), d'où son nom de porosité effective. Rappelons que  $V_{total}$  correspond au volume total d'air, c.à.d. sans la fraction saturée des pores ( $V_{eau}$ ). Le coefficient d'adsorption dépend du niveau de saturation  $S_w$ . Comme nous l'avons vu, Rogers et Nielson (1991a) ont suggéré la relation suivante :

$$k_{ads}(S_w) = k_{ads}(0) \cdot \exp(-b \times S_w) \quad (4.29)$$



où  $b$  est une constante variant généralement de 10 à 15, que nous prenons ici égale à -12,5. Pour  $k_{ads}(0)$ , nous prenons la valeur de  $4,5 \text{ ml.g}^{-1}$  mesurée par chromatographie à  $20^\circ\text{C}$  (voir §4.4). Le volume  $V_{eau}$  est donné par la relation :  $V_{eau} = S_w \cdot \mathcal{E} \cdot V_{éch}$ , où  $V_{éch}$  est le volume de l'échantillon. Les résultats, avant et après correction de l'adsorption, sont représentés sur les figures 4.26 et 4.27 (sans adsorption : équation (4.22) ; avec adsorption : équations (4.26) et (4.27)). Les barres d'erreur prennent en compte les incertitudes sur chacun des paramètres de l'équation (4.22), l'incertitude sur le comptage étant estimée à partir de l'écart-type de nombreux comptages.

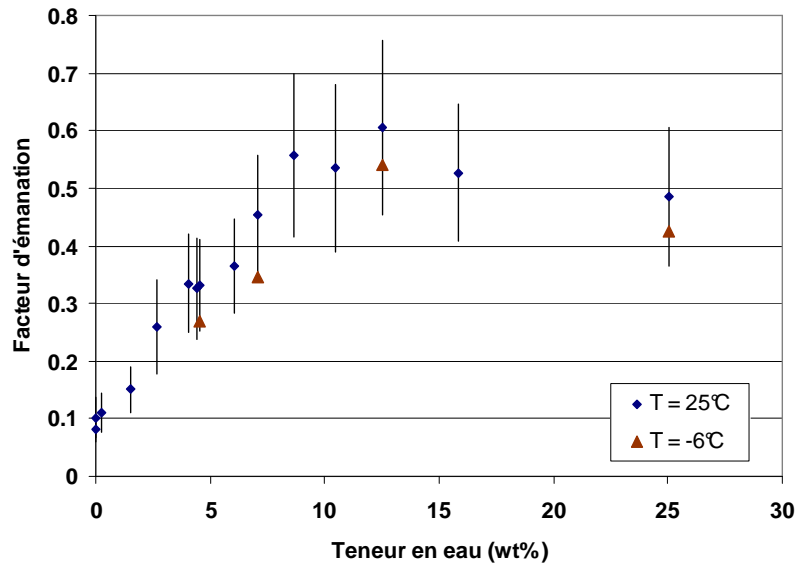


Figure 4.26 : Facteur d'émanation "apparent" en fonction de la teneur en eau massique, à  $25^\circ\text{C}$  et  $-6^\circ\text{C}$ , sans prise en compte de l'adsorption. Les points à 4,5% d'humidité ont été obtenus pour plusieurs procédés d'humidification (voir texte).

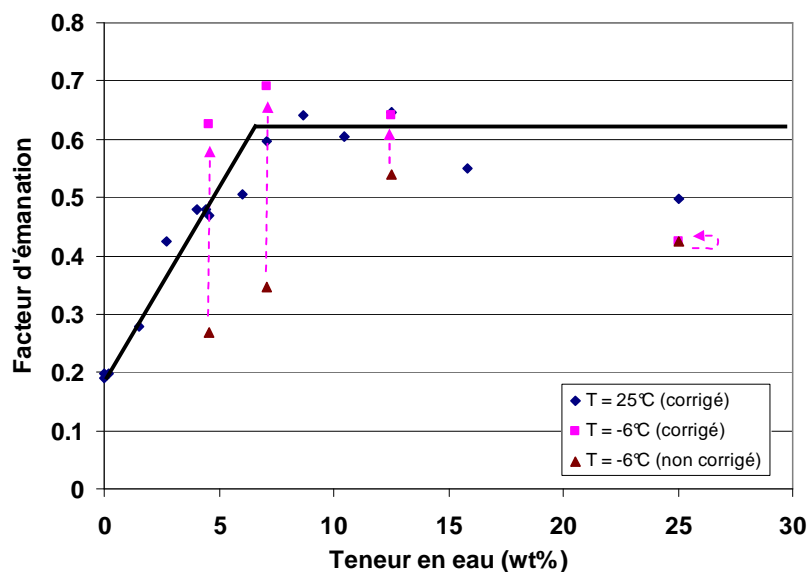


Figure 4.27 : Facteur d'émanation en fonction de la teneur en eau massique, à  $25^\circ\text{C}$  et  $-6^\circ\text{C}$ , après correction de l'adsorption.

Les échantillons analysés présentent donc un facteur d'émanation très élevé. Nous trouvons comme valeurs caractéristiques :  $E_{\text{saturé}} = 63,1 \pm 6,4 \%$  et  $E_{\text{sec}} = 19,6 \pm 1,7 \%$ , avec une dépendance linéaire entre 0 wt% et 7 wt% de teneur en eau. Les incertitudes sont définies à  $2\sigma$ , l'incertitude  $\sigma$  sur la moyenne des mesures de  $N$  échantillons (échantillons 7, 8,5, 10,5 et 12,5 wt% pour  $E_{\text{saturé}}$ ) étant donnée par la relation :

$$\sigma_E^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sigma_{E_i}^2$$

La répétabilité des mesures est bonne. Il peut y avoir une erreur systématique introduite par la correction appliquée aux données brutes pour prendre en compte l'adsorption :  $E_{\text{sec}}$  est affecté par le terme  $k_{\text{ads}}(0)$  et  $E_{\text{saturé}}$  par tous les termes entrant dans le calcul de  $k_{\text{ads}}(S_w)$ . L'erreur systématique sur  $E_{\text{sec}}$  est estimée à  $\pm 5\%$  (absolus), la mesure du coefficient d'adsorption à température ambiante ayant une incertitude assez grande, mais celle sur  $E_{\text{saturé}}$  est probablement négligeable. En effet, le déséquilibre entre  $^{226}\text{Ra}$  et  $^{214}\text{Pb}$  mesuré par spectrométrie gamma (voir Tableau 4.3) correspond tout à fait à la valeur du facteur d'émanation trouvé. L'activité en  $^{214}\text{Pb}$  mesurée par spectrométrie gamma est donnée à l'équilibre par :

$$\begin{aligned} A(^{214}\text{Pb})_{\text{eq}} &= \underbrace{(A_{\text{ads}} + A_{\text{eau}} + A_{\text{air}})_{\text{eq}}(^{214}\text{Pb})}_{\text{Radon restant dans l'espace poral}} + \underbrace{(1-E) A_{\text{eq}}(^{226}\text{Ra})}_{\text{Radon restant dans la matrice solide}} \\ &= \beta^* (A_{\text{air}})_{\text{eq}}(^{214}\text{Pb}) + (1-E) A_{\text{eq}}(^{226}\text{Ra}) \\ &= \frac{\lambda \beta^*}{\lambda \beta^* + f} E A_{\text{eq}}(^{226}\text{Ra}) + (1-E) A_{\text{eq}}(^{226}\text{Ra}) \end{aligned}$$

d'où :

$$E = \frac{\lambda \beta^* + f}{f} \left( 1 - \frac{A_{\text{eq}}(^{214}\text{Pb})}{A_{\text{eq}}(^{226}\text{Ra})} \right) \quad (4.30)$$

On voit donc que c'est la présence d'une fuite qui permet d'obtenir un déséquilibre entre  $^{214}\text{Pb}$  et  $^{226}\text{Ra}$ , et ainsi de remonter au coefficient d'émanation par cette méthode également. La mesure gamma a été réalisée dans des conditions normales de température et d'humidité, de sorte que la teneur en eau de l'échantillon est d'environ 10 à 15 wt% (Figure 4.21). L'émanation ainsi caractérisée est donc  $E_{\text{saturé}}$ . A ces teneurs en eau, l'adsorption est négligeable. La dissolution est prise en compte dans le calcul de  $\beta^*$ , mais s'avère être aussi négligeable. Le terme de fuite du *canister* utilisé pour la mesure a été déterminé de la même manière que précédemment, par injection d'une bouffée de radon et mesure de la décroissance. On trouve finalement :

$$E = 1,12 \times \left( 1 - \frac{6,4}{14,6} \right) = 62,3\% \quad (4.31)$$

ce qui est très proche de la valeur déterminée par spectroscopie alpha. A l'inverse,  $^{224}\text{Ra}$  et  $^{212}\text{Pb}$  sont à l'équilibre séculaire, mais il n'est pas possible de savoir si cela est dû à une différence d'émanation (si le thorium est distribué différemment dans la matrice solide que le radium) ou, plus probablement, au fait que le radon-220 n'a pas le temps de diffuser hors du *canister*.

L'effet "multiplicateur" de l'eau est de 3,2. Il n'est cependant pas exclu que la valeur de  $E_{\text{sec}}$  soit légèrement surestimée, car il est possible que les échantillons, pendant les quatre semaines nécessaires à la mesure, se soient légèrement rechargés en eau, bien que les fuites soient faibles et donc que le système de mesure soit relativement hermétique. Le point obtenu à 25% d'humidité traduit l'effet de la saturation sur le coefficient de diffusion, qui entraîne une réduction de l'exhalaison.

#### 4.2.2.3.3. Analyse

Les valeurs élevées du palier d'émanation, bien supérieures à 50%, et de  $E_{\text{sec}}$ , indiquent que le radium est distribué en surface et que l'émanation à sec est rendue efficace par la présence d'une porosité développée, que nous avons pu mettre en évidence par ailleurs au moyen d'une analyse BET (Figure 4.24). La pente assez faible de la courbe d'émanation traduit également le fait que l'émanation est contrôlée par la présence des petits pores. Pour une taille de pores caractéristique de  $p/R_m = 0,1$  (c.à.d. de diamètre  $p \approx 3-4$  nm) et une densité surfacique de pores de l'ordre de 0,4 à 0,5, le modèle en couche (*layer model*) développé par Semkow (1990), dans lequel le radium est réparti sur toute la phase solide entre les pores, permet de bien rendre compte de la valeur de  $E_{\text{saturé}}$ , de  $E_{\text{sec}}$ , et donc du rapport  $E_{\text{saturé}}/E_{\text{sec}}$  (voir la figure 9 de cette référence). Conceptuellement, la théorie fractale de l'émanation permet de comprendre pourquoi on peut avoir une émanation à sec importante avec une telle porosité intragranulaire ou surface spécifique.

Le processus qui aboutit à la formation de palagonites par altération météoritique en conditions oxydantes de tephra basaltiques implique une action importante de l'eau dans la genèse du JSC Mars-1 (Morris *et al.*, 2000, 2001). La composition chimique du revêtement présent sur de nombreuses roches hawaïennes implique aussi des mécanismes de formation par lixiviation ou dissolution totale du verre basaltique en conditions aqueuses, acides et oxydantes, suivie d'une précipitation des phases insolubles (Minitti *et al.*, 2007). Le soufre provenant des événements volcaniques est probablement responsable de l'acidification des fluides d'altération, qui conduit aussi à la présence de jarosite dans les produits d'altération hawaïens. La présence de conditions oxydantes est révélée notamment par l'enrichissement en  $\text{Fe}^{3+}$ , Ti et P de ces produits d'altération (Morris *et al.*, 2000). Les conditions aqueuses, acides et oxydantes sont donc réunies pour une mobilité importante de l'uranium et son dépôt à la surface des minéraux.

#### 4.2.2.4. Influence de la pression

Puisque l'air, à pression ambiante, peut stopper l'atome de recul dans les pores de plus de 70  $\mu\text{m}$ , nous avons voulu vérifier si l'émanation à sec n'était pas liée à l'influence de la pression, comme le modèle de Barillon *et al.* (2005) le prédit. L'émanation à sec est en effet plus faible, *a priori*, à basse pression qu'à pression ambiante. Nous avons donc mesuré l'émanation dans l'air à une pression de 15 mbar (ce qui équivaut à environ 10 mbar de  $\text{CO}_2$  pour ce qui est du pouvoir d'arrêt). Cette mesure est plus délicate car, d'une part, il faut tenir compte du changement de rendement de détection des fioles scintillantes et, d'autre part, la présence de thoron n'est désormais plus exclue (sa longueur de diffusion étant plus grande).

Le rendement de détection des fioles a été caractérisé en fonction de la pression en injectant du radon dans la fiole en dépression à l'aide d'une seringue, puis en effectuant des comptages successifs par palier de pression, une fois l'équilibre  $^{222}\text{Rn}$ - $^{218}\text{Po}$ - $^{214}\text{Po}$  atteint (soit 3,5 heures après l'injection).

Pour déterminer la contribution du thoron dans le signal mesuré sans connaître l'énergie des alphas, la seule méthode possible est d'ajuster la courbe théorique de production du  $^{220}\text{Rn}$ , du  $^{222}\text{Rn}$  et de leurs descendants aux points expérimentaux, depuis l'origine des temps :

$$A_{\text{théorique}}(t) = 2\eta_{220} P(^{220}\text{Rn}) + \eta_{212} A(^{212}\text{Bi})(t) + 2\eta_{222} P(^{222}\text{Rn})(1 - e^{-\lambda_{222}t}) + \eta_{214} A(^{214}\text{Bi})(t) \quad (4.32)$$

où  $P(i)$  est le terme de production de l'isotope  $i$  et  $\eta_i$  le rendement de détection propre à cet isotope à 15 mbar (on suppose tous les  $\eta_i$  égaux). On néglige, dans cette expression, la dynamique de diffusion, c'est-à-dire que les activités sont supposées à tout instant homogènes dans tout le volume. De la même façon,  $^{218}\text{Po}$  et  $^{216}\text{Po}$  sont supposés en équilibre instantané avec leur parent, d'où la présence des facteurs 2 dans l'expression ci-dessus. Les radionucléides  $^{220}\text{Rn}$  et  $^{216}\text{Po}$  étant immédiatement en équilibre avec  $^{232}\text{Th}$ , leur activité ne dépend donc pas du temps. De même, on ne s'intéresse qu'à l'évolution de  $^{214}\text{Bi}$  et  $^{212}\text{Bi}$  car leurs descendants (qui sont les émetteurs alpha) ont des demi-vies très courtes. Leur évolution temporelle est régie par les équations de Bateman, que nous ne détaillons pas. Enfin, on néglige les taux de fuite, qui sont *a priori* nuls, vu que le volume est en dépression. Les deux paramètres libres sont donc  $P(^{220}\text{Rn})$  et  $P(^{222}\text{Rn})$ , également présents dans les expressions de  $A(^{214}\text{Bi})$  et  $A(^{212}\text{Bi})$ .

Le résultat d'un tel ajustement est illustré sur la figure 4.28. On obtient un facteur d'émanation de  $^{222}\text{Rn}$  qui n'est pas différent du facteur mesuré à pression ambiante, aux incertitudes de mesures et d'ajustement près. Ce ne sont donc pas les pores les plus larges qui contrôlent  $E_{\text{sec}}$ . Notons par ailleurs que la contribution du  $^{220}\text{Rn}$  (et de ses descendants) obtenue par ajustement est faible (11% du total) ce qui signifie, soit que le thoron met du temps à diffuser hors de l'échantillon et ne

parvient pas à atteindre la fiole scintillante, soit que le facteur d'émanation du thoron est réellement plus faible que celui du radon. Cette seconde hypothèse, bien que moins probable, impliquerait que le thorium-232 ne soit pas distribué de la même manière que le radium-226 dans le solide (par ex., distribution volumique). Les mesures gamma, qui montrent aussi que le thoron reste piégé dans l'échantillon à pression ambiante (cf. Tableau 4.3), ne permettent pas de départager ces deux hypothèses.

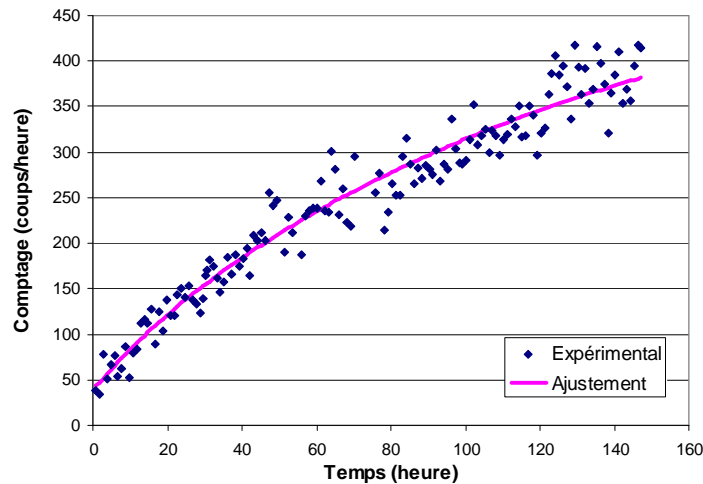


Figure 4.28 : Evolution du comptage dans la fiole scintillante après fermeture de l'échantillon : au signal provenant du radon-222 s'ajoute le signal provenant du radon-220, mais un ajustement avec la courbe théorique de croissance montre que ce dernier est faible.

#### 4.2.2.5. Mesure du facteur d'émanation à température inférieure à 0 °C

Nous avons déjà mentionné le fait qu'à basse température, la présence de glace peut diminuer le facteur d'émanation (comparativement à l'eau liquide), car le radon doit diffuser au travers de cette glace pour atteindre l'espace poral libre. Nous avons donc cherché à observer l'influence du changement de phase eau liquide-glace sur l'émanation.

Cette mesure est délicate pour plusieurs raisons. D'une part, diminuer la température augmente le coefficient d'adsorption, et donc le coefficient  $\beta^*$  (rappelons que ce qui est mesuré est en réalité  $E/\beta^*$ , si la longueur de diffusion reste grande devant les dimensions du montage expérimental). L'idéal serait donc de mesurer l'émanation à +1 °C et -1 °C pour minimiser les différences de coefficient d'adsorption. Notons que le coefficient d'adsorption est réduit drastiquement si l'échantillon est humide, mais que l'adsorption du radon sur la glace est comparativement élevée. Cependant, et cela constitue la deuxième difficulté, il existe à l'interface minéral/glace de toute surface minérale gelée un film d'eau interfacial non gelé, dont la fraction massique dépend fortement de la température et de la surface spécifique du solide. Anderson et Tice (1972) ont établi empiriquement la relation suivante :

$$\ln(w_u) = a + b \times \ln(S) + c \times S^d \times \ln(\theta) \quad (4.33)$$

où  $w_u$  est la fraction massique d'eau non gelée (*unfrozen water*), exprimée en g(H<sub>2</sub>O)/100g (sol), S la surface spécifique (en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>),  $\theta$  la température en dessous de 0°C exprimée en °C et a, b, c, d quatre constantes (a = 0,2618 ; b = 0,5519 ; c = -1,449 ; d = -0,264). La fraction  $w_u$  augmente avec la surface et diminue avec la température, mais n'est jamais nulle. Grimm *et al.* (2007) ont montré que cette relation s'accordait bien avec leurs résultats expérimentaux sur le JSC Mars-1 (à 20% près, jusqu'à -30°C). Aussi, à -1°C, le JSC Mars-1, avec une surface d'environ 85 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, peut incorporer jusqu'à environ 15 wt% d'eau non gelée ( $S_w \approx 0.3$ ). Le compromis était donc d'être suffisamment bas en température pour que la fraction d'eau non gelée soit faible, mais pas trop bas de façon à ce que l'adsorption ne masque pas complètement une éventuelle diminution du facteur d'émanation. Il s'est avéré difficile de concilier les deux. La tenue de l'appareil de comptage au froid constituait aussi une limitation. Enfin, proche de la saturation, l'obstruction des pores par de la glace peut aboutir à la non-percolation de certaines poches, et donc à une réduction de l'exhalaison.

Les échantillons ont donc été placés pendant un mois dans une enceinte à -6°C, de façon à atteindre l'équilibre séculaire radium/radon (dans l'air) caractéristique des nouvelles conditions de température. Le palier d'équilibre a été mesuré pour les échantillons ayant une teneur en eau  $f(\text{H}_2\text{O}) = 4,5; 7; 12,5$  et 25 wt% ( $S_w \approx 7,5, 12, 23, 54\%$ , respectivement, sans tenir compte de la différence de densité eau-glace). D'après la formule de Anderson et Tice (1972), le JSC Mars-1 peut incorporer environ 6 à 7 wt% d'eau non gelée à -6°C, de telle sorte que les deux premiers échantillons ne sont probablement pas gelés, tandis que les deux derniers ont environ 5 wt% (soit 1/2) et 18 wt% (soit 3/4) de glace, respectivement. Les facteurs d'émanation apparents (c.à.d. non corrigés) correspondants sont représentés sur les figures 4.26 et 4.27. On observe une diminution du taux de comptage. Cette diminution est relativement plus forte pour les échantillons qui ont des niveaux de saturation et des rapports eau gelée/eau non gelée plus faibles (Figure 4.27), ce qui est étonnant. Ce résultat provient certainement du fait que, pour ces échantillons, une plus grande fraction de la surface totale est disponible pour l'adsorption ( $S_w$  étant plus faible), adsorption qui est accentuée à -6°C par rapport à 25°C. Si, comme précédemment, on corrige ces données en prenant en compte le coefficient d'adsorption mesuré dans l'air à -6°C et la diminution de l'adsorption avec  $S_w$  donnée par la relation (4.28), on voit que l'on peut largement récupérer les mesures obtenues à température ambiante, ce qui suggère que la diminution du facteur d'émanation apparent est probablement due à l'adsorption (Figure 4.27). Pour le point à 25 wt%, il est difficile de dire si c'est l'adsorption sur la glace, l'augmentation de la tortuosité (qui diminue la longueur de diffusion), la non-percolation de certains pores, ou bien une diminution effective de l'émanation liée à la diffusion dans la glace qui explique la réduction du facteur d'émanation apparent. Notons que l'effet de l'adsorption est cependant réduit par la diminution de surface spécifique, partiellement recouverte de glace ou d'eau non gelée. Toujours est-il que tous ces phénomènes se combinent probablement, et ne conduisent qu'à une réduction du facteur d'émanation apparent de 10% à cette température. Le fait que l'émanation soit peu affectée même

à plus de 50% de saturation suggère peut-être que le radon diffuse en réalité au travers du film d'eau interfaciale. Par exemple, Murrmann (1973) a montré que la diffusion d'ions sodium diminuait avec la température dans un sol gelé, d'abord de manière abrupte entre 0°C et -3°C, puis beaucoup plus lentement. Cette diminution est corrélée avec la réduction de l'épaisseur du film d'eau interfaciale et de sa percolation. Il trouve aussi que la valeur du coefficient de diffusion est indépendante du niveau de saturation, justement du fait que la diffusion ne se produit pas au travers de la glace. Il est donc envisageable que même à basse température, dans un sol où de la glace est stable, le radon puisse diffuser au travers de cette interface "liquide" jusqu'à atteindre l'air des pores, plutôt que de diffuser au travers de la glace elle-même (Figure 4.29).

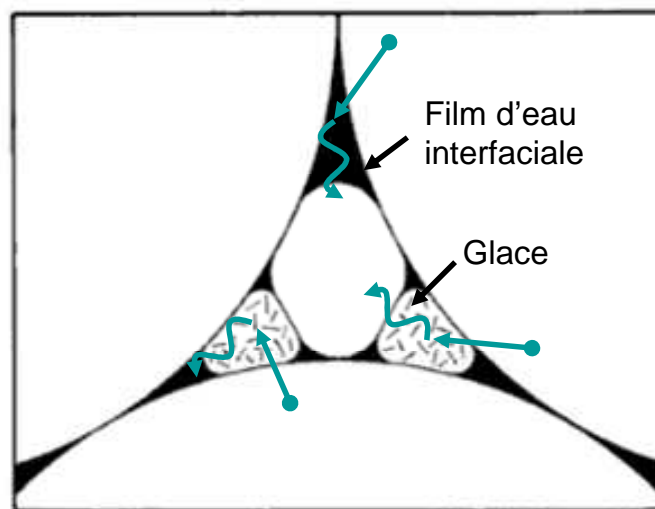


Figure 4.29 : Représentation de l'émanation du radon en présence d'eau interfaciale et de cristaux de glace.

Si la température est néanmoins suffisamment basse pour que la proportion d'eau gelée soit importante, il est nécessaire d'envisager la diffusion du radon dans la glace. La diminution d'émanation dépend alors de deux paramètres, à savoir l'épaisseur de la couche de glace à traverser avant d'atteindre l'espace poral libre et la valeur du coefficient de diffusion du radon dans le type de glace considéré. Nous venons de montrer qu'à -6°C la réduction du facteur d'émanation était faible. Qu'en est-il à des températures plus basses ? Nous avons vu que les données de Zettwoog *et al.* (1981) pouvaient être utilisées pour estimer une valeur du coefficient de diffusion à -20°C d'environ  $6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à une longueur de diffusion  $\sqrt{D_{\text{glace}} / \lambda_{222}} \approx 50 \mu\text{m}$ . Cette estimation est cependant très indirecte, peu contrôlée et auraient dû inclure une caractérisation plus poussée de l'échantillon analysé. Comme les mesures d'émanation sont difficiles à interpréter, du fait que l'on mesure en réalité une exhalaison, nous avons mis au point une expérience originale pour mesurer directement le coefficient de diffusion du radon dans la glace, en fonction de la température.

### 4.2.3. Diffusion du radon dans la glace

#### 4.2.3.1. Etude bibliographique

Il existe plusieurs types de glaces (ou phases de l'eau solide) dans la nature, qui dépendent des conditions de formation, en particulier de la température et de la pression. La glace que l'on trouve sur Terre est la glace ordinaire de type Ih, la lettre h désignant sa structure cristalline hexagonale. Pour des températures supérieures à 150K, toute glace formée à partir de la condensation de vapeur se retrouve sous forme de glace Ih (Figure 4.30). Sous de fortes pressions, celle-ci peut ensuite évoluer vers d'autres phases solides. La glace présente sur Mars est donc de même nature que sur Terre (phase Ih). A des températures inférieures, la vapeur qui condense conduit à la formation de glace amorphe ou de type Ic (la lettre c désignant sa structure cristalline cubique), sur lesquelles nous reviendrons plus tard.

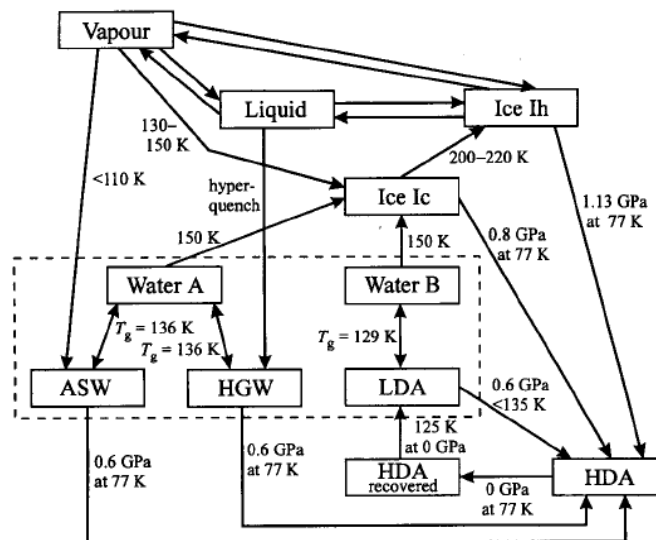


Figure 4.30 : Diagramme montrant les voies de formation des différentes phases de la glace. Les conditions de pression et de température sont données à titre indicatif, mais ne représentent pas l'ensemble des conditions possibles. ASW : *Amorphous Solid Water* ; HGW : *Hyperquenched Glassy Water* (obtenue par aspersion de gouttes liquides à basse température) ; LDA : *Low-Density Amorphous ice* ; HDA : *High-Density Amorphous ice* (Petrenko et Whitworth, 1999).

Les mesures de diffusion des gaz dans la glace Ih sont encore rares, car difficiles à mettre en œuvre, et présentent de très larges disparités probablement liées aux différentes conditions de préparation de la glace et à la sensibilité des méthodes utilisées. Celles portant sur les gaz rares les plus légers (hélium, néon, argon) ont montré que leur coefficient de diffusion diminuait lorsqu'augmentait leur rayon atomique (Satoh *et al.*, 1996) et qu'il y avait une corrélation, à température donnée, entre coefficient de diffusion et énergie d'activation correspondant à la



barrière de potentiel entre deux sites stables du réseau cristallin. Le processus de diffusion ainsi mis en évidence est donc un mécanisme de diffusion interstitielle. En extrapolant ces résultats, on obtiendrait une décroissance rapide du coefficient de diffusion en fonction de la taille des molécules. A partir de la mesure des coefficients de diffusion de l'hélium, du néon et de l'argon dans la glace (Figure 4.31), Satoh *et al.* (1996) ont déduit la relation suivante entre coefficient de diffusion ( $D$ , en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et rayon de Van der Waals ( $R$ , en m) à 263 K :

$$D = 4,0 \times 10^{-4} \exp(-9,5 \times 10^{10} R) \quad (4.34)$$

Pour  $R(^{222}\text{Rn}) = 2,24 \text{ \AA}$ , on trouverait :  $D = 2,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est supérieur d'un facteur 40 à la valeur de  $6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 253 K estimée à partir des données de Zettwoog *et al.* (1981). L'écart ne provient pas de la différence de température, car entre 258K et 268K, Satoh *et al.* (1996) n'ont pas mis en évidence de variation importante du coefficient de diffusion en fonction de la température. La valeur déduite des données de Zettwoog est donc peut-être sous-estimée.

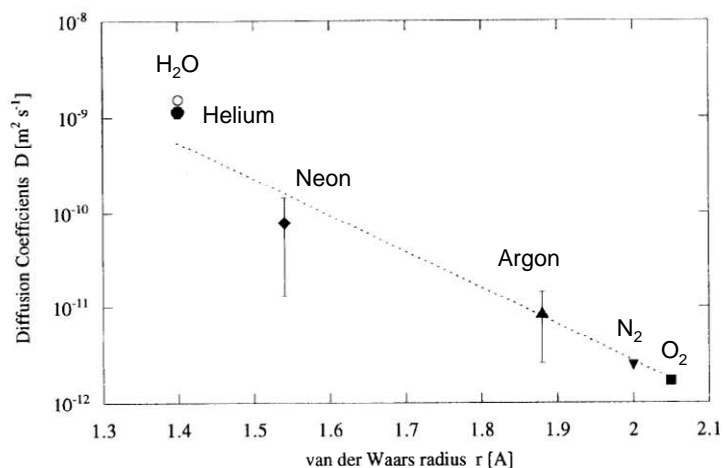


Figure 4.31 : Corrélation entre coefficient de diffusion dans la glace Ih et rayon de Van der Waals des atomes et molécules, à 263K. Les valeurs de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> indiquées sont des valeurs prédites par la corrélation (Satoh *et al.*, 1996).

Cependant, des calculs de dynamique moléculaire ont récemment permis une compréhension nouvelle des mécanismes de diffusion intervenant dans un cristal de glace Ih. Ikeda-Fukazawa *et al.* (2002, 2004a, 2004b, 2005) ont ainsi prédit de manière théorique un autre mécanisme de diffusion, bien plus efficace, pour les molécules plus grosses telles que O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> (pour lesquelles il n'existe pas encore de mesure expérimentale – sauf pour N<sub>2</sub>, mais imprécises) ainsi que pour H<sub>2</sub>O, à savoir le mécanisme de *bond-breaking*. Dans le mécanisme interstitiel, la diffusion peut s'effectuer par deux chemins : par des sauts entre les sites Tu→Tu ou par des sauts entre les sites Tu→Tc→Tu, sans distorsion des atomes d'oxygène du réseau (voir Figure 4.32). Mais le site Tu n'est pas assez grand pour accueillir de grosses molécules (les forces de répulsion entre gaz et molécules d'eau y sont prépondérantes). Celles-ci ont pour position stable une position située entre deux atomes

d'oxygène (site B, au centre des molécules d'eau possédant un proton non lié par une liaison hydrogène), qui se retrouvent du même coup écartés de leur position d'équilibre. La diffusion s'effectue donc de site B en site B, en déformant la structure cristalline et en cassant la liaison hydrogène présente entre les deux molécules d'eau (d'où son nom). A cause des liaisons hydrogène restantes, les molécules d'eau déplacées sont repoussées vers leur position originale, et l'impureté est poussée vers un site B adjacent. Comme la force de la liaison hydrogène est le principal facteur contrôlant le mécanisme de *bond-breaking*, celui-ci dépend peu de la nature de la molécule migratrice. Il peut néanmoins exister une différence dans les énergies d'activation selon que la molécule possède plus ou moins de degrés de liberté (de translation ou de rotation). En effet, la rupture et la reformation de la liaison hydrogène dépendent aussi du couplage entre les vibrations du réseau cristallin et celles des impuretés, qui résultent de la combinaison de plusieurs degrés de liberté. Comme les molécules à symétrie sphérique (telles que CH<sub>4</sub>) ne possèdent que des degrés de liberté de translation, leur migration requiert une énergie d'activation plus grande que les molécules possédant une structure linéaire (telles que O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) ou non symétrique, comme indiqué dans le tableau 4.4. La figure 4.33 montre que l'existence du mécanisme de *bond-breaking* conduit à des coefficients de diffusion bien plus élevés que ceux prédits par le mécanisme de diffusion interstitielle. Ballenegger *et al.* (2006) ont montré, par simulation, que le formaldéhyde CH<sub>2</sub>O diffusait aussi dans la glace Ih par le mécanisme de *bond-breaking*, auquel s'ajoute une faible contribution de la diffusion substitutionnelle (la molécule CH<sub>2</sub>O prend dans ce cas la place d'un atome d'oxygène). La diffusion par *bond-breaking* n'a pas encore été mise en évidence dans d'autres cristaux, probablement parce que ce mécanisme requiert des liaisons intermoléculaires assez faibles, ce qui est le cas des liaisons hydrogène dans la glace.

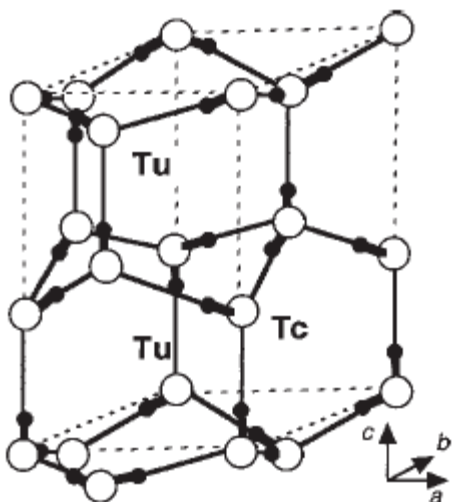


Figure 4.32 : Structure cristallographique de la glace Ih. O : atomes d'oxygène ; • : atomes d'hydrogène ; — : liaison hydrogène (Ikeda-Fukazawa *et al.*, 2004b).

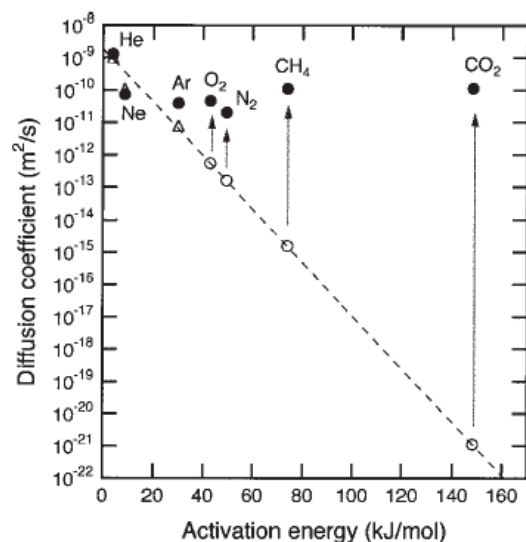


Figure 4.33 : Relation entre coefficients de diffusion et barrière de potentiel entre les sites Tu→Tu (à 270 K). Δ: données expérimentales ; o: extrapolation basée sur le modèle de diffusion interstitielle ; •: coefficients de diffusion prédits par le mécanisme de *bond-breaking* (Ikeda-Fukazawa *et al.*, 2004b).

Au vu de ces résultats, on peut donc s'attendre à ce que le radon diffuse également par *bond-breaking*, avec, comme le méthane, une énergie d'activation plus grande que les molécules à structure linéaire. Sa taille ne serait pas alors un critère limitant. La valeur déduite de la corrélation de Satoh *et al.* (1996), de l'ordre de  $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , serait alors une limite inférieure du coefficient de diffusion à 263K, valable au moins entre 258K et 268K. Pour donner l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion mis en jeu, nous récapitulons dans le tableau 4.4 les résultats expérimentaux ou théoriques que nous avons pu trouver dans la littérature, extrapolés à 196K par la loi d'Arrhenius (confirmée pour le mécanisme de *bond-breaking* par les simulations moléculaires). Cette température correspond à la température de stabilité thermodynamique de la glace sur Mars. Au vu de ces données, une valeur de  $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le radon autour de 200K semble être une limite inférieure réaliste, soit une longueur de diffusion minimale d'environ 20  $\mu\text{m}$  (contre 2,4 cm dans l'eau liquide).

.../...

Tableau 4.4 : Revue des différents coefficients de diffusion dans la glace Ih trouvés dans la littérature. Les valeurs sont soit expérimentales (Goto *et al.*, 1986; Satoh *et al.*, 1994, 1996; Perrier *et al.*, 2003) soit issues de simulations moléculaires. Les données expérimentales sont généralement obtenues à une température unique et ne permettent donc pas de déterminer l'énergie d'activation Q. Lorsque Q et D<sub>0</sub> sont déterminés par simulation, la valeur du coefficient de diffusion est calculée pour plusieurs températures : 196 K (température de stabilité de la glace sur Mars), 135 K (température de notre expérience de diffusion) et la température correspondant à la mesure expérimentale, quand celle-ci est disponible ( $D=D_0 \exp(-Q/RT)$ ). On remarque la grande disparité entre simulations, expériences, et valeurs expérimentales entre elles, qui provient probablement des difficultés expérimentales (sensibilité, préparation de la glace).

| Molécule                       | Energie d'activation (*)<br>Q(kJ/mol) | Préfacteur (*)<br>D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s) | Coefficient de diffusion<br>prédit ou mesuré (m <sup>2</sup> /s)<br>à la température indiquée                                      | Détermination | Référence                                 |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|--|---------------|---|
| H <sub>2</sub> O               | 14,9                                  | 1,3×10 <sup>-6</sup>                                 | 1,4×10 <sup>-10</sup> @ 196K   | Simulation    | Ikeda-Fukazawa <i>et al.</i> (2002)       |
|                                |                                       |  | 2,2×10 <sup>-12</sup> @ 135K<br>1,4×10 <sup>-9</sup> @ 263K<br>1,6×10 <sup>-9</sup> @ 263K   | Expérimentale |   |
| He                             | 16,8                                  | 1,6×10 <sup>-6</sup>                                 | 5,3×10 <sup>-11</sup> @ 196K<br>5,1×10 <sup>-13</sup> @ 135K<br>7,4×10 <sup>-10</sup> @ 263K<br>1,9×10 <sup>-9</sup> @ 263K        | Simulation    | Ikeda-Fukazawa <i>et al.</i> (2002)       |
|                                |                                       |  | 1,9×10 <sup>-9</sup> @ 263K  | Expérimentale |   |
| Ne                             |                                       |  | 1×10 <sup>-10</sup> @ 263K (**)  | Expérimentale | Satoh <i>et al.</i> (1996)                |
| Ar                             |                                       |  | 1×10 <sup>-11</sup> @ 263K (**)  | Expérimentale | Satoh <i>et al.</i> (1996)                |
| O <sub>2</sub>                 | 9,7                                   | 3,5×10 <sup>-9</sup>                                 | 9,1×10 <sup>-12</sup> @ 196K<br>6,2×10 <sup>-12</sup> @ 135K   | Simulation    | Ikeda-Fukazawa <i>et al.</i> (2004)       |
| N <sub>2</sub>                 | 5,1                                   | 2,0×10 <sup>-10</sup>                                | 8,7×10 <sup>-12</sup> @ 196K<br>2,1×10 <sup>-12</sup> @ 135K<br>1,9×10 <sup>-11</sup> @ 263K<br>1,1×10 <sup>-10</sup> @ 263K (***) | Simulation    | Ikeda-Fukazawa <i>et al.</i> (2004)       |
|                                |                                       |  | 1,1×10 <sup>-10</sup> @ 263K (***)   | Expérimentale |   |
| CH <sub>4</sub>                | 37,5                                  | 1,5×10 <sup>-3</sup>                                 | 1,5×10 <sup>-13</sup> @ 196K<br>4,6×10 <sup>-18</sup> @ 135K   | Simulation    | Ikeda-Fukazawa <i>et al.</i> (2004)       |
| Formaldéhyde CH <sub>2</sub> O | 20,2                                  | 5×10 <sup>-7</sup>                                   | 2,1×10 <sup>-12</sup> @ 196K<br>7,6×10 <sup>-15</sup> @ 135K<br>4,1×10 <sup>-11</sup> @ 258K                                       | Simulation    | Ballenegger <i>et al.</i> (2006)          |
|                                | 14,3                                  | 2×10 <sup>-8</sup>                                   | 3,1×10 <sup>-12</sup> @ 196K<br>5,9×10 <sup>-14</sup> @ 135K<br>2,5×10 <sup>-11</sup> @ 258K<br>8×10 <sup>-15</sup> @ 258 K        | Simulation    |   |
| Methanol CH <sub>3</sub> OH    |                                       |  | 2×10 <sup>-15</sup> @ 185 K  | Expérimentale | Cité par Ballenegger <i>et al.</i> (2006) |
| HCl                            |                                       |  | 10 <sup>-9</sup> à 10 <sup>-17</sup> @ 185 K   | Expérimentale | Cité par Ballenegger <i>et al.</i> (2006) |

(\*) La valeur indiquée est la valeur moyenne des paramètres de diffusion parallèle et perpendiculaire à l'axe c (figure 4.32).  
(\*\*) 263K est la température moyenne des expériences ; les mesures, réalisées entre 258K et 268K, montrent une très faible variation du coefficient de diffusion avec la température. (\*\*\*) Les auteurs précisent que l'azote ne diffuse probablement pas au travers du réseau cristallin mais à la frontière entre les différents cristaux, ce qui peut expliquer l'écart à la simulation. Les valeurs indiquées sont toutes dans de la glace à pression atmosphérique.

#### 4.2.3.2. Détermination expérimentale

##### 4.2.3.2.1. Dispositif expérimental

Nous avons adapté un dispositif utilisé comme étalon primaire de radon au Laboratoire National Henri Bequerel (CEA/LNHB) pour mesurer le coefficient de diffusion du radon dans la glace en fonction de la température. Cette mesure est facilitée sur le plan métrologique par le caractère

radioactif du gaz utilisé. Malheureusement, le temps a manqué pour aboutir à une maîtrise complète du système expérimental et donc à une étude approfondie de la diffusion. Nous nous contentons donc de décrire ici la méthodologie employée, ainsi que quelques résultats préliminaires et recommandations. Il serait néanmoins très intéressant de poursuivre cette étude, tant les données sur la diffusion dans la glace sont rares et importantes pour des domaines tels que la géophysique, l'étude du climat, l'astronomie, *etc.* Le dispositif cryogénique utilisé est décrit en détails dans le rapport de Picolo (1995) et représenté sur la figure 4.34. Il s'agit de venir piéger du radon-222 par adsorption à l'extrémité d'une tige de nickel dont l'extrémité opposée est refroidie à l'aide d'une cryogénérateur à circuit fermé d'hélium. Le rayon du dépôt circulaire est contrôlé par le gradient thermique entre la tige en nickel et la couronne de cuivre, séparée de celle-ci par un matériau mauvais conducteur thermique (acier inoxydable) de faible épaisseur. La température  $T_1$  est fixée typiquement à 77K et la température  $T_2$  à 300K, de sorte que tout le radon injecté dans l'enceinte sous vide se trouve adsorbé sur une surface de 7 mm de diamètre. La mesure du radon est effectuée à l'aide d'un détecteur alpha de type PIPS placé en vis-à-vis de la zone de condensation. La géométrie de comptage étant parfaitement connue, il est possible d'effectuer des mesures absolues d'activité de radon-222 déposé en couche mince.

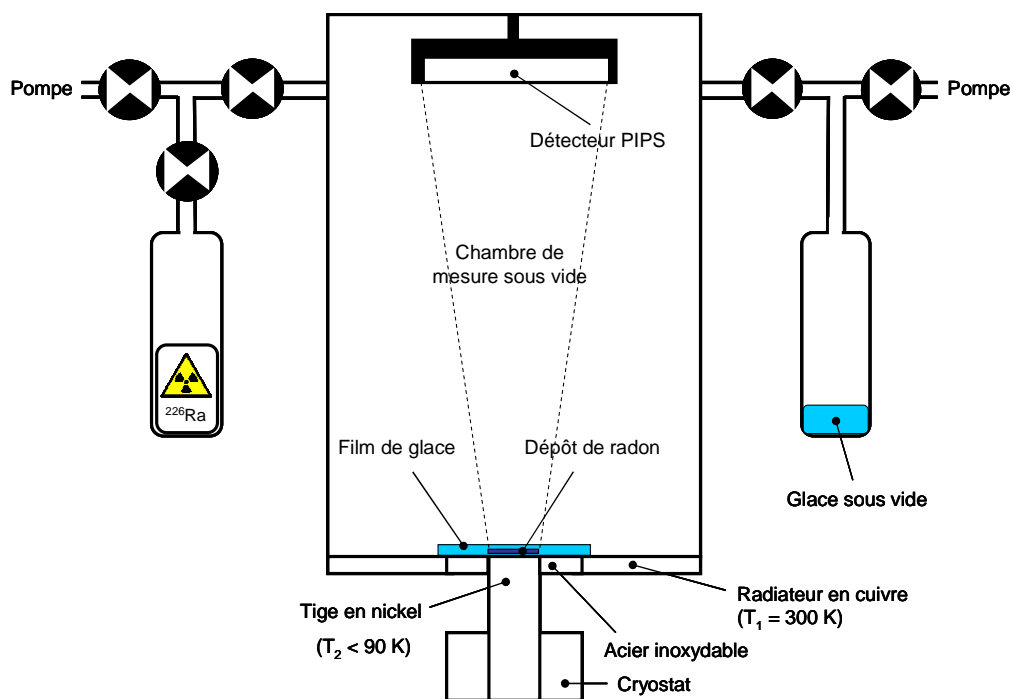


Figure 4.34 : Dispositif expérimental de mesure de la diffusion du radon dans la glace à basse température.

Pour mesurer la diffusion du radon dans la glace, l'idée est simplement de faire condenser de la vapeur d'eau sur le radon préalablement déposé, de réchauffer le point froid (tout en restant à une température négative) de manière à faire désorber une fraction du radon sous la glace et ainsi le

rendre disponible pour la diffusion, et enfin de mesurer son accumulation dans la chambre de mesure, après diffusion. La mesure des pics alpha est source de plusieurs informations (Figure 4.35 et Figure 4.36):

- le décalage en énergie des pics alpha du radon et de ses descendants permet de mesurer l'épaisseur du film d'eau déposé sur le radon adsorbé (et éventuellement son évolution), ainsi que la densité de la glace (on mesure en effet 3 énergies pour deux inconnues : épaisseur et densité) ;
- la forme de ces pics permet, dans une certaine mesure, de contrôler l'uniformité du dépôt : l'élargissement des pics résulte de la combinaison du *straggling*, de légères différences de degré d'incidence (probablement négligeables), de différences locales de densité et de la rugosité de surface, qui joue sur la distance traversée par les alphas; elle ne permet cependant pas de détecter la présence de microfissures (sauf si celles-ci sont béantes) ou de caractériser la porosité éventuelle de la glace ; la présence de plusieurs pics signifierait la présence d'une inhomogénéité importante du dépôt de glace;
- la dégradation de l'énergie du radon situé sous la glace permet de le distinguer du radon accumulé dans la chambre de mesure, qui, lui, n'est pas dégradé en énergie (la chambre de mesure étant maintenue sous vide) ; de plus, le rendement de détection du radon gazeux est nettement supérieur à celui du radon adsorbé, ce qui permet de mesurer avec une bonne précision le radon qui a diffusé.

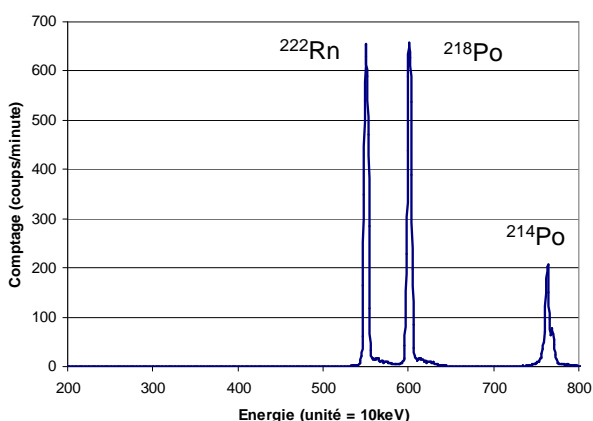


Figure 4.35 : Spectre alpha obtenu sous vide, à 77K, sans glace ( $^{222}\text{Rn}$  à 5,5 MeV,  $^{218}\text{Po}$  à 6,0 MeV et  $^{214}\text{Po}$  à 7,7 MeV). Le pic de  $^{214}\text{Po}$  n'est pas encore à l'équilibre avec celui du  $^{222}\text{Rn}$ . L'épaule à droite des pics est probablement liée à une non-homogénéité de la zone morte du détecteur.

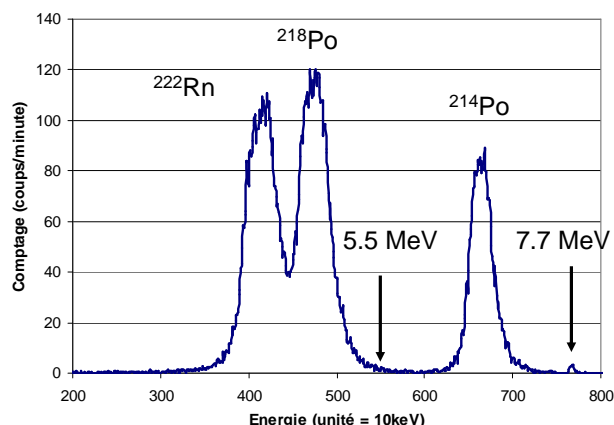


Figure 4.36 : Spectre alpha obtenu sous vide, à 77K, en présence de glace. Le décalage des pics permet de déterminer l'épaisseur de celle-ci et sa densité. Le pic de  $^{214}\text{Po}$  n'est pas encore à l'équilibre avec celui du  $^{222}\text{Rn}$ . La flèche à 5,5 MeV indique la région d'intérêt où est effectué le comptage du radon qui a diffusé au travers de la glace. Le pic à 7,7 MeV correspond au  $^{214}\text{Po}$  qui s'est déposé sur le détecteur pendant le transfert du radon sur le piège froid.

Le protocole de mesure a donc été le suivant :

- mise sous vide de la chambre de détection ;
- piégeage et mesure du radon à 77K ;
- ouverture de la vanne reliée à la pipette qui contient une goutte d'eau pure préalablement dégazée sous vide, et suivi du décalage des pics alphas jusqu'à l'énergie souhaitée (c.à.d. à l'épaisseur de glace désirée, typiquement quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) ; fermeture de la vanne ;
- remontée en température jusqu'à la température  $T_1$  souhaitée (rampe de température  $\approx +10\text{K}/\text{minute}$ )
- lancement de l'acquisition : intégration du signal radon à 5,49 MeV (radon ayant diffusé dans la chambre de mesure) par intervalle de 1 minute.

#### 4.2.3.2.2. Nature du film de glace

En-deçà d'une certaine température (typiquement de 110 à 130K), la glace formée par condensation de vapeur sur une surface froide est une glace amorphe dénommée ASW, pour *amorphous solid water* (cf. Figure 4.30). En effet, à ces températures, et pour des temps de dépôt suffisamment rapides, les molécules d'eau qui arrivent en contact avec la paroi froide n'ont pas suffisamment d'énergie thermique et de temps pour se restructurer les unes par rapport aux autres avant d'être recouvertes. Il n'y a donc pas cristallisation : les atomes d'oxygène sont désordonnés. Pour une température suffisamment basse, elles restent figées dans la position d'impact et, en fonction de l'angle d'incidence de dépôt, il peut y avoir développement de protubérances et de cavités qui se figent sur place et qui conduisent à la formation d'une glace amorphe présentant une large porosité (PASW, pour *porous amorphous solid water*), qui peut être mesurée par exemple par adsorption d'azote. Mais pour des températures de dépôt de 80 à 120K sur différents substrats, Donev (2003) cite des travaux qui suggèrent que la glace n'est pas poreuse. Ce point mériterait cependant vérification expérimentale dans notre cas.

Lorsque l'on réchauffe la glace, celle-ci commence à cristalliser à partir de 130K pour donner naissance à de la glace Ic (à structure cubique), puis Ih vers 200K. La cristallisation se développe à partir d'inhomogénéités locales créées lors du dépôt qui agissent comme des noyaux de cristallisation, qui grossissent par diffusion de surface des molécules d'eau puis se développent par croissance dendritique (Donev, 2003). La tendance qu'ont les molécules d'eau à se regrouper en *clusters* plutôt que de rester à la surface de la glace amorphe s'explique par le fait que la nature cristalline des *clusters* est associée à un niveau d'énergie plus faible. Le nombre des noyaux de cristallisation dépend de la température et de la vitesse de dépôt (c'est-à-dire du temps dont disposent les molécules pour s'organiser ou se regrouper autour d'une irrégularité avant de se figer), diminuant avec la température. La température de cristallisation dépend de l'état de surface

et de la cristallographie du substrat, ainsi que de la présence ou non d'irradiation, qui peuvent maintenir le caractère amorphe de la glace jusqu'à des températures plus élevées (Donev, 2003).

#### 4.2.3.2.3. Résultats

Les expériences préliminaires ont été effectuées à 130K et 135K, c'est-à-dire dans une gamme de températures où la glace amorphe commence à cristalliser. A des températures plus élevées, la cristallisation s'effectue très rapidement ( $\sim 1s$  vers  $T \approx 145K$ ) et s'accompagne d'un relargage complet et brutal des gaz incorporés à la glace (Hobbs, 1974; Kay *et al.*, 1989). Le dispositif utilisé est donc pour le moment seulement adapté à la mesure du coefficient de diffusion à des températures inférieures à cette température critique de « *molecular volcano* » (Kay *et al.*, 1989). Deux exemples de courbes d'accumulation du radon dans la chambre de mesure sont présentés sur les figure 4.37 et figure 4.38.

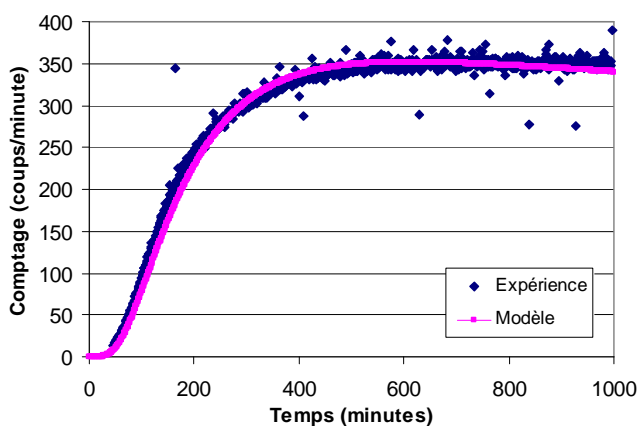


Figure 4.37 : Courbe d'accumulation du radon dans la chambre de mesure (Essai 2) : comparaison entre expérience et modèle.

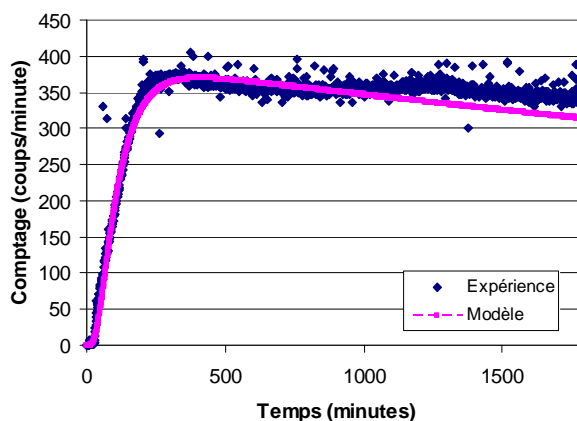


Figure 4.38 : Résultat Essai 4. L'écart au modèle à partir de  $t=1200$  minutes s'explique peut-être par la présence d'un deuxième "canal" de diffusion.

On ne peut pas exclure que la dynamique observée corresponde en partie à la dynamique de cristallisation de la glace. En effet, lors de la cristallisation, les molécules d'eau à la surface de la glace amorphe se regroupent en *clusters* (de glace Ic) par diffusion de surface, créant des creux dans la surface (Figure 4.39), puis ces *clusters* de forme hémisphérique se développent en réseau dendritique. Ces creux qui se développent dans la glace amorphe peuvent favoriser la diffusion du radon. Cependant, plusieurs facteurs suggèrent que cette dynamique de cristallisation est lente, et donc que l'épaisseur de la glace amorphe est relativement constante lors de l'expérience : d'une part, comme la température de condensation de l'eau est basse (77 K), le nombre de noyaux de cristallisation autour desquels les molécules s'agrègent pour former des *clusters* doit être faible, ce qui retarde la cristallisation ; d'autre part, la forme des pics alphas ne permet pas de déceler d'inhomogénéités ni de zones dénudées dans la glace. On observe même une épaisseur accrue de glace (voir ci-dessous) ; le taux de comptage mesuré lorsque le palier de diffusion est atteint est



faible par rapport à l'activité totale déposée, ce qui indique que le film de glace constitue une barrière efficace à la mobilité du radon. Enfin, les rayons alphas émis par le radon retardent peut-être efficacement la transition entre glace amorphe et glace cubique. Pour lever cette ambiguïté, il serait nécessaire de refaire des expériences à des températures plus basses, mais néanmoins suffisamment élevées pour que du radon soit disponible pour diffuser (par exemple à 120 ou 125K).

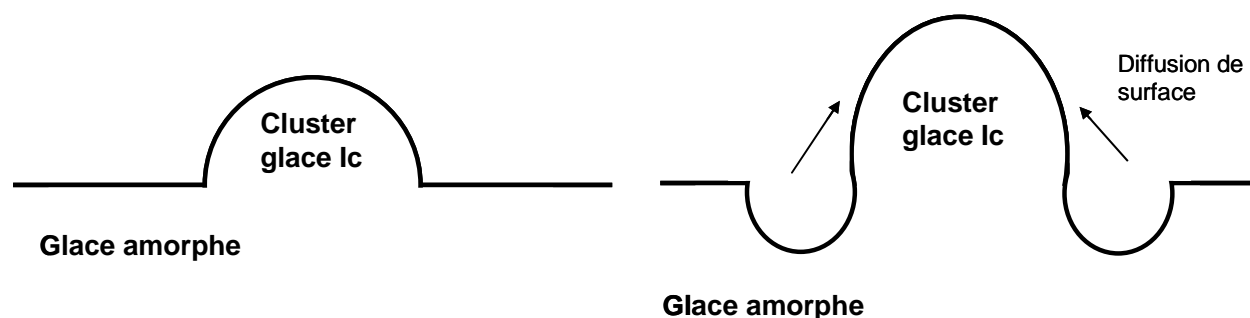


Figure 4.39 : Transformation de la glace amorphe en glace Ic à partir d'irrégularités ponctuelles qui agissent comme noyaux de cristallisation : croissance des *clusters* par diffusion de surface, puis par croissance dendritique horizontale, non représentée (d'après Donev, 2003).

Pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion  $D$ , nous avons résolu numériquement, par un schéma implicite, l'équation de diffusion ci-dessous, et ajusté la valeur du coefficient de diffusion de façon à reproduire au mieux la dynamique d'accumulation dans la chambre de comptage :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \lambda C(x,t) \quad (4.35)$$

avec pour conditions limites :

$$\begin{cases} \frac{\partial C(0,t)}{\partial t} = \frac{D}{h_1} \frac{\partial C(0,t)}{\partial x} - \lambda C(0,t) \\ \frac{\partial C(h,t)}{\partial t} = -\frac{D}{h_2} \frac{\partial C(h,t)}{\partial x} - \lambda C(h,t) \end{cases} \quad (4.36)$$

et pour conditions initiales :

$$\begin{cases} C(0,0) = S \\ C(x,0) = 0, \quad x > 0 \end{cases} \quad (4.37)$$

où  $h$  est l'épaisseur de la glace ( $\approx 30 \mu\text{m}$ ),  $h_1$  et  $h_2$  deux constantes homogènes à des longueurs, et  $S$  la source déposée sur le piège froid.

Comme évoqué ci-dessus, plutôt qu'une diminution de l'épaisseur du film de glace, on observe un épaissement de celui-ci, qui se manifeste par une dérive des pics alpha vers les basses énergies au cours de l'expérience. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette dérive. La vapeur d'eau se condense sur une surface circulaire délimitée par l'isotherme  $0^\circ\text{C}$  ( $\varnothing \approx 1,7 \text{ cm}$ ), qui est plus grande

que la surface de dépôt du radon ( $\varnothing \approx 0,7$  cm lorsque  $T_1(\text{dépôt}) = 77\text{K}$ ). Il existe donc un gradient thermique radial au sein du disque de glace. Ce gradient de température conduit à une restructuration de la glace, les molécules déposées en périphérie pouvant migrer par diffusion de surface vers les zones centrales plus froides, et ce d'autant plus efficacement que la température est élevée. A 77K, le pic alpha provenant du radon sous la glace se décale peu au cours du temps, ce qui suggère que le mécanisme de diffusion de surface de la glace est trop lent à cette température pour recouvrir la partie centrale du disque de glace. Cependant, lorsque le point froid est réchauffé, on peut avoir conjugaison de deux effets : d'une part, l'augmentation de  $T_1$  modifie le gradient thermique de la surface et l'isotherme  $0^\circ\text{C}$  se retrouve à un rayon plus réduit. L'eau sublimée pendant ce décalage de l'isotherme condense probablement au niveau des régions les plus froides, c'est-à-dire au centre du disque (ce phénomène est vraisemblablement limité si l'on continue de pomper l'atmosphère de la chambre de détection pendant la montée en température). D'autre part, comme la température centrale est plus élevée, la diffusion de surface vers les régions centrales devient plus efficace. Cependant, à 135K, la glace qui s'accumule au centre du disque a probablement une structure cristalline cubique non homogène et non compacte, de sorte que le radon, après avoir traversé la couche de glace amorphe, diffuse probablement rapidement au travers de la couche de glace  $I_c$  qui lui est superposée (diffusion entre les cristaux plutôt qu'au travers de ceux-ci) (Figure 4.40). Ceci est suggéré par le fait que le temps caractéristique de diffusion du radon ne dépend pas du décalage des pics constaté après la remontée en température (on observe des dynamiques de diffusion assez semblables pour des décalages de pics très différents). L'épaisseur de glace  $h$  prise comme référence est donc l'épaisseur de glace mesurée à 77K. Si la transformation de la glace amorphe est plus rapide que la dynamique de diffusion, alors la diffusion observée est celle du radon au travers d'une glace cubique non homogène (diffusion à la frontière des cristaux). L'évolution proposée sur la figure 4.40, et notamment la structure de la couche de glace superposée, serait à étudier plus en détail et reste pour le moment hypothétique.

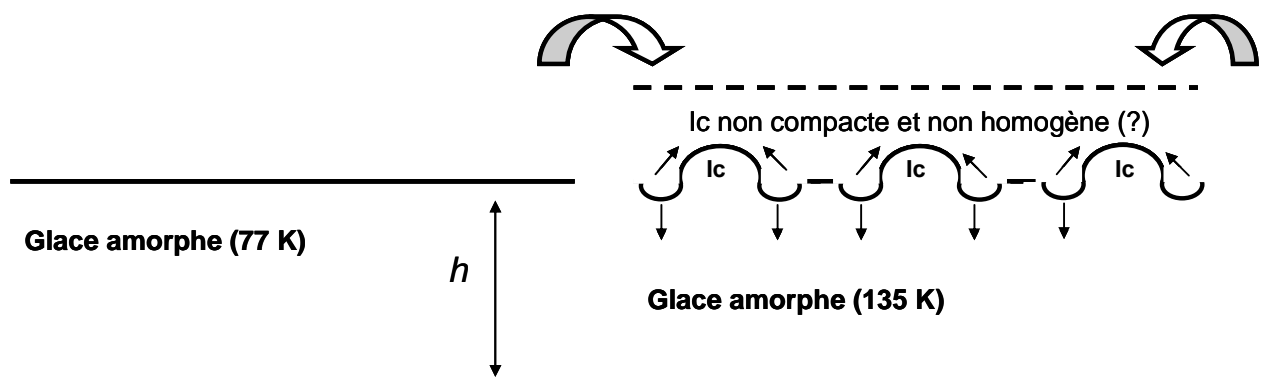


Figure 4.40 : Evolution schématique du film de glace de 77K à 135K : à la transformation de surface présentée sur la figure 4.39 s'ajoute le dépôt de vapeur d'eau provenant de la périphérie du disque de glace et le transport latéral des molécules d'eau par diffusion de surface depuis les régions plus chaudes.

L'écart à la courbe théorique observé sur la figure 4.38 vers  $t = 1200$  minutes s'explique peut-être par la présence d'un deuxième "canal" de diffusion, dont la dynamique, plus lente, se superpose à la première. Pour s'assurer que le radon ne diffusait pas le long de l'interface glace métal, nous avons reproduit l'expérience en faisant condenser une sous-couche de glace sur le piège froid avant de déposer le radon (Essai 4). La valeur du coefficient de diffusion obtenue lors de cet essai est la plus élevée, ce qui suggère que la diffusion n'est pas accélérée lorsque le radon est directement déposé sur l'extrémité de la tige en nickel. Les coefficients de diffusion obtenus sont reportés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Résultats de l'expérience de diffusion du radon dans la glace.

|         | Température | Épaisseur glace ( $\mu\text{m}$ ) (*) | Coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) |
|---------|-------------|---------------------------------------|---|
| Essai 1 | 130 K       | 14,2                                  | $5,5 \times 10^{-16}$                                   |
| Essai 2 | 135 K       | 16,8                                  | $3,8 \times 10^{-15}$                                   |
| Essai 3 | 135 K       | 8,4                                   | $7,0 \times 10^{-16}$                                   |
| Essai 4 | 135 K       | 17,8                                  | $7,5 \times 10^{-15}$                                   |

(\*) L'épaisseur indiquée correspond à l'épaisseur de glace mesurée à 77K, avant chauffage du point froid. Après chauffage, l'épaisseur de la glace augmente au cours du temps mais le radon diffuse probablement assez rapidement au travers de la couche superposée nouvellement formée.

#### 4.2.3.3. Conclusion

Les mesures de diffusion de gaz dans la glace sont rares car difficiles à mettre en œuvre. Ceci se remarque à la grande disparité existant entre valeurs expérimentales, résultats théoriques, et valeurs expérimentales entre elles. Le dispositif de mesure développé par Satoh *et al.* (1994, 1996), basé sur des mesures différentielles de pression, n'est adapté qu'à des coefficients de diffusion supérieurs ou égaux à  $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , et n'est pas utilisable pour l'étude de gaz en traces. L'étude bibliographique réalisée montre donc un réel besoin d'obtenir davantage de données expérimentales pour valider les résultats théoriques, et ce sur une large plage de températures. Outre la problématique qui nous intéresse directement, les applications sont nombreuses en géophysique, en paléoclimatologie et en astronomie par exemple. A ce titre, l'étude de la diffusion du radon est intéressante. D'une part, c'est le plus "volumineux" des gaz rares, et sa mesure permettrait donc d'encadrer les valeurs des coefficients de diffusion de la série homologue des gaz rares, et en particulier de confirmer si, à partir d'une certaine taille critique, ceux-ci diffusent par le mécanisme de *bond-breaking* mis en évidence théoriquement pour d'autres grosses molécules au travers de la glace Ih, ou si, au contraire, ils restent piégés dans la glace, comme certaines mesures de fractionnement du krypton et du xenon effectuées sur des carottes polaires peuvent le laisser penser (Severinghaus et Battle, 2006)<sup>6</sup>. D'autre part, nous avons montré que son caractère radioactif était un avantage métrologique important, qui induit une bonne sensibilité de la mesure

<sup>6</sup> Dans ce dernier cas, le transfert des gaz hors des bulles d'air piégées dans la glace fait cependant intervenir, non seulement le coefficient de diffusion, mais aussi la solubilité des gaz dans la glace (le coefficient de perméation étant le produit des deux). Si le radon est implanté dans la structure cristalline de la glace avec son énergie de recul, le transfert dépend seulement de son coefficient de diffusion.

et qui permet de caractériser et de contrôler l'épaisseur et la densité de la glace traversée, à des épaisseurs de quelques dizaines de microns seulement pour lesquelles le temps caractéristique de diffusion n'est pas très contraignant.

Nous avons réalisé l'étude préliminaire d'un dispositif de mesure du coefficient de diffusion du radon dans la glace<sup>7</sup>. Malgré les avantages métrologiques du radon et la parfaite connaissance de la géométrie de détection du système retenu, utilisé par ailleurs comme étalon primaire de radon, d'autres difficultés se sont présentées : la température du point froid nécessaire à piéger tout le radon injecté limite pour l'instant l'étude de la diffusion à des températures inférieures ou proches de la température de cristallisation de la glace amorphe. Or, les mécanismes de diffusion dans la glace amorphe sont certainement différents de ceux ayant lieu dans la glace de type Ih. D'autre part, on observe un épaissement du film de glace au cours de la mesure, causé par le réchauffement du point froid à la température d'étude souhaitée. L'incertitude sur l'épaisseur  $h$  qui en résulte est probablement la principale raison de la dispersion des mesures obtenue (voir Tableau 4.5), qui par ailleurs est faible au vu de la faible valeur des coefficients de diffusion mesurés. Nous pouvons cependant suggérer quelques pistes à approfondir et quelques voies d'amélioration :

- à 135K, la dynamique de cristallisation est probablement plus lente que celle de la diffusion mais, pour s'en assurer, il faudrait reproduire les mêmes mesures à 120 ou 125K, afin d'être sûr de la nature de la glace étudiée ;
- l'étude de la diffusion dans de la glace Ih nécessite que la vapeur d'eau soit déposée à des températures supérieures à 150K ; à ces températures, une fraction importante du radon n'est pas adsorbée sur le point froid, mais il est probable que l'eau, en se déposant, piège avec elle une bonne partie du radon non condensé. L'étude des pics alpha au moment du dépôt et l'étude de leur évolution permettraient de modéliser la dynamique de diffusion. Il n'est cependant pas sûr que le radon soit incorporé dans le réseau cristallin : la diffusion mesurée correspondrait alors à la diffusion du radon dans l'assemblage de cristaux formé ;
- l'idéal serait, non pas de piéger du radon sur le point froid, mais plutôt d'y déposer du radium, de sorte que la température de dépôt de la vapeur d'eau, et donc la nature de la glace étudiée, soit quelconque ; l'épaisseur de glace serait déterminée par les particules alpha émises par le radium et le radon serait alors implanté dans la glace par son énergie de recul, évitant ainsi son exclusion du réseau cristallin. Cette méthode reviendrait finalement à mesurer un facteur d'émanation et simulerait directement la diffusion du radon dans un film de glace après son éjection d'une particule solide. L'inconvénient d'une telle méthode réside dans la diminution importante du taux de comptage : au bout d'un mois, l'activité de radon ne serait égale qu'à celle du radium déposé.

---

<sup>7</sup> Nous avons appelé "coefficient de diffusion" du radon la constante intervenant dans le coefficient de transfert du radon, mais nous ne savons pas vraiment si ce coefficient fait également intervenir la solubilité du radon dans la glace, étant donné que la vapeur d'eau, dans notre expérience, vient directement se condenser sur le radon adsorbé. Les résultats numériques obtenus, par comparaison avec d'autres gaz, laissent penser que non, mais ce point mériterait une étude plus approfondie. A nouveau, une expérience avec implantation du radon nous semble plus à même d'élucider et de contourner ce problème.

Pour revenir au problème de départ, à savoir l'effet de la présence de glace dans le sol sur le facteur d'émanation, les valeurs trouvées dans la littérature pour d'autres grosses molécules et les valeurs expérimentales obtenues dans la glace amorphe, mais à des températures bien plus basses, suggèrent que la valeur  $D \approx 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  vers 200 K constitue une limite basse avec une confortable marge de sécurité. Dans ce cas, le radon peut facilement diffuser à travers quelques microns de glace avant de rejoindre l'air des pores, et l'impact sur le facteur d'émanation est minime tant que le film de glace n'est pas plus épais que quelques dizaines de microns.

### 4.3. Détermination du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion dans un milieu poreux en régime transitoire est donné par la relation de Bosanquet explicitée dans le chapitre 3 et que nous rappelons ici :

$$D_b = f(S_w) \frac{\varepsilon}{\tau} \left( \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (4.38)$$

La figure 4.41 représente la dépendance du coefficient de diffusion en fonction du libre parcours moyen des molécules, qui est inversement proportionnel à la pression, pour  $S_w = 0$  ( $f(S_w) = 1$ ).

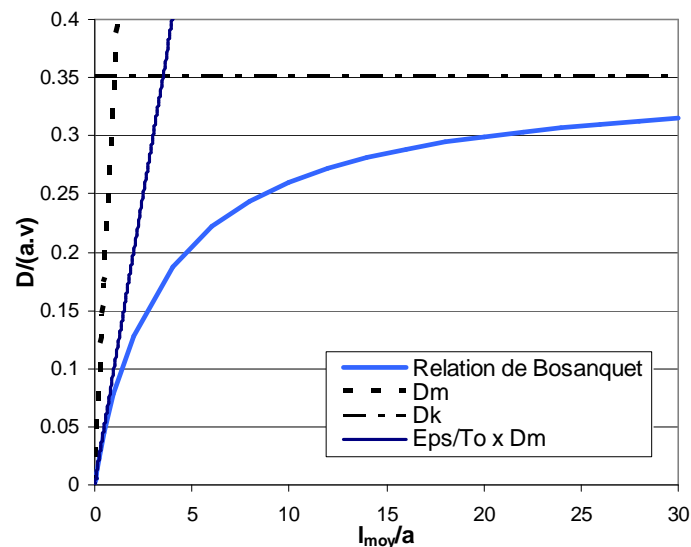


Figure 4.41 : Relation entre coefficient de diffusion et libre parcours moyen dans un milieu poreux en régime transitoire (courbe bleu clair), obtenue pour un assemblage de sphères bidispersées (rapport 5/2). Nous avons également représenté la dépendance du coefficient de diffusion moléculaire ( $D_m = D_{12}$ ) et du coefficient de diffusion dans un milieu poreux en régime moléculaire (pente =  $\varepsilon/\tau \times 1/3$ , car  $D_m = l_{\text{moy}} \times v/3$ ). En régime de Knudsen ( $l_{\text{moy}}/a \gg 1$ ), le coefficient de diffusion ( $= D_k$ ) devient indépendant de la pression. Le paramètre  $a$  est une dimension caractéristique du milieu poreux (voir plus bas) et  $v$  est la vitesse thermique.  $D/av$  et  $l_{\text{moy}}/a$  sont adimensionnels.

Il nous faut donc déterminer les quatre paramètres dont il dépend : le coefficient de diffusion de Knudsen, obtenu pour un libre parcours moyen très supérieur à la taille caractéristique des pores, par exemple sous vide ou dans des nanopores (argiles), le coefficient de diffusion moléculaire du radon dans du CO<sub>2</sub>, le facteur de porosité-tortuosité qui, s'il possède une interprétation géométrique claire dans des configurations simples de pores, peut être défini plus généralement comme le rapport entre le coefficient de diffusion macroscopique  $\bar{D}$  du gaz dans le milieu poreux en régime moléculaire et le coefficient de diffusion moléculaire (limite de la relation (4.38) pour un nombre de Knudsen  $K_n \rightarrow 0$ ), et pour  $S_w = 0$  :

$$\frac{\varepsilon}{\tau} = \frac{D_b(K_n \ll 1)}{D_{12}} = \frac{\bar{D}}{D_{12}} \quad (4.39)$$

Enfin, il nous faut déterminer la dépendance du coefficient de diffusion en fonction du niveau de saturation  $S_w$ , c.à.d.  $f(S_w)$ , que nous modélisons par un simple "facteur d'enveloppe".

Le facteur  $\varepsilon/\tau$  est un facteur purement géométrique, qui ne dépend que de la topologie de l'espace des pores, et non pas du mécanisme de diffusion. Il ne dépend donc pas du nombre de Knudsen : le facteur de tortuosité est le même en régime de diffusion moléculaire et en régime de diffusion de Knudsen, pour peu que le coefficient de diffusion de Knudsen soit convenablement défini (Zalc *et al.*, 2004). Nous l'avons donc mis en facteur commun et déterminé en nous plaçant en régime de diffusion moléculaire. Parfois, les modèles préfèrent ne se référer qu'à la porosité du milieu, et le coefficient de diffusion est dans ce cas décrit par la loi d'Archie (1942) :

$$D_b \propto \varepsilon^m \quad (4.40)$$

avec  $m$  variant généralement de 1,3 à 2,5 (Thovert *et al.*, 1990).

Avant de revenir sur l'obtention de chacun des paramètres du coefficient de diffusion, nous présentons les modèles de milieux poreux utilisés. Précisons que le travail effectué ici en collaboration avec Pierre Michel Adler, de l'UMR Sisyphe, ne porte que sur l'application à la diffusion du radon de modèles et de codes déjà existants. Ces derniers ont aussi permis d'apporter une explication possible à la dépendance du coefficient d'adsorption en fonction du niveau de saturation, observée expérimentalement (voir §4.4.). Une extension aux basses pressions a été apportée pendant la thèse en implémentant un code de marche aléatoire prenant en compte les collisions avec les molécules gazeuses et les parois.

### 4.3.1. Modèles de milieux poreux

Trois types de milieux poreux ont été utilisés dans cette étude, regroupés en deux catégories : des milieux non consolidés (arrangements aléatoires de sphères disjointes de différentes tailles) et des milieux consolidés (phase solide continue), unimodaux et bimodaux. Le choix de l'un ou l'autre des modèles dépend des processus géologiques qui ont conduit à la formation du sol ou des roches (roche mère ou roche sédimentaire), et en particulier du niveau d'accrétion des particules élémentaires. Si les particules sont effectivement élémentaires et que leur niveau d'accrétion est faible, les milieux non consolidés sont adéquats. Si les particules sont cimentées mais ne possèdent pas de microporosité interne, ce qui est typiquement le cas des grès de Fontainebleau (Adler *et al.*, 1990), ou bien qu'elles se sont soudées entre elles par frittage, un milieu consolidé unimodal (avec un seul type de pores) est approprié. Enfin, si le milieu est consolidé et possède en plus une microporosité, comme les carbonates (Moctezuma-Berthier *et al.*, 2004), le choix d'un milieu consolidé à double porosité (bimodal) est judicieux. Les milieux consolidés sont moins meubles que les milieux non consolidés, ce qui conduit généralement à des porosités plus faibles.

Les assemblages aléatoires de sphères sont obtenus par le dépôt successif des grains dans un champ "gravitationnel". Les particules sont initialement placées à une position aléatoire au-dessus de l'assemblage déjà formé (assemblage cubique, ou maille, avec des conditions limites périodiques pour éviter les problèmes d'inhomogénéité le long des parois du domaine) et sont laissées libres de tomber jusqu'à ce qu'elles atteignent un minimum local de leur énergie potentielle. Lors d'un contact avec une ou plusieurs particules déjà en place, une particule peut abaisser le niveau de son barycentre, soit par des translations le long des parois, soit par des rotations. Un paramètre ajustable favorise le type de déplacements (translation ou rotation) lorsque les deux degrés de liberté existent. Chaque déplacement élémentaire est indépendant des incréments précédents. L'assemblage cubique (ou maille) est ensuite discrétisé en  $(Nc)^3 = (64)^3$  cubes élémentaires de taille  $a$  (la fonction de phase, définie ci-dessous, est prise égale à 1 si le centre d'un cube appartient à l'espace des pores, égale à 0 sinon). La méthode est décrite en détail par Coelho *et al.* (1997). Elle s'applique aussi à des grains de forme cylindrique, parallélépipédique ou ellipsoïdale. Hormis pour des ellipsoïdes aplatis, Coelho *et al.* (1997) trouvent que de tels milieux granulaires aléatoires possèdent des propriétés de transport très similaires, qui ne dépendent que de la porosité du milieu et d'une taille de grains sphériques équivalente. Nous nous limiterons donc à l'étude d'assemblages de sphères, monodispersées ou bidispersées (dans un rapport 5/1 ou 5/2).

Lorsque le milieu n'appartient à aucune classe de formes bien définie, les particules ayant perdu leur identité propre (deux exemples ont été cités ci-dessus), il est préférable de faire appel à des méthodes de reconstruction qui sont basées sur des propriétés statistiques générales de l'espace poral (Sallès *et al.*, 1993). Bien qu'aléatoires, de telles structures poreuses possèdent en effet un certain "ordre", certaines caractéristiques propres qui peuvent être reproduites à l'aide de variables purement aléatoires. La méthode proposée par Adler *et al.* (1990), dans la continuité des travaux

de Quiblier (1984), s'intéresse à deux propriétés de l'espace poral : sa porosité et sa fonction d'autocorrélation. Nous rappelons brièvement le principe de reconstruction développé par Adler *et al.* (1990), et utilisé depuis pour de très nombreuses applications (par exemple, pour la caractérisation des réservoirs pétrolifères). Le milieu est représenté par sa fonction de phase  $Z(\mathbf{x})$  définie par :

$$Z(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1, & \text{si } \mathbf{x} \text{ appartient à l'espace poral} \\ 0, & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.41)$$

où  $\mathbf{x}$  représente la position du point considéré par rapport à une origine arbitraire. En pratique, l'espace, comme précédemment, est décomposé en mailles de  $N_c$  cubes élémentaires de taille  $a$  aux parois desquelles s'appliquent des conditions de périodicité de façon à obtenir un milieu homogène infini. La fonction  $Z$  est donc une application de  $\mathbf{x} \in [1, N_c]^3$  dans  $[0, 1]$ . La porosité et la fonction de corrélation du milieu sont définies par les moyennes statistiques suivantes :

$$\begin{cases} \varepsilon = \overline{Z(\mathbf{x})} \\ R_Z(\mathbf{u}) = \frac{\overline{[Z(\mathbf{x}) - \varepsilon][Z(\mathbf{x} + \mathbf{u}) - \varepsilon]}}{\varepsilon - \varepsilon^2} \end{cases} \quad (4.42)$$

où  $\varepsilon$  est la porosité et  $\mathbf{u}$  un vecteur translation. Pour un milieu isotrope,  $R_Z(\mathbf{u})$  ne dépend que de la norme  $u$  de  $\mathbf{u}$ . Cette fonction de corrélation est une mesure de la probabilité de trouver deux extrémités d'un segment  $\mathbf{u}$  dans la même phase, solide ou vide. Elle caractérise donc le fait que les pores ont, de manière statistique, une certaine dimension ( $\sim l_p$ ) : à l'échelle des pores (faible valeur de  $u/l_p$ ), elle est non nulle, mais elle devient négligeable lorsque  $u/l_p$  est grand si le milieu est réellement homogène ( $l_p$  est la longueur de corrélation, définie comme étant la longueur au-delà de laquelle la corrélation devient négligeable; voir plus bas pour une définition analytique). En d'autres termes, les cubes élémentaires "vides" obtenus aléatoirement sont "regroupés" dans des pores grâce à la fonction de corrélation. Si le milieu est effectivement homogène, les moyennes statistiques peuvent être remplacées par des moyennes volumiques, et si le milieu est isotrope, les moyennes volumiques peuvent être remplacées par des moyennes surfaciques. Aussi,  $\varepsilon$  et  $R_Z(\mathbf{u})$  peuvent être obtenues expérimentalement à l'aide de clichés photographiques de sections 2D du matériau à étudier selon le procédé décrit par Adler *et al.* (1990).

Le problème qui se pose est le suivant : comment reconstruire une fonction de phase  $Z(\mathbf{x})$  aléatoire et discrète vérifiant les deux propriétés (4.42) à partir d'une variable aléatoire gaussienne  $X(\mathbf{x})$ , résultant d'un tirage de  $(N_c)^3$  nombres réels aléatoires indépendants (obtenus par un générateur de nombres aléatoires à partir d'une loi gaussienne centrée d'écart type 1) ? Cette opération passe par deux transformations : la première est effectuée à l'aide d'un filtre linéaire qui transforme  $X(\mathbf{x})$ , dont les éléments sont non corrélés, en  $Y(\mathbf{x})$ , variable aléatoire gaussienne et centrée (si  $a \times N_c > 2 \times l_p$ ), et dont les éléments ne sont plus statistiquement indépendants : ils sont caractérisés par une



fonction de corrélation  $R_Y(u)$ , qui dépend des coefficients du filtre linéaire  $H$  tel que  $Y = H(X)$ . Le champ aléatoire  $Y(\mathbf{x})$  ne convient pas encore, car il prend des valeurs réelles, alors que  $Z(\mathbf{x})$  prend des valeurs dans  $[0,1]$ . Le champ  $Z(\mathbf{x})$  est obtenu à partir de  $Y(\mathbf{x})$  à l'aide d'un filtre non-linéaire (qui joue l'effet d'un seuil) tel que :

$$\begin{cases} z=1, & \text{si } P(y) \leq \varepsilon \\ z=0, & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.43)$$

où  $y$  et  $z$  sont les valeurs prises, respectivement, par  $Y(i,j,k)$  et  $Z(i,j,k)$  et où  $P$  est la fonction de répartition de la distribution normale centrée  $Y(\mathbf{x})$  :

$$P(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^y e^{-y^2/2} dy \quad (4.44)$$

On obtient ainsi une variable aléatoire  $Z(\mathbf{x})$  qui prend ses valeurs dans  $[0,1]$  et qui vérifie la première condition  $\overline{Z(\mathbf{x})} = \varepsilon$ . La deuxième condition sur  $Z$  permet de déterminer à rebours la forme de  $H$  connaissant la fonction de la corrélation finale  $R_Z(u)$ . Deux procédures d'inversion sont pour cela nécessaires : l'une pour déduire  $R_Y(u)$  à partir de la fonction  $R_Z(u)$  déterminée expérimentalement, l'autre pour déduire les coefficients du premier filtre  $H$  connaissant  $R_Y(u)$ . En pratique, la première inversion n'est pas forcément nécessaire, car on peut prescrire une forme *a priori* de la fonction  $R_Y(u)$ , à moins de vouloir étudier un matériau bien précis pour lequel on dispose d'échantillons ( $R_Y(u)$  doit juste remplir quelques conditions propres aux fonctions de corrélation). Les données expérimentales, une fois inversées, montrent que la fonction suivante est généralement une bonne approximation (Adler *et al.*, 1990):

$$R_Y(\mathbf{u}) = \exp\left(-\frac{\pi u}{l_p}\right)^2 \quad (4.45)$$

L'échelle  $l_p$  peut être fixée arbitrairement, ou obtenue expérimentalement en intégrant la fonction de corrélation réelle  $R_Z(u)$  (e.g., Bekri *et al.*, 2003) :

$$l_p = \int_0^{\infty} R_Z(u) du \quad (4.46)$$

Nous renvoyons le lecteur à l'article de Adler *et al.* (1990) pour la description de la méthode d'inversion permettant de déduire  $H$  connaissant  $R_Y(u)$ . Pour résumer, nous voyons que si l'on fixe une longueur de corrélation  $l_p$  et une fonction de corrélation  $R_Y(u)$  réaliste qui lui est associée, on peut déterminer le premier filtre  $H$  et, dès lors, obtenir  $Y$ , puis  $Z$ , le second filtre permettant d'imposer la porosité  $\varepsilon$  désirée.

La méthode qui vient d'être décrite permet d'obtenir un milieu poreux caractérisé par un couple  $(\varepsilon_p, l_p)$ , c'est-à-dire par un seul type de porosité (milieu reconstitué **unimodal**). On peut étendre cette méthode de manière à créer un milieu caractérisé par deux types de porosités  $(\varepsilon_p, l_p)$  et  $(\varepsilon_v, l_v)$

(Mourzenko *et al.*, 2001; Moctezuma-Berthier *et al.*, 2004), qui peuvent représenter, par exemple, une microporosité et une macroporosité (présence de vacuoles, ou *vugs* en anglais). On obtient ainsi un milieu dit **bimodal**. Les deux champs  $Z_p(\mathbf{x})$  et  $Z_v(\mathbf{x})$  sont indépendants l'un de l'autre. Le milieu est homogène sur des échelles de longueur supérieures à  $l_v$ . Etant donné la taille finie de la maille et du cube élémentaire, et la condition stipulée ci-dessus pour que  $Y(\mathbf{x})$  soit une variable gaussienne centrée,  $l_p$  et  $l_v$  vérifient :

$$a \leq l_p < l_v \leq a N_c / 2 \quad (4.47)$$

Si la porosité  $\varepsilon_v$  est faible, les vacuoles ne percolent pas, c.à.d. qu'elles ne sont pas directement connectées (elles peuvent l'être par la microporosité); si  $\varepsilon_v$  est suffisamment large, elles peuvent éventuellement percoler. On obtient ainsi deux nouvelles classes de milieux poreux bimodaux, dénommées NPV (pour *Non Percolating Vugs*) et PV (pour *Percolating Vugs*).

La figure 4.42 illustre quatre exemples de milieux poreux utilisés : un milieu non consolidé monodispersé, un milieu consolidé unimodal et deux milieux consolidés bimodaux (NPV et PV).

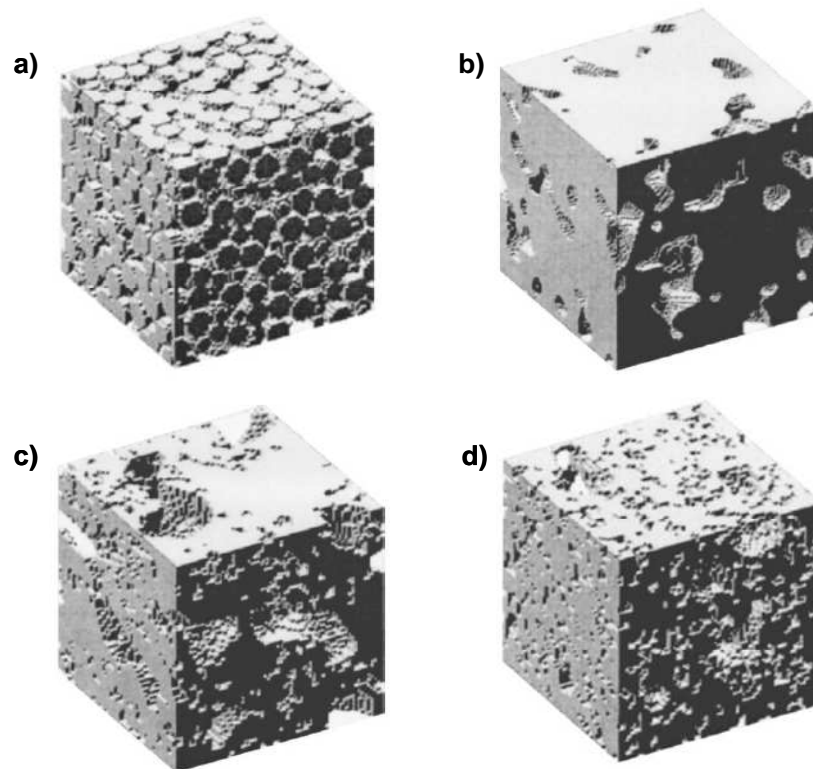


Figure 4.42 : Représentation des milieux poreux utilisés : a) milieu non consolidé (assemblage de sphères monodispersées,  $R=4a$ ); b) milieu consolidé unimodal ( $\varepsilon=0,2$ ); c) milieu consolidé bimodal percolant (PV); d) milieu consolidé bimodal non percolant (NPV) (Valfouskaya *et al.*, 2005).

Les milieux utilisés sont les mêmes que ceux utilisés par P. Adler et F. Perrier (2008, en cours de rédaction) pour l'étude de l'émanation de milieux poreux. Ils ont les propriétés suivantes :

- maille =  $64a \times 64a \times 64a$  ;
- assemblages de sphères : monodispersées (rayon  $5a$ ) et bidispersées (rayons  $5a/2a$  et  $5a/1a$ ), les sphères les plus petites étant dans une proportion en nombre de  $2/3$  ;
- milieux consolidés unimodaux :  $\varepsilon = 0,21$  ;  $0,34$  et  $0,45$  ; longueur de corrélation  $l_p = 24a$  ;
- milieux consolidés bimodaux :
  - NPV : ( $\varepsilon_p = 0,24$ ,  $l_p = 8a$ ) et ( $\varepsilon_v = 0,08$ ,  $l_v = 32a$ ), pour une porosité totale  $\varepsilon = 0,3$  ;
  - PV : ( $\varepsilon_p = 0,16$ ,  $l_p = 8a$ ) et ( $\varepsilon_v = 0,167$ ,  $l_v = 32a$ ), pour une porosité totale  $\varepsilon = 0,3$ .

Par construction, les milieux consolidés sont isotropes. Pour les arrangements aléatoires de sphères, bien que le processus de construction soit anisotrope, l'assemblage final est relativement isotrope (Coelho *et al.*, 1997), comme nous avons aussi pu le vérifier.

### 4.3.2. Distribution de la phase liquide dans les milieux poreux

La distribution des deux phases (air et eau) est obtenue à l'aide d'un algorithme ILB (*Immiscible Lattice Boltzmann*) qui est équivalent à la résolution des équations de Navier-Stokes incluant les conditions limites aux frontières fluide-fluide et fluide-solide (Ginzbourg et Adler, 1994, 1995; Bekri et Adler, 2002). Il prend en compte la tension de surface et la mouillabilité de la phase liquide. Dans la configuration initiale, chaque cube élémentaire "vide" est rempli d'eau avec une probabilité égale au niveau de saturation  $S_w$ . Les deux phases migrent ensuite pendant un certain temps sous l'action de la tension interfaciale et se stabilisent au moment où la courbure de l'interface air-liquide devient constante. Lorsque la configuration d'équilibre est atteinte, chaque cube élémentaire est caractérisé par un niveau de saturation compris entre 0 et 1. La présence de films d'eau au niveau de l'interface solide hydrophile est prise en compte même pour de faibles niveaux de saturation (Adler et Perrier, 2008, en préparation).

La phase liquide a été incorporée dans chacun des milieux poreux précédents, pour huit niveaux de saturation : 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60%, 80% et 100%.

### 4.3.3. Détermination du facteur de porosité-tortuosité, de l'influence du niveau de saturation et comparaison avec les données expérimentales

Pour déterminer le rapport  $\bar{D}/D_m$  en fonction du niveau de saturation  $S_w$  (c.à.d. le facteur  $f(S_w)\varepsilon/\tau$ ) en présence de glace, nous supposons que cette dernière occupe la même configuration dans l'espace des pores que l'eau liquide. L'étude de la configuration prise par de la glace dans un milieu poreux est un problème très complexe, peu étudié, et qui va bien au-delà de la présente étude. Notons cependant que notre approche a probablement une base physique plus

raffinée que ce qui est généralement utilisé dans les modèles de sol martien, que ce soit pour la modélisation du milieu poreux lui-même ou bien pour la modélisation de l'obstruction des pores. Généralement, un simple coefficient de diffusion constant est considéré ou, au mieux, le sol martien est modélisé par un réseau de pores cylindriques dont la section diminue quand la glace s'accumule (cette approche est similaire aux configurations dites bloquée ou non bloquée de Barillon *et al.* (2005) décrites au paragraphe § 4.2.1.2.4.). La présente étude constitue donc, à notre connaissance, l'étude la plus évoluée de la littérature "martienne" sur l'effet du niveau de saturation vis-à-vis de la diminution du coefficient de diffusion et sur la détermination du coefficient de diffusion en régime transitoire, hormis toutefois l'étude expérimentale effectuée par Hudson *et al.* (2007), pour des conditions  $S_w \approx 0$ .

#### 4.3.3.1. Comparaison entre modèle et expériences en présence d'eau liquide

Avant de "transformer" l'eau liquide en glace, en remplaçant simplement les cubes élémentaires "fluides" par des cubes élémentaires "solides", comparons la fonction  $f(S_w)$  prédite par la modélisation à celle obtenue expérimentalement pour de l'eau liquide.

Pour cela, commençons par décrire comment  $\bar{D}$  est déterminé dans la simulation. La matrice solide étant définie, les propriétés macroscopiques de transport (diffusion, perméabilité, dispersion) peuvent être obtenues de plusieurs manières. Pour déterminer le coefficient de diffusion macroscopique, une première méthode consiste à disséminer un grand nombre de particules dans le milieu et à déterminer leur dispersion au cours du temps. Cette marche aléatoire peut être implémentée y compris en présence de plusieurs phases, si les coefficients de partition sont connus (Bekri et Adler, 2002). Cependant, dans le cas qui nous intéresse, la différence des coefficients de diffusion du radon entre la phase air et la phase liquide (de quatre ordres de grandeur) est telle qu'il faudrait utiliser un incrément de distance extrêmement faible. Une autre méthode consiste à intégrer les champs définis à l'échelle locale, c.à.d. dans chacun des cubes élémentaires. Une fois le coefficient de diffusion défini localement, le coefficient de diffusion macroscopique  $\bar{D}$  est obtenu en résolvant l'équation de Laplace en régime stationnaire :

$$\nabla(D(\mathbf{x}) \cdot \nabla C) = 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \text{pores} \quad (4.48)$$

avec pour condition limite une condition de flux nul à la frontière solide-pore  $\Sigma$  ( $\mathbf{n}$  étant un vecteur normal à la surface) :

$$\mathbf{n} \cdot \nabla C = 0 \quad \text{sur } \Sigma \quad (4.49)$$

Un gradient de concentration macroscopique  $\overline{\nabla C}$  constant est imposé tour à tour suivant chaque axe (avec un flux nul au travers des quatre faces restantes). La méthode de résolution numérique

de ce problème de Neumann est détaillée dans Thovert *et al.* (1990). Elle permet de calculer le tenseur  $\bar{\mathbf{D}}$  qui relie le gradient  $\bar{\nabla} C$  à la densité de flux  $\bar{\mathbf{F}}$  (flux total/section de la maille):

$$\bar{\mathbf{F}} = -\bar{\mathbf{D}} \cdot \bar{\nabla} C \quad (4.50)$$

Lorsque le milieu est isotrope, le tenseur  $\bar{\mathbf{D}}$  est lui aussi isotrope :

$$\bar{\mathbf{D}} = \bar{D} \mathbf{I} \quad (4.51)$$

En pratique, lorsque cette condition est à peu près vérifiée, on prend pour  $\bar{D}$  la moyenne des termes diagonaux de  $\bar{\mathbf{D}}$ . Rappelons que le coefficient  $\bar{D}$  ainsi déterminé correspond au coefficient de diffusion "bulk"  $D_b$ , défini de manière cohérente avec la littérature sur le radon (voir chapitre 3).

La difficulté consiste alors à définir la valeur locale  $D(i,j,k)$  lorsque les deux phases cohabitent dans un même cube élémentaire. Plusieurs hypothèses peuvent être faites :

- on peut supposer que le radon diffuse en parallèle au travers des deux fluides, auquel cas (e.g., Van der Spoel, 1998, p.17) :

$$D_{i,j,k} = k_{Ost} S_{w,i,j,k} D_{eau} + (1 - S_{w,i,j,k}) D_{air} \quad (4.52)$$

où  $k_{Ost}$  est le coefficient de partition air/eau du radon, ou coefficient d'Ostwald (=0,25 à 20°C). Dans les deux cas extrêmes ( $S_w = 0$  et  $S_w = 1$ ), on trouve bien sûr :  $D(i,j,k) = D_{air}(\text{radon}) = 1,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D(i,j,k) = k_{Ost} \times D_{eau}(\text{radon}) = 0,25 \times 1,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;

- on pourrait retenir la formulation en "série" du coefficient de diffusion (le radon diffusant dans l'une des phases, puis dans l'autre) mais, vu la grande différence entre  $D_{air}$  et  $D_{eau}$ , la diffusion deviendrait très faible dans un cube élémentaire dès que celui-ci contient une faible valeur de  $S_w$ , ce qui n'est pas réaliste ; nous préférons donc l'approche suivante, équivalente dans son principe ;
- on peut appliquer une règle de majorité, ou fixer un seuil  $S_{w,c}$  : si  $S_w > S_{w,c}$  (= 0,5 dans le cas d'une simple règle de majorité), le cube élémentaire est entièrement rempli d'eau ( $S_w = 1$ ), sinon il est rempli d'air ( $S_w = 0$ ), et  $D$  prend respectivement les valeurs  $k_{Ost} \times D_{eau}$  et  $D_{air}$ .

Sur le plan expérimental, Rogers et Nielson (1991b) résument les travaux qui ont été entrepris sur la mesure de la diffusion des gaz en fonction du niveau de saturation. Les relations qu'ils rappellent sont des sortes de lois d'Archie modifiées, qui prennent à la fois en compte la porosité totale et la porosité remplie d'air, du type :

$$D = D_{air} \frac{(\varepsilon(1 - S_w))^a}{\varepsilon^b} \quad (4.53)$$

avec  $a$  et  $b$  deux constantes. Comme ils le soulignent, ces différentes relations ont une précision limitée lorsqu'appliquées au radon, car elles ne prennent pas en compte l'adsorption du radon ni sa

solubilité dans l'eau. Ils ont donc mesuré le coefficient de diffusion **effectif** du radon en fonction du niveau de saturation pour plus de 1000 échantillons de sol, et obtenu la corrélation suivante :

$$D_{eff} = \frac{D_b}{\beta} = D_{air} \varepsilon \exp(-6 S_w \varepsilon - 6 S_w^{14} \varepsilon) \quad (4.54)$$

D'où, en prenant en compte l'expression de  $\beta$  en présence d'eau liquide :

$$D_b = D_{air} [\varepsilon(1 - S_w + k_{Ost} S_w) + \rho_b k_{ads}] \varepsilon \exp(-6 S_w \varepsilon - 6 S_w^{14} \varepsilon) \quad (4.55)$$

Comme le reconnaissent les auteurs, la porosité  $\varepsilon$  présente en préfacteur dans l'expression (4.54) est en réalité une approximation assez pratique, quoiqu'imprécise, du coefficient de tortuosité ( $\varepsilon \sim 1/\tau$ ). Pour un niveau de saturation nul ( $S_w=0$ ) et sans adsorption, on doit en effet retrouver la relation entre  $D_{eff}$  et  $D_b$  donnée au chapitre 3 :

$$D_{eff} (S_w = 0, k_{ads} = 0) = \frac{D_b}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\varepsilon}{\tau} D_{air} \right) = \frac{D_{air}}{\tau} \quad (4.56)$$

l'expression de  $D_b$  étant ici celle obtenue en régime de diffusion moléculaire (c.à.d. à pression ambiante). Donc effectivement, si  $\varepsilon \sim 1/\tau$ , on obtient l'expression (4.54) avec  $S_w = 0$  :

$$D_{eff} (S_w = 0, k_{ads} = 0) \approx \varepsilon D_{air} \quad (4.57)$$

Dans la simulation, nous n'avons pas besoin de faire l'approximation  $\varepsilon \sim 1/\tau$ , puisque nous déterminons le rapport  $D_b / D_{air}$  à saturation nulle, c'est-à-dire le rapport  $\varepsilon/\tau$ , ce qui nous permet de déduire  $1/\tau$ . Comme la corrélation expérimentale (4.54) ne prend pas en compte l'effet de l'adsorption, qui peut être important à faible niveau de saturation, nous devons comparer le résultat de nos simulations à l'expression de  $D_b$  (4.55) obtenue pour  $k_{ads} = 0$ , soit :

$$D_b = D_{air} [\varepsilon(1 - S_w + k_{Ost} S_w)] \frac{1}{\tau} \exp(-6 S_w \varepsilon - 6 S_w^{14} \varepsilon) \quad (4.58)$$

Pour du sable à granulométrie grossière, Van der Spoel (1998, p. 118) propose plutôt la corrélation suivante :

$$D_b = D_{air} \frac{\varepsilon}{\tau} \exp(-4,99(S_w + S_w^5)) \quad (4.59)$$

Nous présentons sur les figures 4.43, 4.44 et 4.45 la comparaison entre les résultats du modèle et les corrélations expérimentales, pour les trois catégories de milieux poreux simulés et pour le modèle basé sur la relation (4.52). Les corrélations expérimentales sont tracées uniquement pour le milieu poreux de chaque catégorie présentant le facteur  $\varepsilon/\tau$  le plus élevé. On remarque en effet que pour chaque type de milieu, les courbes sont assez homothétiques. Il y a un très bon accord pour des valeurs de  $S_w$  entre 0 et 40%. Sur cette plage, la diminution s'explique surtout par une réduction de la porosité remplie d'air et l'augmentation de la tortuosité. Au-delà, les points sont

plus dispersés et les écarts entre les deux corrélations sont également plus marqués. C'est à partir de ce niveau de saturation que la phase air cesse de percoler pour la plupart des milieux. La transition est plus marquée dans les simulations, mais les corrélations sont, bien sûr, lissées : les points expérimentaux sur lesquelles elles se basent présentent une grande dispersion (à peu près un ordre de grandeur) au delà de  $S_w = 65\%$ , ce qui souligne la forte sensibilité de la mesure au mode de préparation de l'échantillon, due à la grande différence entre  $D_{air}$  et  $D_{eau}$ . Les écarts entre les termes diagonaux du tenseur de diffusion sont également plus importants, la distribution de la phase liquide n'étant pas *a priori* isotrope. La limite de percolation/non-percolation (déterminée à l'aide d'un autre code) se situe entre 40% et 60% de saturation pour les assemblages de sphères, sauf pour les sphères monodispersées où il se situe entre 60% et 80%, mais cela ne tient probablement qu'à un passage très isolé, car on ne voit pas de grande différence avec les autres courbes (nous retrouverons ce résultat plus loin). La limite se trouve entre 20 et 40% pour le milieu vacuolaire percolant, et entre 40 et 60% pour le milieu vacuolaire non-percolant (le caractère percolant se référant uniquement à la percolation des macropores) : il semble donc que le transport au travers de la microporosité soit le facteur déterminant pour ces deux milieux (la valeur du coefficient de diffusion étant même légèrement supérieure pour le milieu NPV que PV). Pour les milieux reconstitués, la limite se situe entre 20 et 40% pour le milieu à 21% de porosité, entre 40 et 60% pour le milieu à 34% de porosité, et entre 60 et 80% (mais seulement suivant une direction) pour le milieu à 45% de porosité. On constate donc un effet très marqué de la porosité, les plus poreux présentant les coefficients de diffusion les plus grands et le seuil de percolation/non-percolation le plus élevé. Les écarts sont beaucoup plus importants que ne le prédit la relation originale (4.55) (simple proportionnalité en  $\varepsilon$ ), où  $\varepsilon$  est pris comme estimation pour  $1/\tau$ . Notons cependant que celle-ci a été obtenue pour des échantillons de sol, et non pour des roches sédimentaires ou des milieux consolidés.

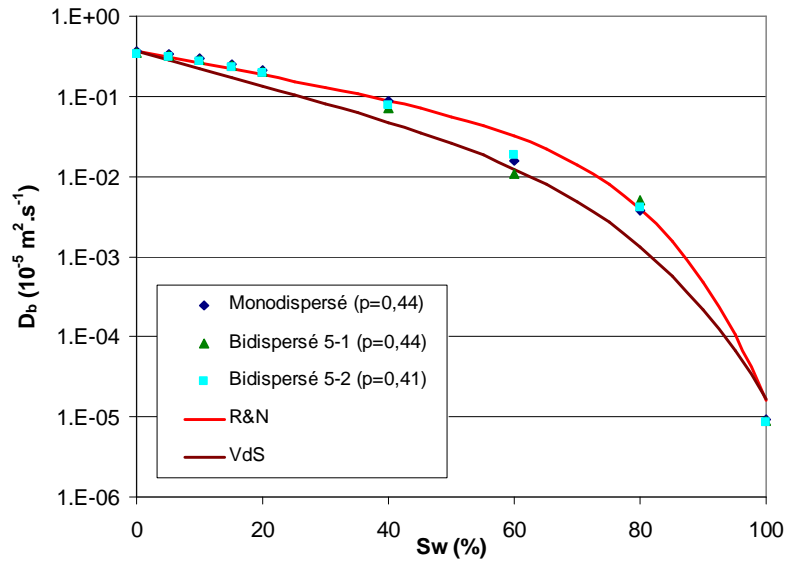


Figure 4.43 : Comparaison entre résultats numériques et corrélations expérimentales pour les arrangements aléatoires de sphères, de porosité  $p$  (R&N : corrélation de Rogers et Nielson, 1991b; VdS : corrélation de Van der Spoel, 1998). Les écarts entre les différents assemblages, de porosités très proches, sont faibles : on retrouve le résultat de Coehlo *et al.* (1997), montrant la faible sensibilité du tenseur de diffusion à la forme des particules.

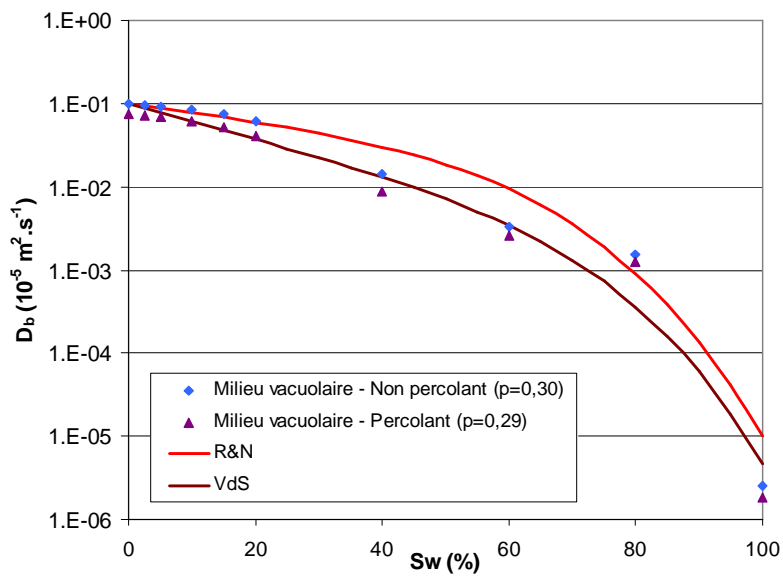


Figure 4.44 : Comme précédemment, mais pour les milieux bimodaux. Le facteur  $\varepsilon/\tau(0)$  est réduit, mais le profil  $f(S_w)$  reste similaire.



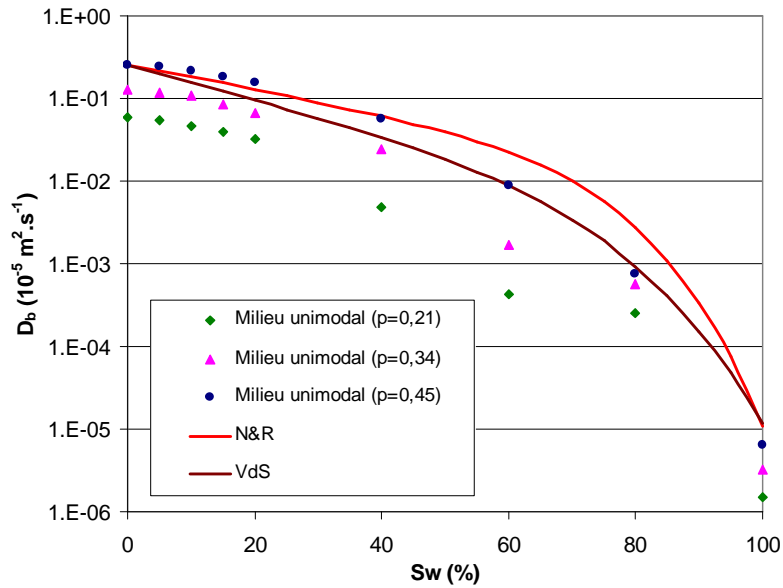


Figure 4.45 : Comme précédemment, mais pour les milieux unimodaux.

Nous avons cependant réalisé qu'en réalité, même lorsqu'un pore est obstrué par de l'eau, l'équation utilisée (équation 4.52) ne donnait pas un coefficient égal à  $k_{Ost} \times D_{eau}$  dans ce pore : la raison est que numériquement, quand un cube élémentaire est rempli d'eau, la valeur de  $S_w$  est en fait de 99,99..% et non pas de 100%. Vu les écarts entre  $D_{air}$  et  $D_{eau}$ , cela suffit à ce que le radon traverse les pores via cette très légère fraction d'air. Le bon accord avec les résultats expérimentaux suggère donc que dans les expériences, le radon traverse le milieu poreux non pas bien sûr au travers des pores remplis d'eau, comme cela apparaît dans la simulation, mais par un chemin très détourné qui percole encore. Remplacer  $S_w=100\%$  par  $S_w=99,99..%$  revient finalement à simuler cet effet. Mais cela indique également que les échantillons analysés sont moins homogènes que les milieux modélisés, ou bien qu'ils ont une porosité supérieure à 45% (il s'agit de sols reconstitués), le seuil de percolation étant très sensible à la porosité. Papachristodoulou (2007) souligne d'ailleurs que les coefficients de diffusion mesurés à partir de sols reconstitués sont plus élevés que ceux mesurés *in situ*. Une autre explication tient peut-être au procédé expérimental utilisé. Par exemple, Van der Spoel (1998) mesure  $D_b$  en plaçant l'échantillon entre une source de radon et une chambre d'accumulation : il suffit que le radon trouve un chemin préférentiel reliant ces deux volumes pour affecter significativement la mesure. Le résultat serait peut-être différent si le radon était produit au sein même de l'échantillon (c.à.d. si on utilisait directement, pour la mesure, le radon émané par l'échantillon), de sorte que statistiquement toutes les zones de celui seraient sondées par le gaz : seule la fraction produite à proximité du chemin préférentiel se retrouverait efficacement dans la chambre de mesure. Malheureusement, l'article de Rogers et Nielson (1991b) ne détaille pas leur protocole expérimental. Il est également possible que le radon diffuse préférentiellement le long des parois. Enfin, et peut-être en relation avec cela, ou bien à cause des incertitudes expérimentales, nous observons que pour des milieux saturés en eau, les coefficients de diffusion mesurés sont systématiquement trop élevés. En effet, pour  $S_w=100\%$ , la simulation est parfaitement

(et naturellement) cohérente avec la valeur obtenue pour  $S_w=0\%$  : rigoureusement, on doit en effet trouver  $D_b(S_w=0) = \varepsilon/\tau \times D_{\text{air}}$  et  $D_b(S_w=1) = \varepsilon/\tau \times k_{\text{Ost}} \times D_{\text{eau}}$ , ce qui n'est pas le cas des valeurs expérimentales. Soulignons que le coefficient de diffusion qui est mesuré lorsqu'un gaz traverse une membrane de la même manière que dans le dispositif de Van der Spoel (1998), et qui est simulé ici, est en réalité un coefficient de perméation (au facteur géométrique  $\varepsilon/\tau$  près), c.à.d. le produit du coefficient de diffusion par le coefficient de solubilité ( $k_{\text{Ost}} \times D_{\text{eau}}$ ). Dans le cas d'un sol saturé en eau, on a bien sûr  $D_b = \varepsilon/\tau \times D_{\text{eau}}$ , car l'étape de dissolution dans la phase liquide n'intervient pas : contrairement au cas de la diffusion au travers d'une membrane (air-membrane humide-air), le radon est directement incorporé dans la phase liquide.

Sur la figure 4.46, nous présentons les résultats de la simulation obtenus en appliquant la règle de majorité décrite ci-dessus. A présent,  $S_w$  est fixé à 0% ou à 100%. L'artefact précédent n'intervient donc pas. Nous voyons alors clairement la limite percolation/non-percolation : dès que la phase air cesse de percoler, le radon doit traverser au moins un film d'eau pour traverser la maille, et son coefficient de diffusion macroscopique devient proche de celui d'un milieu saturé en eau. On retrouve également le fait évoqué plus haut, à savoir que la limite percolation/non-percolation se situe entre 60% et 80% pour l'assemblage de sphères monodispersées et non pas entre 40% et 60% comme pour les autres assemblages de sphères, mais que le transport s'effectue par un chemin très tortueux, car le coefficient de diffusion diminue quand même d'un ordre de grandeur à 60%. On voit que les résultats de la simulation prédisent une décroissance similaire aux corrélations empiriques tant que le milieu percole (courbe orange entre 0 et 60%), mais prédisent une transition plus abrupte au-delà, ce qui laisse à nouveau penser que pour obtenir une courbe lisse sur toute la gamme de  $S_w$  similaire aux corrélations empiriques, il faut que le milieu continue de percoler y compris pour des teneurs en eau proche de la saturation. Ceci paraît assez surprenant et suggère un biais expérimental. Du côté de la simulation, il serait intéressant de refaire les simulations avec une taille de maille plus grande ( $N_c = 128$  au lieu de 64), pour avoir une structure plus variée à l'échelle de la maille.

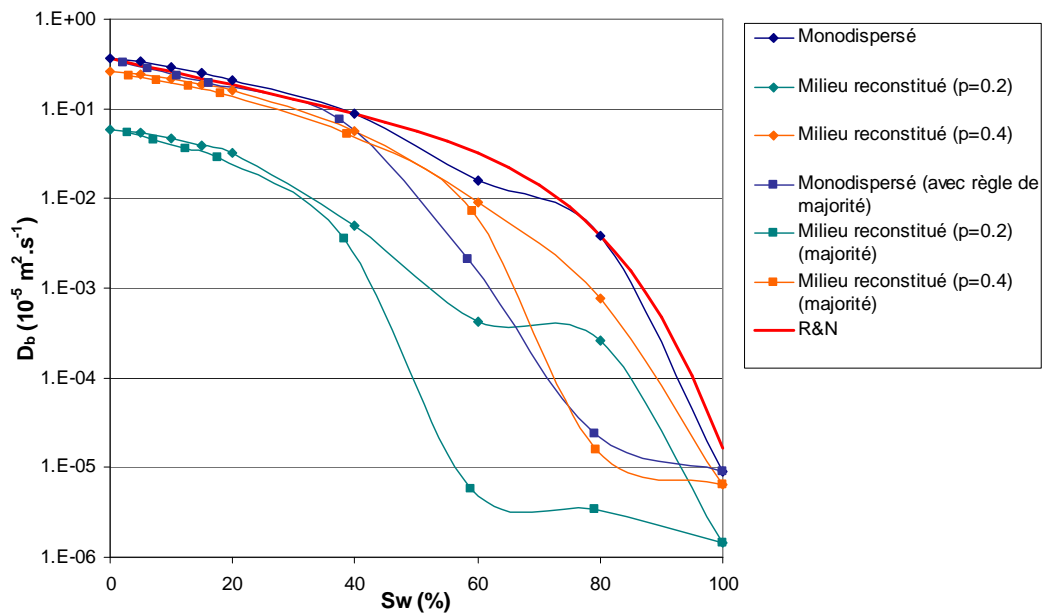


Figure 4.46 : Comparaison entre les deux règles utilisées pour définir le coefficient de diffusion à échelle locale (formule (4.52) avec  $S_w = 99,99..%$  et règle de majorité), pour trois exemples de milieux poreux. Dans le cas de la règle de majorité, la teneur en eau doit être recalculée car il n'y a pas conservation de la teneur en eau dans l'opération. L'accord avec la corrélation de Rogers et Nielson (tracé pour l'assemblage monodispersé) est meilleur avec la règle de majorité pour de faibles niveaux de saturation, mais l'écart devient important lorsqu'on s'approche du seuil de percolation/non-percolation. Cela indique probablement une hétérogénéité des échantillons analysés expérimentalement : si l'échantillon était homogène, on s'attendrait à une décroissance plus "brutale".

Nous voyons donc qu'il est très difficile de converger vers une dépendance unique du coefficient de diffusion en fonction du niveau de saturation pour des valeurs élevées de  $S_w$ , tant la différence entre  $D_{air}$  et  $D_{eau}$  peut amplifier la moindre inhomogénéité du sol ou de l'échantillon. Quoiqu'il en soit, à ces niveaux de saturation, la valeur du coefficient de diffusion reste très faible, qu'il y ait homogénéité ou non. Pour des niveaux de saturation inférieurs à 50%, l'accord entre les simulations et les corrélations empiriques (notamment celle de Rogers et Nielson, avec  $1/\tau$  au lieu de  $\epsilon$ ) est très bon, quel que soit le type de milieu considéré. Aussi, nous pouvons prédire correctement l'allure du facteur  $\epsilon/\tau$  en fonction du niveau de saturation, l'incertitude portant essentiellement sur la limite percolation/non-percolation. Pour la plupart des milieux poreux modélisés, celle-ci se trouve entre 40 et 60%. Nous bloquons donc la diffusion au-delà de  $S_w = 50\%$ . Si, en réalité, le sol continue de percoler, la valeur du coefficient de diffusion est de toute manière réduite d'au moins un ordre de grandeur, donc le flux d'un facteur 3 au moins. A cette réduction s'ajoute l'effet de la diminution de la température sur l'adsorption, les sols riches en glace étant *a priori* les plus froids.

#### 4.3.3.2. Profil du coefficient de porosité-tortuosité en fonction du niveau de saturation

Nous avons validé ci-dessus la modélisation de la réduction du coefficient de diffusion en fonction de  $S_w$ , en présence d'eau liquide. Pour transposer ces résultats aux conditions martiennes, nous supposons simplement que la configuration de la glace ou de l'eau adsorbée est identique à celle de l'eau liquide. Pour la glace, nous appliquons simplement une règle de majorité pour définir le coefficient de diffusion à l'échelle du cube élémentaire, comme indiqué sur la figure 4.47 : si  $S_w < 0,5$ , le cube est rempli d'air et  $D(i,j,k) = D_{\text{air}}(\text{radon})$ ; si  $S_w > 0,5$ , le cube est rempli de glace et  $D(i,j,k) = 0$ . Nous présentons l'allure de la fonction  $f(S_w)$  sur la figure 4.48, pour le milieu retenu dans la modélisation du sol martien (assemblage de sphères bidispersées, dans un rapport 5/1). Nous voyons sur les simulations précédentes qu'une telle dépendance varie cependant très peu d'un milieu poreux à un autre. Le choix de tel ou tel modèle de milieu poreux joue surtout sur le facteur  $\varepsilon/\tau(0)$  et sur la valeur du coefficient de diffusion en régime de Knudsen. Nous ajustons les points par une simple régression linéaire entre 0 et 50% (Figure 4.48).

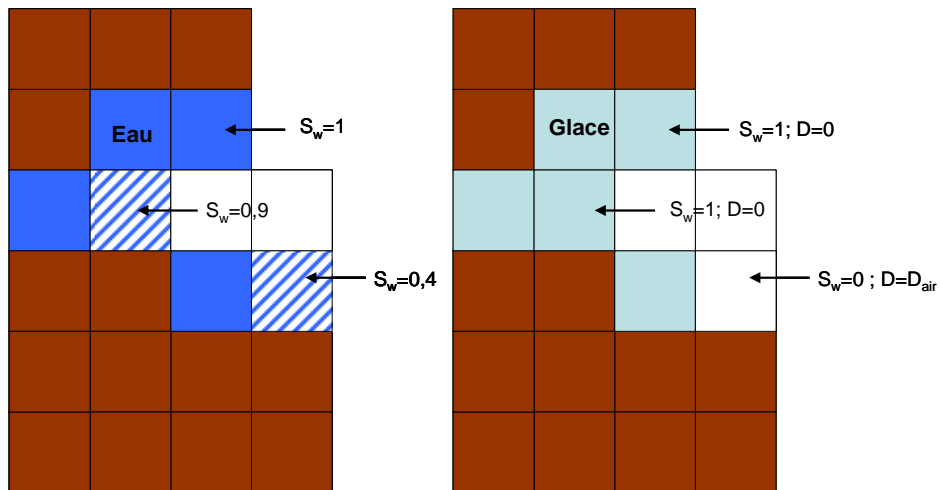


Figure 4.47 : Principe de la règle de majorité appliquée pour définir localement la valeur du coefficient de diffusion. Dans le cas de la glace, si  $S_w > 0,5$ , on fixe :  $D = 0$ .

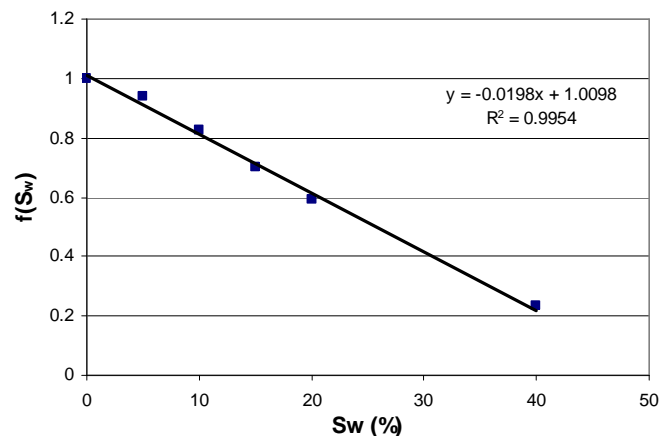


Figure 4.48 : Fonction  $f(S_w)=D_b(S_w)/D_b(0)$  obtenue pour le milieu bidispersé 5/1 avec la règle de majorité décrite ci-dessus.

#### 4.3.4. Calcul du coefficient de diffusion en régime de Knudsen

Nous avons déterminé le facteur  $\varepsilon/\tau$  et sa dépendance en fonction du niveau de saturation. Il nous faut à présent déterminer le facteur  $D_k$  de la relation (4.38). Celui-ci est obtenu à l'aide d'une marche aléatoire : un ensemble de particules est disséminé dans l'espace poral et sa dispersion au cours du temps est calculée. A l'état initial, chaque cube élémentaire "vide" est peuplé d'une particule disposée de manière aléatoire. Le nombre total de particules dépend donc de la porosité, mais est de l'ordre de  $10^5$ . Chaque particule est ensuite suivie pendant un temps  $\Delta t$ . A chaque collision avec les parois, la particule rebondit de manière instantanée avec un angle déterminé par la loi cosinus de Knudsen, c'est-à-dire que les angles azimutal  $\phi$  et polaire  $\theta$  sont obtenus de la façon suivante (Greenwood, 2002) :

$$\begin{cases} \phi = 2\pi x \\ \theta = \arcsin(\sqrt{y}) \end{cases} \quad (4.60)$$

où  $x$  et  $y$  sont des nombres aléatoires générés à partir d'une loi uniforme sur  $[0,1]$ . Le coefficient de diffusion macroscopique est déterminé à partir de la mesure de la dispersion des particules pour un temps adimensionnel  $t \gg 1$  (e.g., Zalc *et al.*, 2003) :

$$\overline{D}(K_n \gg 1) = \frac{\varepsilon}{\tau} D_K = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{6t} \quad (4.61)$$

avec :

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad (4.62)$$

où  $N$  est le nombre de particules et  $r_i(t)$  la position d'une particule à l'instant  $t$ . La structure du code est donnée en Annexe 3.

Pour l'assemblage de sphères bidispersé retenu, nous trouvons :

$$\overline{D}_{\text{adimensionnel}} = \frac{\overline{D}}{a \times v} = 0,459 \quad (4.63)$$

Pour trouver la valeur "physique" de  $\overline{D}$ , et donc de  $D_K$ , il suffit de calculer la vitesse thermique  $\overline{v}$  du gaz et de fixer la dimension physique  $a$  des cubes élémentaires, par exemple  $a = 5 \mu\text{m}$  pour le modèle de milieu poreux retenu (le rayon des sphères est de  $1a$  et  $5a$ ). Pour du radon à 210K, on obtient ainsi, dans l'exemple considéré :  $\overline{D}(K_n \gg 1) = 3,25 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

De façon à valider le code de marche aléatoire, nous l'avons appliqué au régime de diffusion moléculaire, en prenant en compte les collisions moléculaires. Après chaque collision moléculaire,

la particule est redirigée avec une direction  $(\phi, \theta)$  purement aléatoire. Dans un premier temps, nous avons fixé la distance entre deux collisions moléculaires à la valeur du libre parcours moyen  $\bar{l}$  tel que  $D_m = \bar{l} \times \bar{v} / 3$  et vérifié qu'en absence de milieu poreux, nous trouvons bien  $\bar{D} = D_m$ . En présence du milieu poreux, nous avons fixé  $\bar{l}/a = 0,05$  de façon à ce que le libre parcours moyen soit bien inférieur à la dimension caractéristique des pores. Nous trouvons, pour l'assemblage de sphères 5/1:

$$\frac{\bar{D}}{D_m} = \frac{\varepsilon}{\tau} = 0,286 \quad (4.64)$$

alors qu'avec les simulations précédentes (méthode exposée au chapitre 4.3.3), nous obtenons :

$$\frac{\bar{D}}{D_m} = \frac{\varepsilon}{\tau} = 0,298 \quad (4.65)$$

ce qui conduit, respectivement, à des valeurs de  $\tau$  de 1,52 et 1,46 (pour une porosité de 0,436). Pour des sphères monodispersées, avec une porosité de 0,42, Zalc *et al.* (2004) trouvent  $\tau = 1,5$  et Currie (1960) obtient expérimentalement des valeurs de  $\tau$  entre 1,47 et 1,49.

En régime de Knudsen, nous pouvons comparer nos résultats à ceux obtenus expérimentalement par Hudson *et al.* (2007) pour de la vapeur d'eau à 260 K dans un assemblage de sphères de verre de 40 à 70  $\mu\text{m}$  de diamètre. Par extrapolation de leurs données obtenues à faibles pressions et pressions modérées, ils obtiennent un coefficient de diffusion de Knudsen de  $9,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , un facteur de porosité-tortuosité de  $0,25 \pm 0,02$  et une tortuosité de  $1,7 \pm 0,6$ . En utilisant le modèle de sphères bidispersées 5/2 avec des diamètres de 30 et 75  $\mu\text{m}$ , et pour le même gaz à la même température, nous trouvons un coefficient de diffusion de Knudsen de  $14,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , un facteur de porosité-tortuosité de 0,28 et une tortuosité de 1,47. L'accord est donc raisonnable.

D'autre part, nous avons vérifié le bon comportement de la marche aléatoire, en régime moléculaire et en régime de Knudsen (*cf.* figure 4.49), à savoir que :

- $\overline{\langle x(t) \rangle} = \overline{\langle y(t) \rangle} = \overline{\langle z(t) \rangle} = 0$
- $\overline{\langle xy(t) \rangle} = \overline{\langle yz(t) \rangle} = \overline{\langle xz(t) \rangle} = 0$
- $\overline{\langle x^2(t) \rangle} = \overline{\langle y^2(t) \rangle} = \overline{\langle z^2(t) \rangle} = \overline{\langle R^2(t) \rangle} / 3$  (isotropie du milieu)

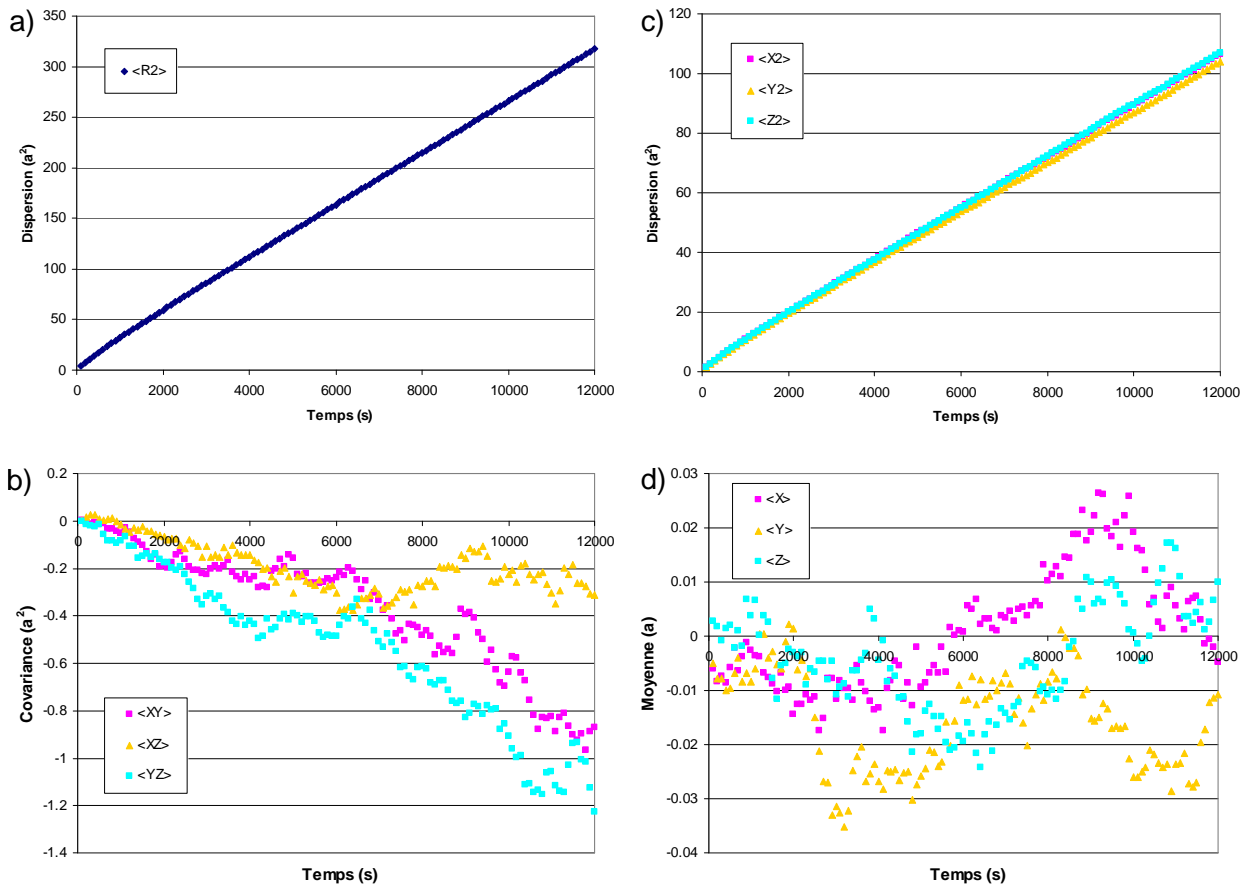


Figure 4.49 : a) Dispersion du nuage de particules en fonction du temps (pour  $l_{\text{moy}}/a=0,05$ ). On retrouve bien une relation linéaire, excepté vers l'origine des temps : en effet, dans un premier temps, comme  $l_{\text{moy}} \ll a$ , seules les particules initialement proches des parois ressentent leur présence, d'où  $D(t \approx 0) \approx D_m$ , puis  $D(t)$  tend progressivement vers  $\varepsilon/\tau \times D_m$  (Valfouskaya *et al.*, 2005); b) Dispersion selon chacune des directions : on vérifie l'isotropie du milieu; c) Termes non diagonaux du tenseur de diffusion : on vérifie qu'ils sont négligeables; d) Distances moyennes des particules depuis leur point d'origine, selon les trois directions : on vérifie qu'elles sont négligeables.

## Perspectives

Nous prévoyons, par la suite, d'améliorer le code de marche aléatoire en introduisant une distribution exponentielle de la distance inter-collisions pour explorer tout le domaine transitoire, d'étendre la comparaison à d'autres mesures expérimentales, et d'étudier, pour les différents milieux poreux modélisés la relation entre le coefficient de diffusion de Knudsen, la tortuosité et la distribution de la longueur des cordes, c.à.d. la distance entre deux collisions avec les parois (voir à ce sujet Derjaguin, 1946; Levitz, 1993; Zalc *et al.*, 2004). Il est aussi envisageable d'étudier un assemblage de sphères présentant une gamme de tailles beaucoup plus large (Valfouskaya *et al.*, 2005).

### 4.3.5. Détermination du coefficient de diffusion moléculaire

Le calcul du coefficient de diffusion  $D_b$  fait aussi intervenir le coefficient de diffusion moléculaire  $D_{12}$ , c'est-à-dire le coefficient de diffusion du radon dans un mélange radon-CO<sub>2</sub>. Nous nous intéressons dans cette partie à la détermination de ce coefficient et à sa dépendance en température.

Malheureusement, les données expérimentales relatives aux propriétés de transport du radon (coefficient de diffusion, facteur de thermodiffusion et conductivité thermique, viscosité) sont rares et anciennes. A notre connaissance, les seules grandeurs disponibles dans la littérature sont les coefficients de diffusion du radon dans l'air à température ambiante et dans des mélanges du type Rn-X où X est un gaz rare (X=He, Ne, Ar) et Rn-H<sub>2</sub> (Hirst et Harrison, 1939), ainsi que les facteurs de thermodiffusion du radon dans ces mêmes gaz (Harrison, 1937, 1942; Grew et Mundy, 1961), dans le krypton (Grew et Mundy, 1961) et dans le CO<sub>2</sub> (Pazdur, 1979). La viscosité du radon a été estimée en 1911 par Rankine, par extrapolation de la série homologue des gaz rares. Pour évaluer les propriétés de transport du radon dans un mélange Rn-CO<sub>2</sub> à basse température en l'absence de données expérimentales, et notamment estimer le coefficient de diffusion du radon dans le CO<sub>2</sub> et son facteur de thermodiffusion, il est donc nécessaire de faire appel à des résultats théoriques et à des relations semi-empiriques.

Rappelons l'expression classique du coefficient de diffusion (à l'ordre m) d'un gaz dans un mélange binaire (Hirschfelder *et al.*, 1954; Chapman et Cowling, 1970) :

$$[D_{12}]_m = \frac{3}{8} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2\mu_{12}}} \cdot \frac{(kT)^{3/2}}{p} \cdot \frac{f^{(m)}}{\pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T)} \quad (4.66)$$

où p est la pression, T la température,  $\mu_{12}$  la masse réduite,  $\sigma_{12}$  est le diamètre de collision,  $\Omega_{12}^{(1,1)*}$

l'intégrale de collision de diffusion normalisée. La définition de  $\sigma_{12}$  est en fait arbitraire :  $\sigma_{12}$  est généralement pris égal à la distance de plus courte approche lors de collisions frontales à faible vitesse (point où s'annule le potentiel d'interaction) ou bien à la distance à laquelle la force nette s'exerçant entre deux molécules s'annule (minimum du potentiel d'interaction). L'intégrale de collision  $\Omega_{12}^{(1,1)*}$  dépend non seulement de la forme du potentiel d'interaction, mais également de la température, ce qui fait que la dépendance du coefficient de diffusion en fonction de la température n'est pas en  $T^{3/2}$ , comme nous le verrons. L'intégrale  $\Omega_{12}^{(1,1)*}$  est normalisée, c.à.d. qu'elle représente le rapport entre l'intégrale de collision « réelle » et l'intégrale de collision obtenue lorsque les atomes sont assimilés à des sphères dures ( $= \pi \sigma_{12}^2$ ), de sorte que le choix de la définition de  $\sigma_{12}$  conditionne la valeur de  $\Omega_{12}^{(1,1)*}$ .



L'ordre  $m$  d'approximation apparaît au travers du coefficient  $f^{(m)}$  qui introduit une dépendance de  $D_{12}$  en fonction du rapport de mélange (certaines collisions pouvant se produire avec des molécules de même espèce) (Mason, 1957a, 1957b). On a, par exemple,  $f^{(2)}$  de la forme  $f^{(2)} = 1/(1 - \Delta)$ , comme introduit au chapitre 3. Dans le cas d'une dilution infinie du gaz 1 dans le gaz 2, comme c'est toujours le cas pour le radon, on a en revanche  $f^{(m)} = f^{(1)} = 1$ .

En réalité, l'expression (4.66) a d'abord été obtenue, dans le cadre de la théorie cinétique de Enskog et Chapman, pour des gaz monoatomiques. Cette théorie repose sur plusieurs hypothèses :

- (1) seules les collisions binaires entre molécules sont importantes, donc elle ne s'applique pas aux hautes pressions ;
- (2) les collisions binaires sont élastiques : l'énergie cinétique n'est pas convertie en énergie interne lors des collisions, ce qui exclut rigoureusement les gaz moléculaires, ceux-ci possédant des degrés de liberté autres que translationnels conduisant à des collisions inélastiques (généralement accompagnées d'un transfert d'énergie translationnelle en énergie rotationnelle) ;
- (3) le champ de force est central à symétrie sphérique ;
- (4) les collisions moléculaires sont décrites par la mécanique classique, alors qu'à basse température, en fonction du paramètre de de Boer (voir plus loin), il faut avoir recours à la mécanique quantique pour décrire correctement ces collisions.

Aussi, cette théorie ne s'applique au sens strict qu'aux gaz monoatomiques à des pressions faibles et à des températures suffisamment élevées pour que les effets quantiques soient négligeables (Mason, 1954). On comprend donc pourquoi l'étude des propriétés de transport menée dans le but de valider cette théorie puis de comprendre les forces interatomiques s'est longtemps appuyée sur l'étude des gaz rares, qui sont les seuls à posséder un champ de force à symétrie sphérique (tous les termes du développement multipolaire du potentiel d'attraction des gaz rares étant nuls) et parce qu'ils ne possèdent pas de degrés de liberté rotationnels ou vibrationnels. En particulier, dans l'un des principaux articles de S. Chapman sur la thermodiffusion – thermodiffusion des gaz présents dans un mélange à faible concentration (Chapman, 1929) – l'auteur souligne l'intérêt tout particulier d'étudier le radon dans le cadre de sa théorie : « *Perhaps the most interesting and important application of these results is the determination of the law of force between helium molecules and those of radium emanation [...]. Moreover, the radioactive property of the radium emanation enables its amount in a gas to be determinable with considerable accuracy, even when it is small [...]. It would also be of interest to determine in like manner the law of force between RaEm [radon] and the other inert gases Ne, Ar, Kr, Xe [...]* ». C'est ce qu'ont réalisé Harrison et Hirst quelques années plus tard (de 1937 à 1942), mais en se basant sur un modèle d'interaction interatomique simple (force répulsive en loi de puissance inverse) qui s'est ensuite avéré incapable de décrire de manière satisfaisante les potentiels d'interaction de la plupart des gaz (ce modèle

néglige les forces d'attraction – forces de dispersion – qui sont importantes à longue portée et basse température).

Cependant, dans la limite de l'approximation du 1<sup>er</sup> ordre, l'expression du coefficient de diffusion binaire est la même, formellement, pour un mélange binaire de gaz polyatomiques que pour un mélange binaire de gaz monoatomiques (Monchick *et al.*, 1963), de sorte que l'on peut utiliser la relation (4.66) sans réserve (avec  $f^{(m)} = f^{(1)} = 1$ ) pour un mélange radon-CO<sub>2</sub>. Reste à déterminer  $\sigma_{12}$  et  $\Omega_{12}^{(1,1)*}$ .

#### 4.3.5.1. Potentiel d'interaction des dimères Rn-Rn et CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

En l'absence de données expérimentales, le diamètre de collision  $\sigma_{12}$  d'un mélange binaire s'obtient généralement de manière théorique ou semiempirique en appliquant des règles de combinaison à partir des diamètres de collision  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  caractéristiques des deux gaz en présence. Plus généralement, il existe des règles de combinaison qui, pour un potentiel d'interaction intermoléculaire donné, permettent de prédire les constantes présentes dans l'expression du potentiel d'interaction d'un mélange binaire (entre molécules dissemblables) à partir de la connaissance des constantes présentes dans l'expression des potentiels entre molécules semblables. Cela nous amène donc naturellement à nous intéresser à la forme du potentiel d'interaction entre gaz rares, entre molécules de CO<sub>2</sub>, puis enfin, au potentiel d'interaction entre gaz rares et CO<sub>2</sub>.

Le potentiel d'interaction entre gaz rares est isotrope et ne comporte aucun terme d'interaction entre dipôles permanents (forces de Keesom) ni aucun terme d'induction (forces de Debye entre dipôles permanents et dipôles induits). Il se décompose simplement en un terme de répulsion coulombienne à courte distance et un terme d'attraction à longue distance résultant des forces de London (forces de dispersion entre moments dipôlares induits). Celles-ci résultent de la nature probabiliste de la densité électronique des molécules : comme cette dernière subit des fluctuations, il y a création de moments dipôlares transitoires (de moyenne nulle) qui interagissent avec les moments dipôlares transitoires et en phase qu'ils induisent par polarisation dans les molécules voisines. Le modèle de potentiel d'interaction des gaz rares de Tang et Toennies (1984, 1986, 2003) est particulièrement fidèle aux données expérimentales. Il s'écrit :

$$V(r) = V_{rep}(r) + V_{att}(r) = A e^{-br} - \sum_{n=3}^N f_{2n}(br) \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \quad (4.67)$$

Le potentiel de répulsion est un potentiel de type Born-Mayer, caractérisé par deux constantes A et b. Les fonctions  $f_{2n}(br)$  sont des fonctions d'atténuation qui sont nécessaires pour prendre en

compte le recouvrement des nuages électroniques à faible distance (Tang et Toennies, 1984). La forme en puissance inverse des termes de dispersion n'est en effet valide qu'à grande distance, et sans ces fonctions d'atténuation,  $V(r)$  tendrait vers  $-\infty$  pour  $r \rightarrow 0$ , ce qui n'est pas physique. Les fonctions  $f_{2n}(br)$  sont données par la relation :

$$f_{2n}(x) = 1 - e^{-x} \sum_{k=0}^{2n} \frac{x^k}{k!} \quad (4.68)$$

Dans l'expression (4.67), les coefficients  $C_{2n}$  sont les coefficients de dispersion. Le coefficient  $C_6$  correspond à l'interaction dipôle transitoire-dipôle induit,  $C_8$  à l'interaction dipôle transitoire-quadrupôle induit,  $C_{10}$  à l'interaction quadrupôle-quadrupôle et quadrupôle-octupôle, etc. Les trois premiers termes de la série ( $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ , soit  $N=5$ ) suffisent à décrire le potentiel avec une très bonne précision (Tang et Toennies, 2003). L'expression des coefficients de dispersion fait intervenir les polarisabilités  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  des atomes ou molécules considérés. Ainsi, le coefficient de dispersion du terme dominant (interaction dipôle-dipôle) s'écrit :

$$C_6 = \Lambda \alpha_1 \alpha_2 \quad (4.69)$$

Il existe plusieurs expressions de la constante  $\Lambda$  dans la littérature, basées sur différentes théories (London, 1930; Slater et Kirkwood, 1932; Müller, 1936). Par exemple, London, en assimilant les atomes à des oscillateurs harmoniques, obtient :

$$C_6 \approx \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (4.70)$$

où  $I_1$  et  $I_2$  sont les énergies d'ionisation des 2 atomes ou molécules. Dans les formules de Slater-Kirkwood et Kirkwood-Müller, la constante  $\Lambda$  dépend des polarisabilités  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Dans tous les cas, les coefficients de dispersion, et donc les forces d'attraction de London, augmentent avec la polarisabilité des atomes, et donc avec leur taille. C'est la raison pour laquelle les forces d'attraction entre deux atomes de radon sont plus fortes que les forces d'attraction entre deux atomes de xénon, de krypton, etc., ce qui explique que le radon a la température de vaporisation la plus élevée des gaz rares et qu'il s'adsorbe plus fortement sur les surfaces. Comme les forces de dispersion sont des forces à longue portée, l'atome de radon est parmi les gaz rares l'atome qui s'écarte le plus du modèle « sphère dure », dans lequel il n'y a pas de force d'attraction et dans lequel les atomes n'interagissent qu'à la distance  $\sigma_{12}$ . Le caractère « soft » des atomes de radon a été mis en évidence expérimentalement par Harrison (1937, 1942).

Les potentiels d'interaction des dimères de gaz rares obtenus avec le modèle de Tang et Toennies sont représentés sur la figure 4.50. Les paramètres  $R_m(1,1)$ ,  $\sigma_{11}$  et  $\epsilon_{11}$  représentent respectivement la distance entre les deux atomes à laquelle le potentiel d'interaction est minimal, la distance à laquelle il s'annule, et l'énergie minimale du système,  $R_m(1,1)$  étant égal à deux fois le rayon de

Van der Waals caractéristique du dimère considéré. Pour le dimère Rn-Rn,  $R_m(1,1)$ ,  $\epsilon_{11}$ ,  $C_6$  et  $C_8$  ont été obtenus théoriquement par Runeberg et Pyykkö (1998). Tang et Toennies (2003) en ont déduit le coefficient  $C_{10}$  (par une relation empirique faisant intervenir  $C_6$  et  $C_8$ ) et les coefficients A et b du potentiel de Born-Mayer (de manière à ce que  $V(r)$  soit minimal en  $R_m$  et que  $V(R_m) = \epsilon_{11}$ ). Les valeurs utilisées par Tang et Toennies sont indiquées dans le tableau 4.6. A l'aide de la relation (4.67), on trouve facilement la solution  $V(\sigma_{11}) = 0$  qui nous servira par la suite (voir tableau 4.6).

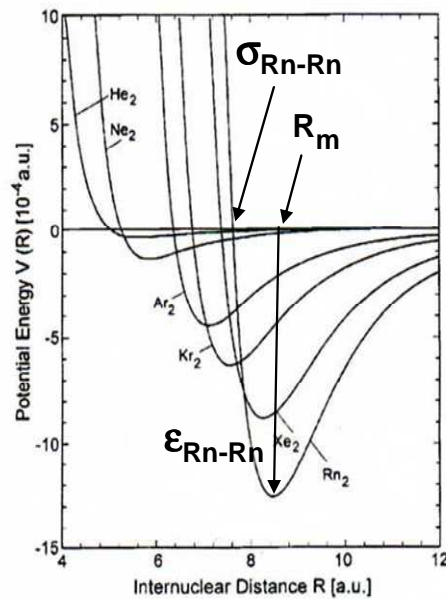


Figure 4.50 : Potentiels d'interaction des dimères de gaz rares et définition des grandeurs utilisées (Tang et Toennies, 2003).

Tableau 4.6 : Liste des paramètres utilisés dans le calcul du diamètre et de l'intégrale de collision d'un mélange Rn-CO<sub>2</sub>. En unités atomiques (a.u.) : pour  $C_n$ , a.u. =  $(a_0)^n E_h$ ; pour A, a.u. =  $E_h$ ; pour b, a.u. =  $(a_0)^{-1}$ ; pour  $\alpha$ , a.u. =  $e^2(a_0)^2(E_h)^{-1}$ ;  $e = 1,602 \times 10^{-19}$  C;  $a_0 = 0,5292$  Å,  $E_h = 3,158 \times 10^5$  K = 27,21 eV.

|                                  | $R_m$ (Å) | $\sigma$ (Å) | $\epsilon$ (K) | $C_6$ (a.u.) | $C_8$ (a.u.) | $C_{10}$ (a.u.) | a (Å) | A (a.u.) | b (a.u.) | $\alpha$ (a.u.) |
|----------------------------------|-----------|--------------|----------------|--------------|--------------|-----------------|-------|----------|----------|-----------------|
| Rn-Rn                            | 4,48      | 3,99         | 398            | 420,6        | 19260        | 1067000         | 0     | 5565     | 1,824    | 33,16           |
| CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> |           | 3,72         | 244            | 191          |              |                 | 0,046 |          |          | 17,53           |
| Rn-CO <sub>2</sub>               |           | 3,87         | 297            | 275          |              |                 | 0,023 |          |          |                 |

Remarquons que les corrélations mises en évidence par Srivastava et Saxena (1956) entre les paramètres  $R_m(i,i)$  et  $\varepsilon_{ii}/k$  et la masse  $m_i$  des gaz rares permettent de prédire la bonne valeur de  $R_m$  pour le radon, soit 4,48 Å (en prenant des valeurs plus récentes que celles utilisées par Srivastava et Saxena), mais aboutissent à une surestimation de la profondeur du puits de potentiel (524 K au lieu de 398 K), comme indiqué sur la figure 4.51.

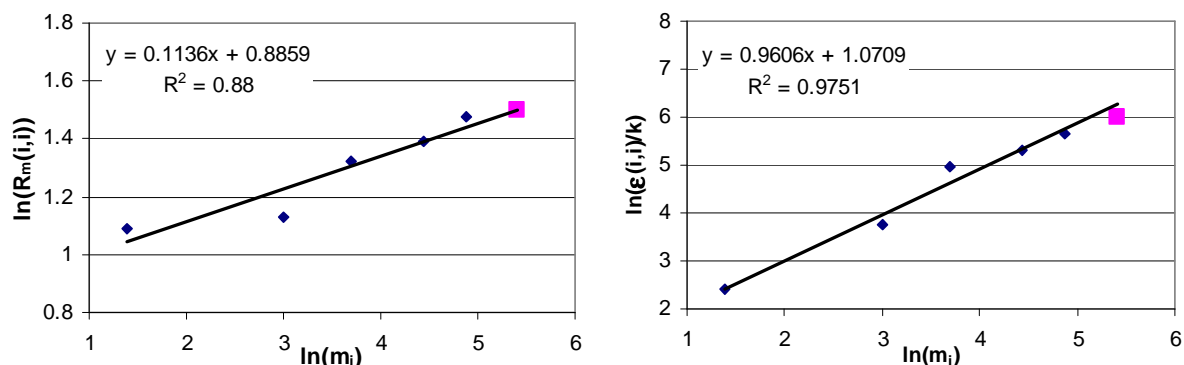


Figure 4.51 : Corrélations entre la masse des gaz rares et la distance  $R_m$  ou la profondeur du puits de potentiel. En bleu : valeurs compilées par Tang et Toennies (2003). En noir : corrélation obtenue à partir de ces valeurs. En rose : valeurs caractéristiques du potentiel Rn-Rn obtenues par Runeberg et Pyykkö (1998).

Le potentiel d'interaction du dimère  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  est plus complexe, car la molécule de  $\text{CO}_2$  est linéaire et possède un quadrupôle permanent, qui crée un champ électrique non-uniforme autour de la molécule. Le potentiel est donc fortement anisotrope. On peut le décomposer de la manière suivante (e.g., Ely et Hanley, 1975) :

$$V = V_{rep} + V_{att} = V_{rep} + V_{dispersion} + V_{quadrupôle} + V_{induction} \quad (4.71)$$

$V_{quadrupôle}$  correspond à l'interaction entre quadrupôles permanents (les termes correspondant aux moments dipolaires permanents suivants sont négligés),  $V_{induction}$  à l'interaction entre le quadrupôle permanent d'une molécule et les moments dipolaires qu'il induit dans l'autre molécule, et  $V_{dispersion}$  correspond à l'énergie de dispersion décrite plus haut. Les termes sont à présent complètement anisotropes, y compris les termes de dispersion et de répulsion, c.à.d. qu'ils dépendent de l'orientation relative des deux molécules. Contrairement aux gaz rares, il n'existe pas un couple  $(R_m(2,2), \varepsilon_{22})$  unique, le potentiel étant décrit par une surface présentant plusieurs minima locaux (Bukowski *et al.*, 1999). Néanmoins, on peut déterminer des valeurs de  $R_m(2,2)$  et de  $\varepsilon_{22}$  effectives, caractéristiques d'un potentiel sphérique équivalent, qui permettent de rendre compte des propriétés de transport de la molécule de  $\text{CO}_2$ . Nous choisissons à cet effet les moyennes des valeurs de  $\varepsilon_{22}$  et de  $\sigma_{22}$  trouvées dans la littérature, quelque peu disparates (voir tableau 4.6). Il est intéressant de noter que ces valeurs moyennes sont très voisines des valeurs déduites par

Boushehri *et al.* (1987) ( $\varepsilon_{22} = 245,3$  K;  $\sigma_{22} = 3,769$  Å) pour caler les mesures relatives au CO<sub>2</sub> sur leur fonction de corrélation universelle (voir plus bas).

#### 4.3.5.2. Règles de combinaison et détermination des paramètres du potentiel d'interaction du dimère Rn-CO<sub>2</sub>

Connaissant les valeurs de  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\varepsilon_{11}$  et  $\varepsilon_{22}$ , il est à présent possible de déterminer les valeurs de  $\sigma_{12}$  et de  $\varepsilon_{12}$  en appliquant des règles de combinaison. Les règles les plus simples sont les règles semiempiriques de Lorentz ( $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22})^{1/2}$ ) et Berthelot ( $\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$ ). Nous utilisons plutôt les règles de combinaison proposées par Tang et Toennies (1986) pour les gaz rares :

$$(\sigma_{12})^6 = \frac{\left\{ \frac{1}{2} \left[ (\varepsilon_{11})^{1/13} (\sigma_{11})^{12/13} + (\varepsilon_{22})^{1/13} (\sigma_{22})^{12/13} \right] \right\}^{13}}{(\varepsilon_{11} \varepsilon_{22})^{1/13} (\sigma_{11} \sigma_{22})^3} \quad (4.72)$$

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11} \varepsilon_{22})^{1/2} \frac{(\sigma_{11} \sigma_{22})^3}{(\sigma_{12})^6} \frac{2 \alpha_1 \alpha_2 (C_{6,11} C_{6,22})^{1/2}}{\underbrace{C_{6,11} \alpha_2^2 + C_{6,22} \alpha_1^2}}_{= C_{6,12} / (C_{6,11} C_{6,22})^{1/2}} \quad (4.73)$$

Nous utilisons ces relations en dépit du fait que le potentiel d'interaction du système Rn-CO<sub>2</sub> contienne, en plus des termes de dispersion, des termes d'induction provenant de l'interaction entre le quadripôle permanent de la molécule de CO<sub>2</sub> et les dipôles induits dans l'atome du radon du fait de la non-uniformité du champ électrique présent autour de la molécule de CO<sub>2</sub> qui déforme la distribution de charge du radon (Iida *et al.*, 1993; de Dios et Jameson, 1997) :

$$V(r, \theta) = V_{rep}(r, \theta) + V_{dispersion}(r, \theta) + V_{induction}(r, \theta) \quad (4.74)$$

où :

$$V_{dispersion}(r, \theta) = - \sum_{n=3}^{\infty} f_{2n}(br) \frac{C_{2n}(\theta)}{r^{2n}} \quad (4.75)$$

et où le terme principal de  $V_{induction}(r, \theta)$  s'écrit :

$$V_{induction}(r, \theta) = - \frac{9 Q^2 \alpha_1}{2 r^8} [P_2(\cos \theta)]^2 \quad (4.76)$$

Q étant le quadripôle électrique de la molécule de CO<sub>2</sub>,  $\alpha_1$  la polarisabilité statique dipolaire du gaz rare et  $P_2$  le polynôme de Legendre du deuxième degré. Les coefficients de dispersion  $C_{2n}$  sont à

présent fonction de l'angle  $\theta$  entre l'axe Rn-CO<sub>2</sub> et l'axe de la molécule de CO<sub>2</sub>. En toute rigueur, on voit que le potentiel d'interaction entre un atome d'un gaz rare et une molécule de CO<sub>2</sub> contient donc aussi un terme en  $1/r^8$ , en ne conservant que le terme dominant du terme d'induction (interaction quadripôle-quadripôle induit). Cependant, il est fort probable que ce terme ne modifie que peu les règles de combinaison établies par Tang et Toennies. En effet, d'après Mason et Monchick (1962), le terme correctif à introduire dans les règles de combinaison de Lorentz et Berthelot pour prendre en compte l'induction dans un mélange gaz non polaire - gaz polaire (terme en  $1/r^6$ ), est négligeable. A fortiori, l'effet d'un terme d'induction en  $1/r^8$  est encore plus insignifiant. Bzowski *et al.* (1988) proposent néanmoins d'introduire pour les gaz polyatomiques une légère modification aux règles de combinaison de Tang et Toennies pour prendre en compte l'effet de la taille des molécules, en ne s'intéressant là encore qu'à un potentiel sphérique équivalent. Ils introduisent pour cela un paramètre de noyau rigide qui a pour effet de remplacer le potentiel sphérique caractéristique des gaz rares en un potentiel sphérique effectif dont l'origine est décalée d'une constante  $a$  :

$$V(r) \rightarrow \langle V(\bar{r}-a) \rangle \quad (4.77)$$

où  $\bar{r}$  est la distance entre les centres de masse des molécules et  $a$  le diamètre du noyau rigide, égal à zéro pour les gaz monoatomiques ( $a_1=0$ ) et donné par la relation suivante pour les gaz moléculaires :

$$a_2 = \sigma_{22} \left[ 1 - \left( \frac{C_{6,22} / \varepsilon_{22} \sigma_{22}^6}{2,2} \right)^{1/6} \right] \quad (4.78)$$

Les règles de combinaison de Tang et Toennies sont modifiées en remplaçant  $\sigma_{ii}$  par  $\sigma_{ii} - a_i$  :

$$(\sigma_{12} - a_{12})^6 = \frac{\left\{ \frac{1}{2} \left[ (\varepsilon_{11})^{1/13} (\sigma_{11} - a_1)^{12/13} + (\varepsilon_{22})^{1/13} (\sigma_{22} - a_2)^{12/13} \right] \right\}^{13}}{(\varepsilon_{11} \varepsilon_{22})^{1/13} (\sigma_{11} - a_1)^3 (\sigma_{22} - a_2)^3} \quad (4.79)$$

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11} \varepsilon_{22})^{1/2} \frac{(\sigma_{11} - a_1)^3 (\sigma_{22} - a_2)^3}{(\sigma_{12} - a_{12})^6} \frac{C_{6,12}}{(C_{6,11} C_{6,22})^{1/2}} \quad (4.80)$$

avec :

$$a_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (4.81)$$

Les valeurs de  $\sigma_{12}$  et de  $\varepsilon_{12}$  ainsi trouvées sont indiquées dans le tableau 4.6.

#### 4.3.5.3. Calcul de l'intégrale de collision

Plutôt que de calculer les intégrales de collision présentes dans les termes de transport (viscosité, coefficient de diffusion, facteur de thermodiffusion) à partir de la forme analytique complète du potentiel anisotrope, on a généralement recours à des expressions semiempiriques basées sur une application de la loi des états correspondants (sorte de théorie des similitudes thermodynamiques) aux propriétés de transport et à l'équation d'état des gaz, initialement proposée par Kestin *et al.* (1972) pour les gaz rares, étendue par Najafi *et al.* (1983) aux basses et hautes températures, puis étendue aux gaz polyatomiques par Boushehri *et al.* (1987) et Bzowski *et al.* (1990). L'idée de Kestin *et al.* (1972) est de supposer que les potentiels d'interaction entre les gaz rares sont de la même forme, c.à.d. qu'ils possèdent une forme universelle qui ne dépend que d'un nombre limité de paramètres d'échelle, en l'occurrence la profondeur du puits de potentiel ( $\varepsilon$ ) et une distance caractéristique, par exemple la distance à laquelle le potentiel s'annule ( $\sigma$ ). Cela revient à écrire le potentiel d'interaction sous une forme non-explicite :

$$V(r) = \varepsilon f(r/\sigma) \quad (4.82)$$

où  $f$  est une fonction universelle pour tous les couples de gaz rares, sans dimension et fonction d'un paramètre adimensionnel. Plutôt que d'utiliser une forme explicite du potentiel pour calculer les intégrales de collision, l'idée de Kestin *et al.* est donc de considérer que les intégrales de collision peuvent aussi être rendues universelles, uniquement fonction de la température réduite  $T^* = kT/\varepsilon$ , et de faire coïncider toutes les données expérimentales disponibles relatives à la viscosité des gaz rares et de leurs mélanges (la viscosité étant la propriété de transport pour laquelle les mesures sont les plus précises) avec une courbe de corrélation unique, en utilisant seulement deux paramètres d'ajustement ( $\varepsilon$  et  $\sigma$ ). Leur démarche est couronnée de succès dans une certaine gamme de température (voir plus bas). L'existence d'une loi des états correspondants, si elle suggère l'existence d'un potentiel unique, ne la prouve pas, car les propriétés de transport utilisées ne dépendent que d'intégrales de ce potentiel (Kestin *et al.*, 1972). Cependant, d'un simple point de vue pratique, elle montre que les intégrales de collision, et donc les propriétés de transport, peuvent être déterminées pour tous les mélanges de gaz rares par la simple connaissance de  $\sigma_{12}$  et  $\varepsilon_{12}$  du couple considéré, calculées à partir des règles de combinaison détaillées ci-dessus. Najafi *et al.* (1983) ont montré cependant que deux paramètres ne suffisaient pas à obtenir une corrélation qui soit valide sur toute la gamme de températures, d'où la nécessité d'introduire d'autres paramètres d'ajustement. A haute température, le potentiel peut se réduire à la forme exponentielle de Born-Mayer, et celui-ci est donc sensible aux deux constantes A et b, dont les formes adimensionnelles  $A^* = A/\varepsilon$  et  $b^* = b/\sigma$  ne sont pas identiques pour tous les gaz rares, donc pas universelles (les notations utilisées par Najafi *et al.* sont différentes, mais nous gardons celles utilisées précédemment, par souci de cohérence). A basse température ( $0 < T^* < 1,2$ ), ce sont les termes de dispersion qui deviennent prépondérants, et principalement le coefficient  $C_6$ . Le terme



adimensionnel correspondant,  $C_6 / \varepsilon \sigma^6$ , n'étant pas universel pour les gaz rares, il doit aussi être pris en compte dans la procédure de régression des données expérimentales. En deçà d'une certaine température, il existe également un paramètre de de Boer  $\Lambda^*$  critique au-delà duquel un modèle classique de collision n'est plus valide, les effets quantiques devenant prépondérants (à partir de l'abaque (fig. 6) de Najafi *et al.*, nous avons cependant vérifié que la théorie classique s'appliquait au radon aux températures martiennes). L'amélioration apportée par Najafi *et al.* consiste donc à supposer un potentiel universel sous la forme implicite :

$$V(r) = \varepsilon f(r/\sigma, C_6^*, b^*, A^*, \Lambda^*) \quad (4.83)$$

Comme les données expérimentales à basse température ( $0 < T^* < 1,2$ ) sont rares, Najafi *et al.* utilisent non pas un ajustement à partir de données expérimentales pour établir l'expression des intégrales de collision sur cette gamme de température mais une analyse dimensionnelle et asymptotique qui montre que  $\Omega^{(1,1)*}$ ,  $\Omega^{(2,2)*}$ , *etc.*, se comportent comme  $(C_6^*/T^*)^{1/3}$  en  $T^* = 0$ . Pour relier  $T^* = 0$  à  $T^* = 1,2$ , où l'expression obtenue par Kestin *et al.* (et améliorée par Najafi *et al.*) devient valide, ils utilisent un développement limité de  $\Omega^{(1,1)*}$ ,  $\Omega^{(2,2)*}$ , *etc.*, autour de  $T^* = 0$  (les constantes étant déterminées, en partie, par des conditions de raccordement en  $T^* = 1,2$ ). On obtient ainsi pour les gaz rares :

- Pour  $0 \leq T^* (=kT/\varepsilon) \leq 1,2$  :

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = 1,1874 (C_6^*/T^*)^{1/3} [1 + b_1 (T^*)^{1/3} + b_2 (T^*)^{2/3} + b_3 (T^*) + b_4 (T^*)^{4/3} + b_5 (T^*)^{5/3} + b_6 (T^*)^2] \quad (4.84)$$

avec :

$$b_1 = 0$$

$$b_2 = 0$$

$$b_3 = 10,0161 - 10,5395 (C_6^*)^{-1/3}$$

$$b_4 = -40,0394 + 46,0048 (C_6^*)^{-1/3}$$

$$b_5 = 44,3202 - 53,0817 (C_6^*)^{-1/3}$$

$$b_6 = -15,2912 + 18,8125 (C_6^*)^{-1/3}$$

- Pour  $1,2 \leq T^* \leq 10$  :

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = \exp[0,357588 - 0,472513 (\ln T^*) + 0,0700902 (\ln T^*)^2 + 0,0165741 (\ln T^*)^3 - 0,00592022 (\ln T^*)^4] \quad (4.85)$$

Nous ne détaillons pas l'expression obtenue pour  $T^* \geq 10$ .

Boushehri *et al.* (1987) ont proposé une version de la loi des états correspondants de Kestin *et al.* qui s'applique aux gaz polyatomiques, rendant compte de données expérimentales obtenues à partir de 11 gaz polyatomiques (dont le CO<sub>2</sub>). Ils ajustent ces données sur une fonction qui a la même forme que la fonction  $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$  obtenue pour les gaz rares. La qualité de la corrélation est moins bonne que celle obtenue par Kestin *et al.* et Najafi *et al.* pour les gaz rares, car pour supposer un potentiel de la forme (4.83), ils doivent omettre l'anisotropie du potentiel et raisonner en termes de potentiel sphérique équivalent. Ils obtiennent néanmoins une corrélation opérationnelle qui permet de prédire les propriétés de transport avec une bonne précision. Ils se cantonnent à des températures réduites  $T^* \geq 1$  car à des températures inférieures, les termes d'induction et les termes de moments dipôlares permanents, fortement anisotropes, deviennent prépondérants. Les termes de dispersion deviennent eux aussi anisotropes. Sur cette gamme de températures, ils n'ont besoin que de deux paramètres d'ajustement (2 autres paramètres sont nécessaires,  $A^*$  et  $b^*$ , pour  $T^* \geq 10$ , comme précédemment). L'amélioration apportée par Bzowski *et al.* (1990) consiste seulement à introduire un paramètre de noyau rigide dans l'estimation des paramètres d'échelle  $\varepsilon$  et  $\sigma$ , comme détaillé précédemment. Pour les gaz polyatomiques et pour  $T^* \geq 1$ , Boushehri *et al.* obtiennent ainsi :

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = \exp[0,295402 - 0,510069 (\ln T^*) + 0,189395 (\ln T^*)^2 - 0,045427 (\ln T^*)^3 + 0,0037928 (\ln T^*)^4] \quad (4.86)$$

Pour les mélanges de gaz rare-gaz polyatomique, Bzowski *et al.* suggèrent de prendre la moyenne arithmétique des expressions (4.85) et (4.86).

Récapitulons la démarche adoptée pour déterminer les paramètres  $\sigma_{12}$  et  $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)$  nécessaires au calcul de  $D_{12}(T)$ .

- On détermine le paramètre  $\sigma_{11}$ , solution de  $V(\sigma_{11})=0$  où  $V$  est le potentiel d'interaction du dimère Rn-Rn donné par le modèle de Tang et Toennies.
- Connaissant  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$ ,  $C_{6,11}$ ,  $C_{6,22}$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , on détermine le coefficient de dispersion  $C_{6,12}$ , les termes de correction  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_{12}$ , puis les paramètres  $\sigma_{12}$  et  $\varepsilon_{12}$  à l'aide des règles de combinaison de Tang et Toennies valables pour les gaz rares, étendues aux gaz polyatomiques avec la correction proposée par Bzowski *et al.* (1988).
- Pour chaque température, on calcule la température réduite  $T^* = kT / \varepsilon_{12}$ . Selon la valeur de  $T^*$  et la nature du dimère considéré, on calcule  $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)$  avec l'équation (4.84), (4.85) ou (4.86), le paramètre adimensionnel  $C_{6,12}^*$  étant égal à  $C_{6,12} / \varepsilon_{12} \sigma_{12}^6$ .

Sur la figure 4.52, nous avons représenté l'intégrale de collision  $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)$  d'un mélange Rn-CO<sub>2</sub>, en considérant les deux types de corrélation présentées, celle portant sur les gaz polyatomiques s'arrêtant à  $T^* = 1$ . On voit que l'écart avec le modèle de sphères dures devient de plus en plus prononcé lorsque la température diminue. Sur le domaine de validité commun des deux corrélations, on voit que l'écart entre les deux n'est que de 6% environ, donc par souci de simplicité, nous n'en faisons pas la moyenne comme suggéré par Bzowski. On voit aussi que sur la gamme de températures martiennes, le prolongement de la corrélation « gaz polyatomique » à des températures plus basses s'écarte probablement peu de la corrélation « gaz rares », de sorte que l'utilisation de cette dernière n'induit sûrement pas d'erreur très significative. Rappelons que ce qui justifie l'utilisation de la corrélation « gaz rare » est d'une part l'hypothèse que le terme anisotrope d'induction en  $1/r^8$  est faible devant le terme de dispersion en  $1/r^6$ , d'autre part l'introduction de coefficients binaires  $\sigma_{12}, \epsilon_{12}, C_{6,12}$  caractéristiques d'un potentiel sphérique équivalent. Pour des mélanges avec des gaz polaires, la déviation avec le modèle « gaz rare » est sûrement plus brutale. Sur la figure 4.53, nous avons tracé la dépendance du coefficient de diffusion en fonction de la température, pour une pression de 7 mbar.

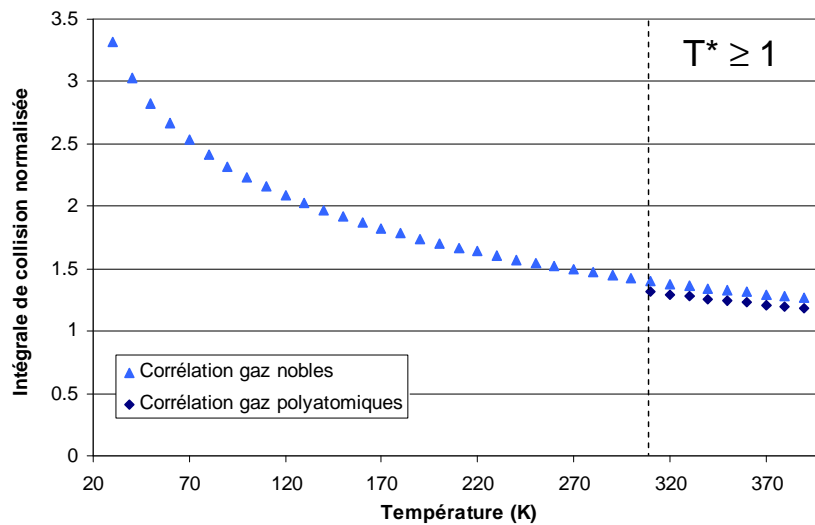


Figure 4.52 : Intégrale de collision  $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)$  d'un mélange Rn-CO<sub>2</sub> en fonction de la température. Deux corrélations sont utilisées : une corrélation valide pour les mélanges de gaz rares sur toute la gamme de températures et une corrélation valide pour les mélanges de gaz polyatomiques moléculaires et pour des températures réduites  $T^* \geq 1$ .

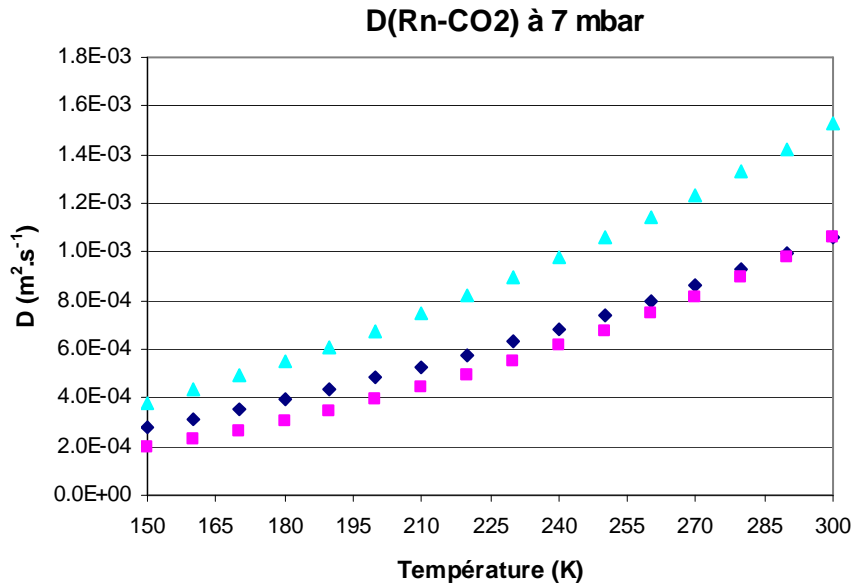


Figure 4.53 : Coefficient de diffusion du radon dans le CO<sub>2</sub> à 7 mbar en fonction de la température. Bleu foncé : valeurs déterminées dans cette étude. Rose : valeurs calculées en supposant une dépendance en T<sup>1/2</sup> (à pression fixée) et pour une intégrale de collision égale à sa valeur calculée à 300 K. Bleu clair : valeurs calculées en supposant une dépendance en T<sup>1/2</sup> (à pression fixée) et pour une intégrale de collision égale à 1. On voit donc que la présente étude permet de réduire l'erreur sur D<sub>12</sub> de ~40% à ~5% à 210 K.

#### 4.3.5.4. Vérification expérimentale

Comme il n'existe pas de données sur la diffusion du radon dans le CO<sub>2</sub>, nous avons testé l'approche décrite ci-dessus en considérant d'autres mélanges pour lesquels des données expérimentales existent (quoique limitées en température) et en comparant les prédictions aux valeurs expérimentales. Nous nous sommes intéressés aux :

- Coefficients de diffusion du radon dans l'air (supposé sous forme de N<sub>2</sub> uniquement), dans d'autres gaz rares (He, Ne, Ar) et dans l'hydrogène à 288 K et 1 bar; nous avons utilisé la corrélation « gaz rares » pour ces trois gaz rares (en prenant les valeurs des paramètres physiques compilées dans l'article Tang et Toennies (2003)) et pour H<sub>2</sub>, et la corrélation « gaz polyatomique » pour le mélange Rn-N<sub>2</sub>, avec pour N<sub>2</sub> les paramètres donnés par Bzowski *et al.* (1990).
- Coefficients de diffusion du néon, de l'argon, du krypton et du xénon dans le CO<sub>2</sub> à 300K et 1 bar (avec les paramètres de Tang et Toennies (2003) pour les gaz rares) ; nous avons testé les deux corrélations, mais la température des données expérimentales est trop élevée pour tester l'extension de la corrélation « gaz rare » à des valeurs de T\* inférieures à 1,2.

- Facteurs de thermodiffusion du radon, du krypton et du xénon dans le CO<sub>2</sub> à 339 K, 300 K et 428 K, respectivement (voir l'annexe 3 pour les détails).

Les résultats présentés dans le tableau 4.7. sont comparés aux données expérimentales de Hirst et Harrison (1939). D'autres mesures du coefficient de diffusion du radon dans l'air indiquent une valeur comprise entre 1,1 et  $1,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . L'accord avec les données Rn-He et Rn-Ne n'est pas très bon, mais l'écart avec les autres données est au maximum de 6%. Miller (1960) et Chakraborti (1966) ont déjà essayé par le passé de comparer résultats théoriques et expérimentaux relatifs au radon à l'aide d'estimations plus anciennes des paramètres  $\sigma_{11}$  et  $\varepsilon_{11}$  (Srivastava et Saxena, 1956 ; Miller, 1960) et de règles de combinaison moins sophistiquées que celles de Tang et Toennies, et sont parvenus au résultat qu'il n'était pas possible de rendre compte de toutes les mesures de diffusion de Hirst et Harrison et de facteur de thermodiffusion de Grew et Mundy (1961) avec un même jeu de paramètres. La connaissance de paramètres plus précis, de nouvelles règles de combinaison et de la loi des états correspondants de Kestin ne permet pas de résoudre ces différences, ce qui nous amène à la même conclusion que P. Chakraborti, à savoir que les résultats expérimentaux sont certainement entachés d'erreur.

Tableau 4.7 : Comparaison entre coefficients de diffusion mesurés et calculés, à une pression de 1 bar et une température de 288 K. La valeur de 1,1 obtenue avec de l'air a été obtenue par d'autres auteurs. Unité :  $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

| Mélange           | Hirst et Harrison (1939) | Prédiction |
|-------------------|--------------------------|------------|
| Rn-N <sub>2</sub> | 1,1-1,2 (Rn-Air)         | 1,12       |
| Rn-H <sub>2</sub> | 4,76                     | 4,82       |
| Rn-He             | 3,51                     | 4,62       |
| Rn-Ne             | 2,17                     | 1,85       |
| Rn-Ar             | 0,92                     | 0,89       |

La comparaison avec les données CO<sub>2</sub> montrent un bon accord, à moins de 6% près, entre théorie et expérience. La corrélation « gaz polyatomiques » donne des résultats légèrement meilleurs pour le krypton et le xénon. Pour ces deux gaz, l'écart avec la corrélation « gaz nobles » est à peu près égal à l'écart observé sur la figure 4.52.

Tableau 4.8 : Comparaison entre coefficients de diffusion calculés et mesurés (Durbin et Kobayashi, 1962; Kestin et Ro, 1976; Robjohns et Dunlop, 1981), à une pression de 1 bar et une température de 300 K. Unité :  $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . GN/GP : calculs effectués avec la corrélation « gaz nobles » / « gaz polyatomiques ».

| Mélange              | Robjohns et Dunlop (1981) | Kestin et Ro (1976) | Durbin et Kobayashi (1962) | Prédiction (GN) | Prédiction (GP) |
|----------------------|---------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
| Ne - CO <sub>2</sub> | 2,73                      | 2,59                | -                          | 2,69            | 2,73            |
| Ar - CO <sub>2</sub> | -                         | 1,47                | -                          | 1,48            | 1,57            |
| Kr - CO <sub>2</sub> | 1,17                      | -                   | 1,19                       | 1,11            | 1,18            |
| Xe - CO <sub>2</sub> | 0,94                      | -                   | -                          | 0,90            | 0,96            |

Les résultats obtenus sur les coefficients de diffusion suggèrent que l'incertitude sur la valeur de  $D_{12}$  doit être de l'ordre de 5% à température ambiante, et peut-être un peu plus grande à température plus basse.

Enfin, les calculs de facteurs de thermodiffusion sont comparés aux données de Pazdur (1979) et aux calculs de Papari et Boushehri (1999), basés sur une méthode d'inversion à partir de mesures de viscosité, dans le tableau 4.9. L'écart est plus important, mais il y a deux raisons à cela : d'une part, les mesures de facteur de thermodiffusion sont les plus imprécises (par rapport aux mesures de viscosité et de diffusion), avec généralement des incertitudes de l'ordre de 20 à 30% (les incertitudes sur les calculs de Papari et Boushehri sont, elles, estimées à 25%) ; d'autre part, c'est sur le calcul du facteur de thermodiffusion que les hypothèses de collisions élastiques et de potentiel isotrope sont les plus critiques. La théorie de Enskog-Chapman ne tient en effet pas compte de la quantité importante d'énergie qui peut être transportée par les degrés de liberté internes des molécules (voir McCourt (2003a) pour une discussion détaillée sur ce sujet, et McCourt (2003b) pour une application au  $\text{CO}_2$ ). Ne pas prendre en compte les collisions inélastiques peut conduire à des erreurs allant de 10% à haute température jusqu'à 60% à basse température. De plus, nous n'avons retenu que l'approximation du premier ordre du facteur de thermodiffusion (e.g., Mason, 1957a, 1957b).

Tableau 4.9 : Comparaison entre facteur de thermodiffusion calculé et mesuré (pour le mélange Rn- $\text{CO}_2$ ) ou prédit par une méthode d'inversion des mesures de viscosité (pour les mélanges Kr- $\text{CO}_2$  et Xe- $\text{CO}_2$ ).

| Mélange           | Pazdur (1979)             | Prédiction |
|-------------------|---------------------------|------------|
| Rn- $\text{CO}_2$ | 0,044 +/- 0,014           | 0,061      |
|                   | Papri et Boushehri (1999) |            |
| Kr- $\text{CO}_2$ | 0,042                     | 0,038      |
| Xe- $\text{CO}_2$ | 0,096                     | 0,077      |

Pour conclure, nous pouvons souligner le manque – surprenant – de données expérimentales relatives aux propriétés de transport moléculaires du radon, alors qu'il existe de nombreuses données relatives aux autres gaz rares. Il serait intéressant de refaire les expériences de Hirst et Harrison, dont certaines sont visiblement problématiques, pour vérifier les résultats théoriques de Runeberg et Pyykkö, de Tang et Toennies, et tester l'extension de Najafi *et al.* aux basses températures (rappelons que  $T^* \leq 1,2$  est atteint plus facilement pour le radon que pour les autres gaz nobles,  $\epsilon(\text{Rn-Rn})$  étant plus grand). Mesurer la diffusion du radon dans plusieurs gaz moléculaires permettrait aussi de voir si cette corrélation est valable pour des mélanges plus complexes. Plus largement, ceci contribuerait de manière significative à la compréhension des propriétés de transport des gaz rares qui, comme nous l'avons esquissé, ont été et sont toujours à la base de la compréhension des interactions moléculaires. A titre anecdotique, le fait que les données

expérimentales sur le radon remontent aux années 1930 et que les travaux théoriques ou d'analyse de Srivastava et Saxena (1956), Miller (1960) et Chakraborti (1966) aient échappé à Runeberg et Pyykkö (1998) et Tang et Toennies (2003) montre que le terrain expérimental sur ce sujet est encore aujourd'hui quasiment vierge. La technique de chromatographie en phase gazeuse à flux inversé utilisée par Gavril *et al.* (2004) pour mesurer les coefficients de diffusion semble facilement adaptable à la mesure de la diffusion du radon. Vu les faibles concentrations de radon, la mesure du coefficient de diffusion en fonction de la température semble la méthode la plus facile à mettre en œuvre pour tester les résultats théoriques.

## 4.4. Détermination du coefficient d'adsorption

### 4.4.1. Éléments de théorie

Le transport des gaz dans un milieu poreux est limité par son adsorption sur les parois. Quand une molécule gazeuse rencontre une surface solide ou liquide, les forces intermoléculaires entre cette molécule et les atomes constitutifs de la surface, qui sont soumis à un équilibre incomplet des forces d'attraction, conditionnent l'issue de la collision. Si la molécule garde ou acquiert suffisamment d'énergie thermique pendant la collision, elle peut surmonter les forces d'attraction auxquelles elle est soumise et retourner en phase gazeuse. La cession d'une trop grande part de son énergie thermique aux atomes de la surface conduit à la rétention de la molécule sur la surface. La probabilité de piégeage (ou coefficient de condensation s'il s'agit d'une surface liquide) dépend de la nature de la molécule et de la température. Pour les gaz rares, les seules forces mises en jeu sont les forces de Van der Waals, de type forces de dispersion (forces de London) et forces d'induction (forces de Debye), comme rappelé au chapitre (4.3.5). L'adsorption des gaz rares correspond donc exclusivement à de la physisorption, par opposition à la chimisorption qui implique un transfert d'électrons entre le gaz et le solide et la formation d'une liaison covalente. Les forces mises en jeu sont de même nature que les forces intervenant dans la condensation et la formation d'un liquide, et les films d'adsorption se comportent d'ailleurs comme des gaz ou des liquides bidimensionnels (de Boer, 1968), caractérisés par une perte de degrés de liberté et donc une diminution d'entropie (le phénomène d'adsorption est donc exothermique). Le radon étant le plus polarisable des gaz rares, il est aussi celui qui possède l'enthalpie de sublimation et les enthalpies d'adsorption les plus élevées, comme indiqué sur la figure 4.54. La corrélation entre enthalpie de sublimation et enthalpie d'adsorption souligne la similarité des deux processus. On remarque aussi que l'enthalpie de désorption (valeur absolue de l'enthalpie d'adsorption) est plus élevée que l'enthalpie de sublimation, ce qui signifie que les atomes de gaz rares adsorbés se trouvent à un niveau d'énergie plus faible que les mêmes atomes à l'état solide ou liquide.

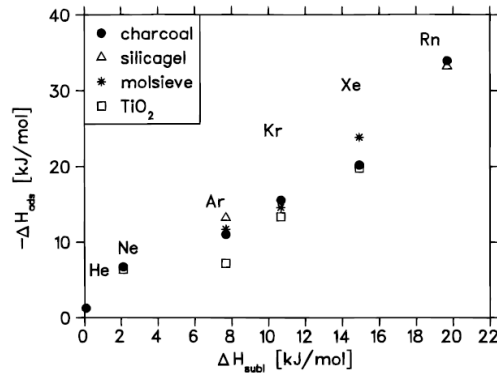


Figure 4.54 : Corrélation entre enthalpie d'adsorption des gaz rares sur différents adsorbants et enthalpie de sublimation (Eichler *et al.*, 2000).

Lorsqu'une molécule est adsorbée, elle reste piégée sur la surface jusqu'à ce qu'elle acquiert par agitation thermique une énergie nécessaire pour surmonter les forces d'attraction. En moyenne, elle reste adsorbée pendant un temps  $\tau$  tel que :

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad (4.87)$$

où  $\tau_0$  est le temps caractéristique des oscillations des molécules adsorbées (vibrations perpendiculaires à la surface), de l'ordre de  $10^{-13}$  s (de Boer, 1968 ; Eichler *et al.*, 2000) et  $Q = -\overline{\Delta H}_{ads}$  est la valeur absolue de l'enthalpie différentielle d'adsorption (que nous appellerons enthalpie d'adsorption par la suite), qui dépend de l'intensité des forces d'attraction entre le substrat et la phase adsorbée et donc de la nature du substrat et du gaz. Elle correspond à l'énergie libérée quand une mole de gaz passe de l'état gazeux à l'état adsorbé, et donc aussi à l'énergie qu'elle doit acquérir pour s'évaporer de la surface. Dans la limite des faibles concentrations dans la phase gazeuse et dans la phase adsorbée (ce qui est toujours le cas avec les concentrations « naturelles » de radon), il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et, si de plus l'adsorption est réversible, la relation entre les concentrations des deux phases à l'équilibre se réduit à une simple relation de proportionnalité, dite loi de Henry (qui est la limite de l'isotherme de Langmuir à basse pression) :

$$k_{ads} = \frac{C_{ads}}{C_a} \quad (4.88)$$

où nous utilisons les mêmes notations que dans le chapitre 3 :

$k_{ads}$  = coefficient d'adsorption ( $m^3 \cdot kg^{-1}$ ) : dans la limite de faible concentration, cette constante est indépendante de la concentration.

$C_a$  ,  $C_{ads}$  = activités en radon par unité de volume d'air ( $Bq \cdot m^{-3}$ (air)) et par unité de masse solide ( $Bq \cdot kg^{-1}$ ), respectivement.



A l'équilibre, le flux d'atomes de la phase gazeuse qui rencontrent la surface et s'adsorbent est égal au flux d'atomes qui sont désorbés, de sorte que la quantité stationnaire d'atomes adsorbés s'écrit :

$$C_{ads}^S = (1 - \alpha) \phi \tau \quad (4.89)$$

où  $C_{ads}^S$  s'exprime en  $\text{Bq.m}^{-2}$  (ou  $\text{atomes.m}^{-2}$ ),  $\phi$  est le flux d'atomes incidents ( $\text{Bq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et  $(1 - \alpha)$  est la probabilité de piégeage ( $\alpha$  est la probabilité de réflexion). Or, d'après la théorie cinétique des gaz :

$$\phi = \frac{C_a \bar{v}_m}{4} = C_a \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (4.90)$$

où  $M$  est la masse molaire du radon et  $R$  la constante des gaz parfaits. Sachant que  $C_{ads} = S C_{ads}^S$ , où  $S$  est la surface spécifique du substrat ( $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  la porosité et  $\rho_b$  la masse volumique apparente, on obtient finalement :

$$k_{ads}(T) = \underbrace{S \times (1 - \alpha) \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}}_{k_{ads}^0(S)} \times \tau_0 e^{Q/RT} \quad (4.91)$$

On obtient ainsi les expressions des constantes d'adsorption-désorption introduites au chapitre 3 :

$$k_{ads} = \frac{\varepsilon}{\rho_b} \frac{\alpha_{a \rightarrow s}}{\alpha_{s \rightarrow a}} = \frac{\varepsilon}{\rho_b} \times \frac{\rho_b S}{\varepsilon} (1 - \alpha) \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \times \tau_0 e^{Q/RT} \quad (4.92)$$

d'où :

$$\alpha_{a \rightarrow s} = \frac{\rho_b S}{\varepsilon} (1 - \alpha) \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (4.93)$$

et :

$$\alpha_{s \rightarrow a} = \frac{1}{\tau_0} e^{-Q/RT} \quad (4.94)$$

Le préfacteur varie légèrement en fonction de la température, non seulement *via* la vitesse thermique, mais aussi *via* le facteur  $\tau_0$ , qui, selon l'état dans lequel se retrouve la molécule adsorbée (en termes de mobilité), peut être fonction de la température (voir de Boer, 1968, §143). Nous ne retiendrons cependant que la dépendance exponentielle, qui domine largement (et nous verrons que les résultats expérimentaux justifient *a posteriori* cette dépendance). Aussi, on obtient  $Q$  en mesurant  $k_{ads}$  pour plusieurs températures, en remarquant que :

$$\ln (k_{ads}(T)) = \frac{Q}{RT} + \ln (k_{ads}^0) \quad (4.95)$$

En réalité, la surface des matériaux géologiques est très hétérogène, et caractérisée par des sites d'adsorption d'énergies différentes. En particulier, la présence de mésopores, de microfissures, *etc.*, dans lesquels l'atome adsorbé est entouré d'un nombre plus important d'atomes du solide et se trouve donc plus fortement lié, peut conditionner la valeur effective de l'enthalpie d'adsorption plus que la nature même des groupements fonctionnels qui se trouvent en surface. Par exemple, la qualité des charbons actifs repose sur leur large surface spécifique mais aussi sur leur sélectivité vis-à-vis de certaines espèces gazeuses, et cette sélectivité peut être basée soit sur la nature des groupements fonctionnels (en particulier leur caractère polaire ou apolaire, ou la présence d'ions), soit sur le rapport entre la taille des pores et la taille des molécules à piéger, voire sur leur forme sphérique ou linéaire. L'adsorption du CO<sub>2</sub> sur les charbons actifs est, par exemple, sensible à la fois à la présence d'oxydes et à la taille des pores (Mochida *et al.*, 1995). De même, Nakayama *et al.* (1994) fournissent l'exemple d'un type de charbons actifs qui possède une surface spécifique très grande, mais des capacités de rétention du radon médiocres car l'essentiel de cette surface est constitué de pores dans lesquels le radon ne peut s'introduire. Le facteur Q représente donc une valeur moyenne de la distribution en énergie des sites d'adsorption, dont l'hétérogénéité résulte des différences de minéralogie et de structure géométrique. Il dépend aussi de la présence d'autres gaz adsorbables.

L'adsorption de l'eau sur des matériaux géologiques est assez peu sensible à la minéralogie (Zent et Quinn, 1997). Ramenés à surface spécifique identique, les coefficients d'adsorption du radon mesurés par Schery et Whittlestone (1989) montrent aussi une relative insensibilité à la minéralogie (Tableau 4.10), hormis la bentonite. La valeur obtenue pour le JSC Mars-1, indiquée pour comparaison, est tout à fait cohérente avec les autres mesures. On peut donc étendre sans trop de risques les résultats obtenus pour le JSC Mars-1 à d'autres types de matériaux, pourvu que l'on prenne en compte la différence de surface spécifique.

Avant d'en venir à la détermination expérimentale de l'enthalpie d'adsorption et du préfacteur  $k_{ads}^0$ , précisons que pour des gaz « stables » n'étant pas détruits chimiquement ou par désintégration, l'adsorption n'a d'effet retard ou réducteur sur le flux gazeux traversant un lit adsorbant qu'en régime transitoire : en régime permanent, la valeur du flux ne dépend en effet pas du coefficient d'adsorption puisque, statistiquement, chaque molécule qui est adsorbée est compensée par une molécule qui est désorbée, l'une prenant la suite de l'autre dans son transport. En revanche, pour un gaz tel que le radon, qui a une durée de vie limitée, l'effet de l'adsorption est bien de limiter le flux, même en régime permanent. Chaque temps  $\tau$  perdu au contact d'une paroi diminue ses chances d'atteindre la surface.

Tableau 4.10 : Coefficients d'adsorption de divers types de sols et diverses minéralogies obtenus à 0°C et pour une humidité relative de 0% (Schery et Whittlestone, 1989) : valeurs brutes et valeurs ramenées à surface spécifique constante (= 1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Les valeurs obtenues pour le JSC Mars-1 sont indiquées pour comparaison.

|                               | k <sub>0</sub> (ml/g) | Surface BET (m <sup>2</sup> /g) | k <sub>0</sub> (ml/g) pour S=1m <sup>2</sup> /g |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------|---|
| Grès                          | 0,41                  | 4,3                             | 0,095   |
| Granite                       | 0,12                  |                                 |   |
| Loam sableux graveleux        | 1,35                  | 16                              | 0,084   |
| Sédiments riches en chabasite | 2,17                  |                                 |   |
| Terre à jardin                | 1,1                   |                                 |   |
| Tourbière (sphaigne)          | 10,4                  | 1,2                             | 8,667   |
| Loam limono-argileux          | 4,9                   | 16                              | 0,306   |
| Argile maigre                 | 3,2                   | 21                              | 0,152   |
| Bentonite                     | 20,4                  | 18                              | 1,133   |
| Sable (quartz)                | <0.03                 |                                 |   |
| Roche basaltique              | <0.06                 | 0,22                            | <0.273  |
| Monzonite quartzifère         | 0,2                   | 0,67                            | 0,299   |
| Schiste bitumeux              | 1,87                  | 7,2                             | 0,260   |
| Calcaire                      | <0.08                 | 0,37                            | <0.216  |
| JSC-Mars 1                    | 11,5                  | 80                              | 0,144   |

#### 4.4.2. Mesure du coefficient d'adsorption en fonction de la température

Pour des raisons qui apparaîtront plus loin, nous avons eu recours à deux méthodes de mesure du coefficient d'adsorption : une méthode dynamique, inspirée de la chromatographie en phase gazeuse, et une méthode statique d'adsorption-désorption. Nous en présentons les principes, les dispositifs expérimentaux associés et les résultats.

##### 4.4.2.1. Expérience dite de chromatographie en phase gazeuse

###### 4.4.2.1.1. Principe de la méthode

La mesure du coefficient d'adsorption par chromatographie en phase gazeuse consiste à injecter une impulsion de radon dans un gaz porteur en amont d'une colonne remplie du substrat à analyser (en l'occurrence, le JSC Mars-1) et à en mesurer le temps de rétention moyen en sortie de colonne. Voyons à présent comment l'étude du profil d'élution permet de remonter au coefficient d'adsorption.

Le transfert d'un gaz dans une colonne chromatographique peut être décrit par un système d'équations différentielles et de conditions limites basées sur la conservation de la masse et sur une description plus ou moins détaillée des transferts de masse dans l'espace interparticulaire (entre les particules poreuses du substrat) et dans l'espace intraparticulaire (dans la porosité interne des particules du lit stationnaire). Malheureusement, ce système ne peut être résolu analytiquement qu'en faisant des hypothèses simplificatrices (e.g., Lapidus et Amundson, 1952) et les solutions sont difficiles à utiliser en pratique car les profils d'élution analytiques théoriques sont, du fait des simplifications faites, généralement difficiles à ajuster aux profils d'élution observés. Certaines distributions ne peuvent être caractérisées par aucune distribution connue. Une méthode d'analyse beaucoup plus commode consiste donc à s'intéresser aux moments de la fonction de densité de probabilité que constitue le profil d'élution (les 5 premiers moments en pratique) : son moment d'ordre zéro (aire totale du profil d'élution), sa moyenne (1<sup>er</sup> moment), sa variance autour de la moyenne (2<sup>ème</sup> moment central), son coefficient de dissymétrie (3<sup>ème</sup> moment central) et son coefficient d'aplatissement ou kurtosis (4<sup>ème</sup> moment central), ces deux derniers moments (ainsi que les moments d'ordre supérieur) caractérisant l'écart du profil à un profil gaussien. Giddings et Eyring (1955), Giddings (1965) et d'autres après eux (e.g., Dondi et Remelli, 1986) ont dévoilé la signification physique de ces coefficients par la théorie stochastique de la chromatographie, dans laquelle les interactions d'une molécule de l'adsorbat avec l'adsorbant sont traitées comme un processus dynamique probabiliste. Le lien entre le système d'équations différentielles décrivant le transport de l'adsorbat et les moments du profil d'élution peut être fait en résolvant ces équations appliquées à la transformée de Laplace de la fonction inconnue (la concentration de l'adsorbat dans la colonne). Si l'inversion de cette transformée s'avère bien souvent impossible, il est en revanche possible de déterminer les moments statistiques de la solution dans l'espace temporel à partir de la connaissance de sa transformée de Laplace (Kucera, 1965; Grubner, 1968; Grushka, 1972). De cette façon, il est possible de relier analytiquement les moments de la courbe d'élution aux paramètres physiques présents dans les équations (coefficients d'adsorption, coefficients de diffusion, vitesse du gaz porteur, porosité, longueur de la colonne, taux de transfert, etc.). Cette approche permet, d'une part, de déterminer ces paramètres en mesurant les moments, d'autre part d'étudier *a priori* l'influence des paramètres expérimentaux (longueur de la colonne, vitesse du gaz, température, etc.) sur la forme du profil d'élution (Grushka, 1972). Enfin, connaissant les moments de la distribution, il est possible de fournir une description mathématique exacte de ce profil, à l'aide de séries infinies dont les coefficients sont les moments déterminés expérimentalement et qui convergent vers une gaussienne pour des temps de rétention infinis (séries de Gram-Charlier ou de Poisson-Charlier), résultat que confirment aussi l'approche stochastique et les solutions analytiques dans des cas simples.

La détermination du coefficient d'adsorption du radon et l'étude de l'efficacité de filtres à radon sont habituellement réalisées par chromatographie pour les charbons actifs, que ce soit à l'aide d'une forme analytique simplifiée de la courbe d'élution (Strong et Levins, 1978), ou de l'analyse des moments statistiques (Nakayama *et al.*, 1994; Gaul, 2003; Gaul et Underhill, 2005). Nous ne

nous intéresserons qu'à la détermination du coefficient d'adsorption, pour lequel la mesure du premier moment (le temps moyen de rétention dans la colonne) est suffisante. Nous illustrerons néanmoins, de manière qualitative, les effets des contraintes expérimentales auxquelles nous avons été confrontés sur la forme du profil d'éluion, à partir des résultats obtenus par Grushka sur les paramètres affectant l'asymétrie et le kurtosis.

En combinant les notations de Grubner et de Grushka, on montre que le temps de rétention moyen, c.à.d. le premier moment de la courbe d'éluion  $m_1$  normalisé par le moment d'ordre zéro  $m_0$  (égal à l'aire totale sous la courbe ou encore au comptage total), s'écrit :

$$\overline{\tau_R} = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} t C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \left( \frac{L}{u} + \frac{2(D_g + Au)}{u^2} \right) (1+k) \quad (4.96)$$

où  $L$  est la longueur de la colonne,  $u$  la vitesse du gaz porteur,  $k$  un coefficient de partition ou d'adsorption normalisé (sans unité) et  $D_g$  et  $A$  les deux premiers termes du développement du coefficient de diffusion longitudinal, le transport le long de l'axe de la colonne se faisant aussi par diffusion :  $D_g$  est le coefficient de diffusion de l'adsorbat dans le gaz porteur et  $A$  un coefficient d'*eddy diffusion* caractérisant le transfert de molécules d'une ligne de courant à une autre lorsqu'il y a un gradient radial de vitesse. Pour  $k=k_0$ , l'équation (4.96) donne l'expression du temps de rétention du gaz élué dans la colonne lorsqu'il n'y a pas d'adsorption, c.à.d. lorsque celui-ci suit passivement le gaz porteur. Le coefficient  $k_0 = 0$  si le substrat ne possède pas de porosité interne, mais est proportionnel au rapport des porosités intra- et inter-particulaires s'il en possède une. Si l'on néglige les termes de diffusion, ce qui est d'autant plus valable que  $u$  et  $L$  sont grands, le coefficient d'adsorption  $k_{ads}$  tel que défini jusqu'à présent (en  $\text{mL.g}^{-1}$ ) est donné par la relation (d'après 4.96) :

$$k_{ads} = \frac{\overline{\tau_R} D}{m} - \frac{V}{m} \quad (4.97)$$

où  $m$  est la masse du substrat (g),  $D$  le débit volumique du gaz porteur ( $\text{mL.s}^{-1}$ ) et  $V$  le volume libre de la colonne, comprenant la porosité interparticulaire, la porosité interne et les volumes morts en amont et en aval de la colonne, du point d'injection au volume de détection. Pour le radon, l'expression de  $\overline{\tau_R}$  doit prendre en compte les pertes par désintégration lors de son transit dans la colonne (Gaul, 2003):

$$\overline{\tau_R} = \frac{\int_0^{\infty} t C(t) e^{-\lambda t} dt}{\int_0^{\infty} C(t) e^{-\lambda t} dt} \quad (4.98)$$

Cependant, vu les temps de rétention mis en jeu, cette prise en compte a un impact négligeable.

Trois points importants sont à souligner. D'une part, le produit  $\overline{\tau_R} D$  ne dépend pas de  $D$ ,  $\overline{\tau_R}$  étant inversement proportionnel à  $D$ , ce qui veut dire que le réglage du débit n'a pas d'influence sur la détermination expérimentale de  $k_{ads}$ , ce qui a été vérifié à de multiples reprises par de nombreux auteurs. D'autre part,  $\overline{\tau_R}$  ne dépend pas de la cinétique de l'équilibre entre phase gazeuse et phase adsorbée (Giddings et Keller, 1968). Enfin, le temps correspondant au maximum du pic d'élution n'a pas d'interprétation physique simple. C'est bien le temps moyen qui est important.

#### 4.4.2.1.2. Dispositif expérimental et procédure

Le dispositif chromatographique utilisé est représenté sur le schéma ci-dessous. Le radon est injecté au niveau du septum à l'aide d'une seringue contenant quelques dizaines de kBq de radon et dont le fond est tamisé d'un puissant dessiccant (anhydride phosphorique  $P_2O_5$ ) de manière à ce que l'air injecté avec le radon soit parfaitement sec. Le bain thermostaté utilisé est rempli d'huile et peut opérer entre  $-35^\circ C$  et  $+55^\circ C$ . Après avoir été placées sous étuve à  $180^\circ C$  pendant plusieurs heures, les cendres volcaniques (JSC Mars-1) sont déversées dans la colonne, agitées, puis comprimées à l'aide d'un ressort et de deux grilles fines installées de part et d'autre de l'échantillon. Le diamètre de la colonne est de 2,4 cm et sa longueur de 20 cm, ce qui permet de loger environ 75 g de cendres. La longueur est malheureusement limitée par la taille du bain thermostatique.

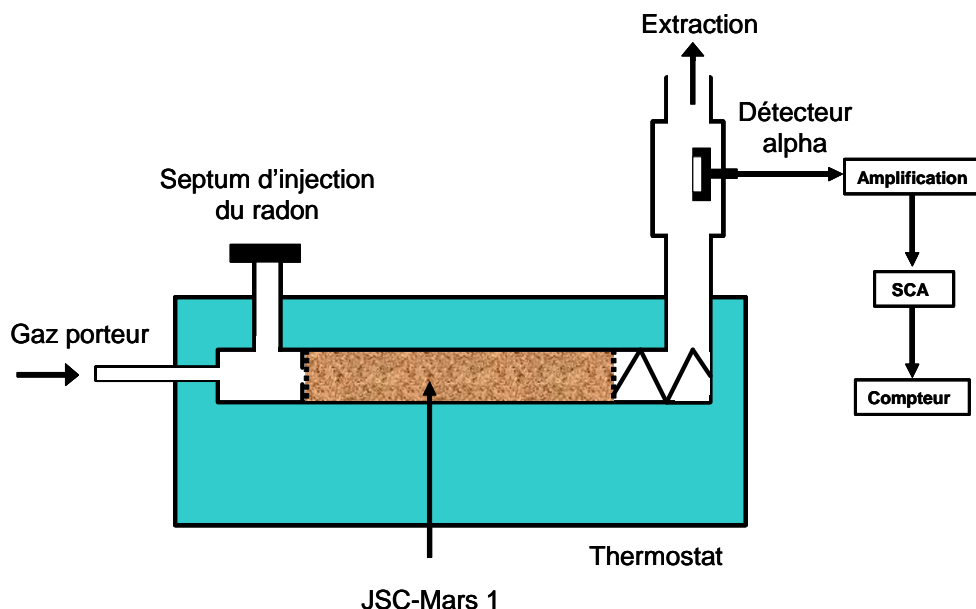


Figure 4.55 : Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour la chromatographie.

Le gaz porteur utilisé est de l'hélium haute pureté dit 6.0 ( $\geq 99,9996$  Vol.%) contenant moins de 0,5 vpm de vapeur d'eau (le gaz est donc à peu près aussi sec que l'atmosphère martienne). L'hélium présente l'avantage de ne pas être adsorbé. Pour étudier l'influence du CO<sub>2</sub> sur l'adsorption du radon, nous avons également mesuré l'enthalpie d'adsorption et le préfacteur dans des conditions de pression partielle similaires aux conditions martiennes, en faisant circuler un gaz porteur constitué d'un mélange d'hélium et de CO<sub>2</sub>, avec des débits respectifs de 450 et 3 mL.min<sup>-1</sup>. Le maintien de cet écart impose un débit total assez important, qui induit malheureusement une asymétrie du pic d'élution.

La détection du pulse de radon en sortie de colonne chromatographique se fait à l'aide d'un détecteur alpha de type PIPS, raccordé à un préamplificateur, à un amplificateur puis à un discriminateur (SCA, pour *Single Channel Analyzer*) dont la sortie TTL est envoyée vers un compteur à balayage temporel avec une période d'intégration fixée à 5 secondes.

Le choix de la géométrie du volume de comptage n'est pas fortuit et mérite quelques précisions. Le problème métrologique spécifique au radon provient du fait qu'il n'est pas possible de le mesurer séparément de ses deux descendants émetteurs alpha (le <sup>218</sup>Po et le <sup>214</sup>Po). Ceux-ci contribuent donc au comptage total, mais avec un effet retard qui accentue la traînée du profil d'élution, rendant plus délicate la détermination du temps de rétention moyen. La détection du radon en sortie de colonne se fait habituellement à l'aide d'un scintillateur, qui présente deux inconvénients : une faible résolution spatiale (à cause de son volume généralement assez important) et une inaptitude à faire de la spectroscopie (mesure de l'énergie des alphas). Cela ne pose pas de problème lorsque les mesures d'adsorption du radon par chromatographie portent sur des charbons actifs, qui ont une capacité de rétention telle que le temps moyen d'élution est grand devant la demi-vie du <sup>218</sup>Po (qui est le plus gênant, car il possède l'activité spécifique la plus grande). Certains auteurs utilisent aussi une méthode de déconvolution du signal (Strong et Levins, 1978; Gaul et Underhill, 2005). Dans notre cas, le problème est beaucoup plus crucial, pour plusieurs raisons. D'une part, la surface spécifique du lit stationnaire est bien plus réduite que celle des charbons actifs et le temps de rétention est donc comparable aux demi-vies des descendants ; d'autre part, nous n'avons pu compenser la relativement faible capacité de rétention du substrat par une longueur de colonne plus grande pour des raisons purement matérielles. Enfin, nous avons dû utiliser un débit d'hélium assez important, ce qui fait que le pic d'élution est relativement dissymétrique, rendant tout signal parasite au niveau de la traînée d'autant plus gênant (il faut en effet fixer une borne supérieure à l'intégration temporelle du signal, et cela rend le choix de cette limite plus délicat). Nous avons donc assemblé un volume de détection qui permette d'éviter ces problèmes. Le fait d'utiliser un semi-conducteur comme détecteur permet déjà de déterminer l'énergie des particules détectées. Mais cela n'est pas suffisant, car l'énergie des descendants est dégradée dans le volume de la chambre de détection, et devient donc indiscernable de celle du radon, dont la signature n'est pas spectralement fine (le radon constitue une source volumique). L'idée est donc de bénéficier du faible pouvoir d'arrêt des atomes d'hélium – le gaz porteur – et donc de la relativement grande

portée des particules alpha émises par les descendants, pour placer le détecteur à une distance des parois telle que les pics alphas soient autant que possible séparés. Il suffit ensuite de régler le niveau supérieur du SCA de façon à ce que seuls les pics provenant du radon soient digitalisés et envoyés au compteur. Un compromis doit cependant être trouvé entre augmentation du volume mort, risque de compter des alphas du  $^{218}\text{Po}$  et d'accentuer la traînée, et dégradation du rendement de comptage en réduisant la fenêtre de comptage. Un spectre caractéristique de la réponse du système de détection, obtenu en connectant un *Multi-Channel Analyzer* (MCA) en sortie de l'amplificateur, est présenté sur la figure 4.56. Le problème est de transposer ce dispositif à un gaz porteur plus dense : dans ce cas, le pic du  $^{218}\text{Po}$  se superpose à celui du radon (Figure 4.57). C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris un deuxième type d'expériences pour mesurer le coefficient d'adsorption du radon dans l'air (méthode statique), qui nous est utile d'une part pour corriger les mesures d'émanation (voir §4.2.2.3.2.), d'autre part pour comparer nos résultats aux valeurs de la littérature (Tableau 4.10). Nous avons néanmoins effectué quelques mesures chromatographiques avec de l'air, mais il est difficile d'évaluer leur précision.

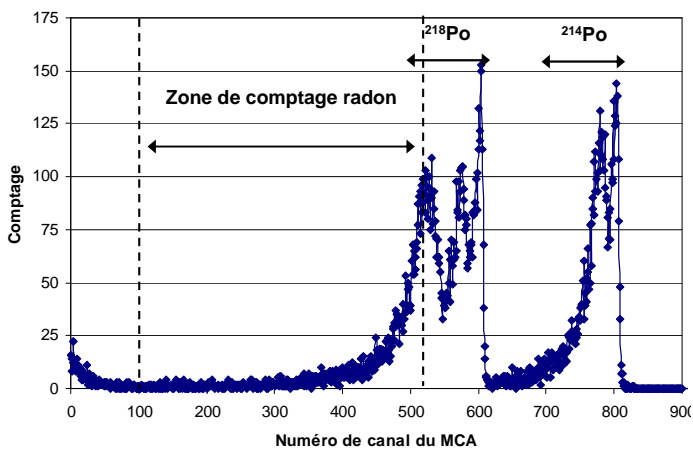


Figure 4.56 : Spectre alpha en énergie du profil d'éluion, en présence d'hélium (au niveau du volume de comptage) : les régions occupées par les différents radioéléments sont presque disjointes. Les traits discontinus correspondent aux seuils inférieur et supérieur du discriminateur. Les doubles pics des descendants correspondent aux dépôts sur la surface du détecteur et sur la paroi faisant face au détecteur.

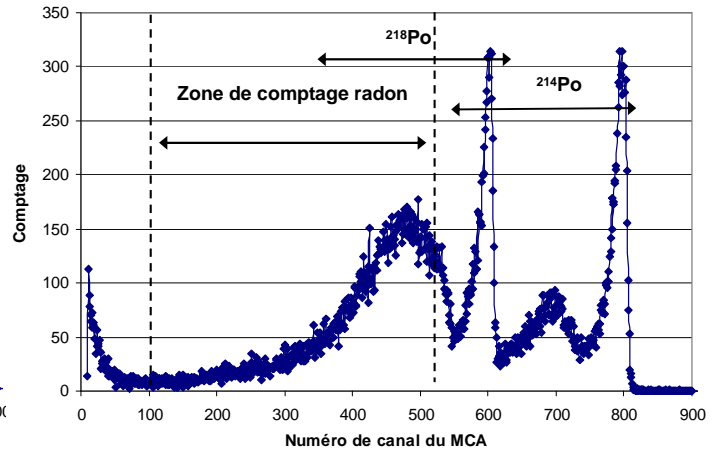


Figure 4.57 : Comme ci-contre, mais en présence d'air. Les régions spectrales se recouvrent largement et une bonne partie du signal  $^{218}\text{Po}$  tombe dans la fenêtre de comptage. Ces deux figures constituent une illustration simple de la différence de parcours des alphas dans l'air (4 cm) et dans l'hélium (31 cm) à pression atmosphérique.

L'autre difficulté qui est apparue est la dégradation progressive de la capacité de rétention de la colonne, qui peut avoir deux origines. D'une part, la rétention d'eau, et ce, malgré le niveau de pureté de l'hélium : après plusieurs jours d'utilisation de la même colonne, le gain en masse est de l'ordre de 1 à 2% par rapport à la masse sèche, ce qui peut suffire à réduire le coefficient d'adsorption de 50%, d'après la relation (4.103). D'autre part, la sédimentation possible des particules les plus fines à la partie inférieure de la colonne horizontale, ou l'entraînement de celles-ci par le gaz, créant un chemin préférentiel qui devient de plus en plus important (d'où un



transfert de plus en plus rapide), malgré la tension du ressort pour assurer la cohésion de l'ensemble des particules très polydispersées. Concernant le premier problème, il est apparu impossible de régénérer la colonne et de la ramener à son état d'origine en la réchauffant à seulement +55°C (la limite haute de l'utilisation de l'huile) et une régénération "hors bain" aurait été possible mais trop coûteuse en temps de mise en œuvre; concernant le second problème, il aurait été préférable de mettre la colonne en position verticale, mais à nouveau, les dimensions du bain thermostaté ne l'ont pas permis. Les contraintes posées par ce problème de dégradation de la colonne ont imposé d'effectuer une série complète de mesures (balayage en température de la courbe 4.61 avec de l'hélium, puis avec de l'hélium+CO<sub>2</sub>) dans une même journée, ce qui a entraîné l'utilisation d'un débit de gaz assez élevé (également imposé par le rapport He/CO<sub>2</sub>) et une augmentation du bruit de fond. Il était impossible d'attendre la décroissance complète des descendants entre deux injections (décroissance des descendants n'ayant pu être éliminés par la procédure décrite plus haut).

#### 4.4.2.1.3. Résultats

##### 4.4.2.1.3.1. Profils d'élution

La figure 4.58 illustre l'influence de la température sur le temps de rétention du "pulse" de radon. Ces profils ont été obtenus pour d'assez faibles valeurs du débit d'hélium (80 mL.min<sup>-1</sup>), ce qui fait qu'ils ont une forme quasiment gaussienne à basse température. On remarque l'asymétrie croissante du pic lorsque la température augmente, c'est-à-dire lorsque le temps de rétention diminue.

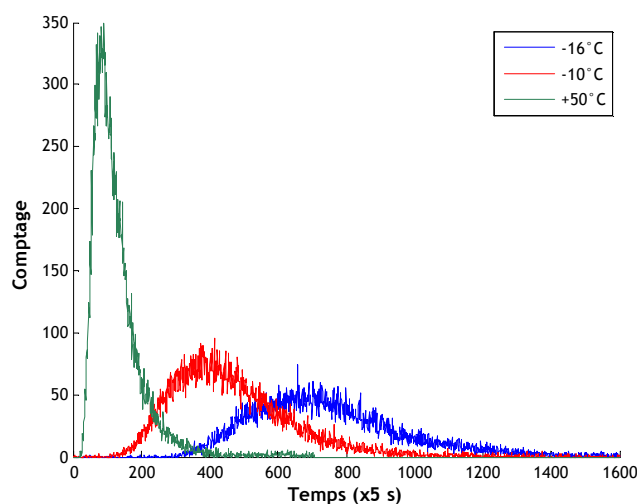


Figure 4.58 : Courbes d'élution du radon en sortie de colonne chromatographique, pour trois températures différentes.

La figure 4.59 illustre l'effet de l'ajout de 0,7% de CO<sub>2</sub>. L'augmentation du débit d'hélium à 450 mL.min<sup>-1</sup> entraîne une asymétrie plus prononcée par rapport aux pics de la figure 4.58, même sans présence de CO<sub>2</sub>.

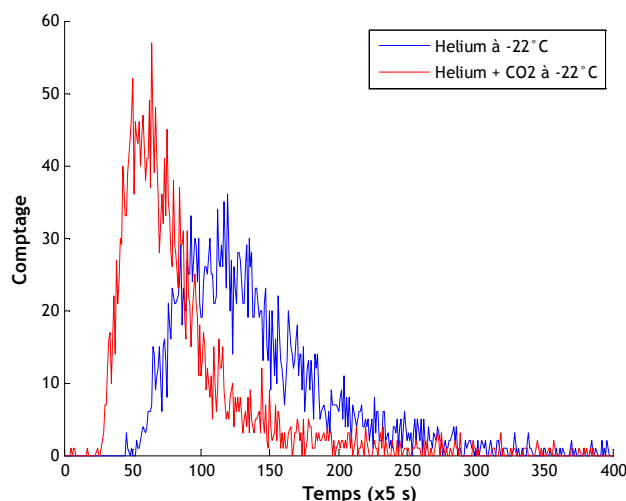


Figure 4.59 : Courbes d'élution sans et avec ajout de CO<sub>2</sub> (hélium : 450 mL.min<sup>-1</sup> ; CO<sub>2</sub> : 3 mL.min<sup>-1</sup>).

Rappelons que pour calculer  $\overline{\tau_R}$ , il est nécessaire de fixer une borne supérieure à l'intégration de la relation (4.96) qui soit définie de la même manière pour tous les pics. A cause de l'asymétrie des profils d'élution, nous avons fixé celle-ci à 7 fois la largeur à mi-hauteur du pic, valeur arbitraire mais correspondant à peu près au temps auquel le signal atteint le niveau de signal mesuré à des temps significativement plus grands (c.à.d. le niveau de bruit de fond).

#### 4.4.2.1.3.2. Enthalpie d'adsorption et préfacteur

Nous présentons sur les figures 4.60, 4.61 et 4.62 des exemples de résultats obtenus. Les expériences ont été réalisées entre +50°C et -35°C. On voit que les données sont très bien décrites par la relation 4.95, qu'il y ait co-adsorption ou non.

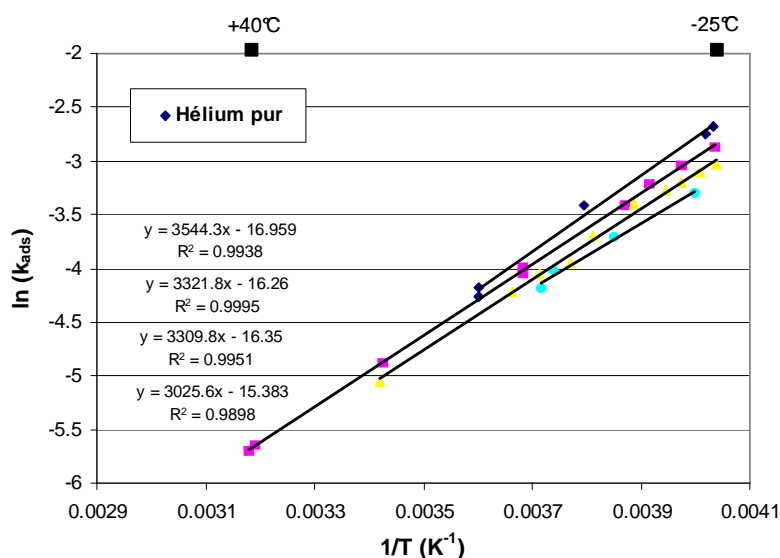


Figure 4.60 : Mesures du coefficient d'adsorption en fonction de la température à plusieurs jours d'intervalle : on remarque la dégradation progressive de la capacité de rétention de la colonne.

Les courbes de la figure 4.60 sont obtenues en présence d'hélium pur, à raison d'une courbe par jour. On remarque la dégradation progressive de la capacité de rétention. En fin d'expérience, la masse du substrat a augmenté de 1,4%, certainement sous forme d'eau. Le coefficient d'adsorption  $a$ , quant à lui, diminué de 40%. En revanche, la valeur de la pente, et donc de  $Q$ , diminue relativement peu (de 15%). Lors d'une autre série d'expériences, on trouve un gain de masse de 0,8% et une diminution du coefficient d'adsorption de 17%. Nous reviendrons sur ces résultats plus tard (§ 4.4.3). En ne considérant, pour chaque série d'expériences, que la première courbe, la moyenne des valeurs d'enthalpie d'adsorption obtenues est (avec une incertitude à  $2\sigma$ ):

$$Q(\text{He}) = 27,3 \pm 2,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Pour les charbons actifs, il existe de nombreuses valeurs expérimentales. La moyenne qu'en donnent Eichler *et al.* (2000) est de  $35,8 \pm 7,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La différence peut s'expliquer :

- soit par des différences d'énergie d'interaction (dispersion, induction) entre le radon et les atomes constituant le substrat ;
- soit par des différences de tailles relatives entre le radon et ces atomes : plus la taille relative diminue, plus le nombre d'atomes se trouvant à proximité de l'atome adsorbé et plus le potentiel d'interaction augmentent (Gregg et Sing, 1982);
- soit par des différences de taille ou de configuration des pores, pour les raisons évoquées plus haut : dans les charbons actifs, le radon se retrouve peut-être adsorbé dans des "cages" plus petites, et donc à proximité d'un plus grand nombre d'atomes.

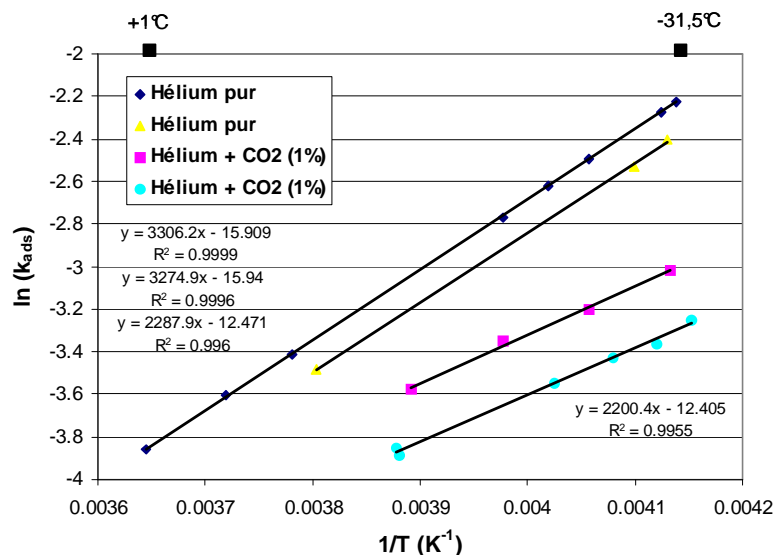


Figure 4.61 : Mesures du coefficient d'adsorption en fonction de la température avec de l'hélium pur et un mélange hélium + CO<sub>2</sub> (1%).

Sur la figure 4.61, nous présentons l'influence de l'ajout de CO<sub>2</sub> : il y a une dégradation très nette du coefficient d'adsorption et de l'enthalpie d'adsorption. D'une série d'expérience à l'autre, on remarque également le même effet que précédemment, à savoir que les courbes se décalent dans

le temps, mais de façon quasiment parallèle, avec une légère diminution de la pente. La moyenne de l'ensemble des expériences donne (avec une incertitude à  $2\sigma$ ):

$$Q(\text{CO}_2) = 19,8 \pm 1,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Avec des charbons actifs et  $\text{CO}_2$  comme gaz porteur (à 100%), la moyenne des valeurs de Nakayama *et al.* (1994) obtenues entre  $+40^\circ\text{C}$  et  $+80^\circ\text{C}$  est de  $19,2 \pm 3,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , en très bon accord avec nos résultats. La diminution de l'enthalpie d'adsorption peut avoir plusieurs explications, entre lesquelles il n'est pas possible de trancher avec les seules expériences réalisées, et qui ne sont d'ailleurs pas incompatibles :

- le JSC Mars-1 est constitué de sites d'adsorption caractérisés par des énergies différentes et le  $\text{CO}_2$  s'adsorbe sur les sites avec les énergies d'interaction les plus grandes (par exemple dans les pores les plus petits) ; le radon s'adsorbe donc sur des sites caractérisés par une enthalpie d'adsorption plus faible ( $19,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) ;
- le  $\text{CO}_2$  recouvre toute la surface du substrat, que celui-ci ait une distribution de sites d'adsorption homogène ou hétérogène, et le radon ne s'adsorbe donc pas directement sur le solide, mais sur les molécules de  $\text{CO}_2$  (adsorption multicouches) ;

Deux arguments vont dans le sens de la deuxième interprétation. D'une part, la valeur de Nakayama *et al.* a été obtenue avec du  $\text{CO}_2$  à 1 bar. Dans ce cas, il est probable que le  $\text{CO}_2$  recouvre toute la surface. Le fait de retrouver la même valeur peut donc suggérer que le  $\text{CO}_2$  recouvre également toute la surface accessible au radon dans nos expériences, avec seulement quelques millibars de  $\text{CO}_2$ . D'autre part, nous avons pu évaluer, dans la partie portant sur la diffusion du radon dans le  $\text{CO}_2$ , la profondeur du puits de potentiel du dimère Rn- $\text{CO}_2$ . Or, lors d'une collision avec une paroi, l'atome de radon n'interagit pas avec un seul atome ou molécule de la surface, mais avec plusieurs, ce qui fait que l'énergie d'interaction est supérieure à celle du dimère. Levenson (1971), mesurant le coefficient de condensation de l'argon, du krypton, du xénon et du dioxyde de carbone sur leur propre phase solide, trouve un bon accord avec les résultats de la théorie moléculaire de la condensation en considérant que l'énergie d'interaction est environ 8 fois supérieure à l'énergie du dimère considéré. En gardant le même facteur, on trouve que l'énergie d'interaction entre un atome de radon et un "tapis" moléculaire de  $\text{CO}_2$  adsorbé est de :

$$Q(\text{Rn}-\text{CO}_2) = 8 \times \varepsilon(\text{Rn}-\text{CO}_2) \times N_A = 8 \times \frac{\varepsilon(\text{Rn}-\text{CO}_2)}{k} \times R \quad (4.99)$$

D'où

$$Q(\text{Rn}-\text{CO}_2) = 8 \times 297 \times 8,314 = 19,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

avec  $N_A$  la constante d'Avogadro. Même si l'accord à la décimale près avec la valeur expérimentale obtenue est certainement fortuit (vu l'incertitude expérimentale et l'incertitude sur le facteur 8), ce résultat peut incliner en faveur de la deuxième interprétation. Il est vrai que cette valeur est

plus élevée que les enthalpies d'évaporation et de sublimation du radon, récemment réévaluées à la baisse à  $15,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $17,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Ferreira et Lobo, 2007), et donc le facteur 8 est peut-être trop élevé, mais d'un autre côté, l'effet de la porosité ou de la proximité de la surface minérale (si les molécules de la première couche sont polarisées de telle sorte qu'une polarisation soit induite dans la deuxième couche) peuvent aboutir à des enthalpies d'adsorption multicouche supérieures à l'enthalpie d'évaporation (de Boer, 1968, §132). Néanmoins, les mesures d'adsorption de  $\text{CO}_2$  réalisées par Zent et Quinn (1997) sur des palagonites à 600 Pa conduisent à des masses adsorbées d'environ  $0,5 \text{ g.g}^{-1}$  à 243 K, soit environ 15% d'une monocouche (pour une surface spécifique de  $95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Ces résultats favorisent bien sûr la première interprétation, et dans ce cas l'accord avec les données de Nakayama *et al.* serait fortuit.

On pourrait se demander quel est l'effet de la présence de glace dans le milieu poreux : faut-il prendre en compte le fait que l'atome de radon rencontre une surface minérale ou bien de la glace ? La réponse est très certainement négative, car d'une part, l'enthalpie d'adsorption du radon sur la glace (mesurée autour de 100K) est de  $19,2 \pm 1,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Eichler *et al.*, 2000), d'autre part on retrouve probablement un "tapis" moléculaire de  $\text{CO}_2$  sur la glace également, de sorte que l'enthalpie d'adsorption est en réalité celle caractéristique du système Rn- $\text{CO}_2$ .

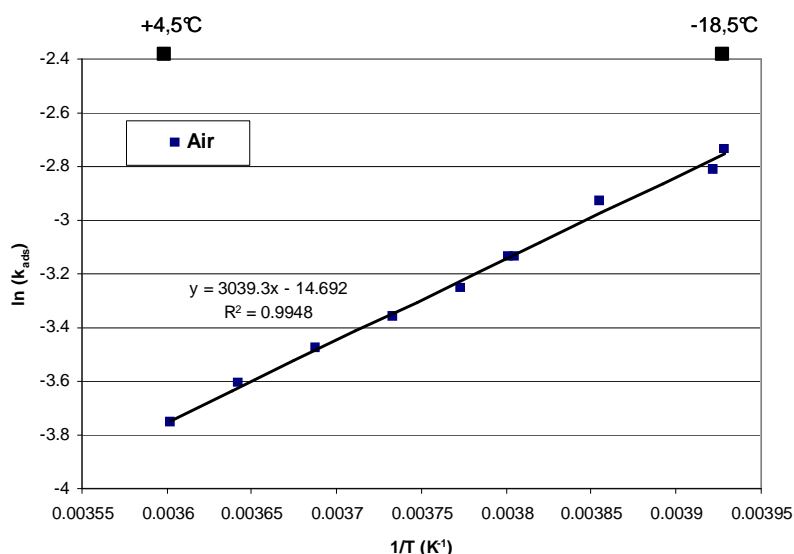


Figure 4.62 : Mesures du coefficient d'adsorption en fonction de la température, avec de l'air comme gaz porteur.

La figure 4.62 représente la dépendance en température du coefficient d'adsorption en présence d'air (préalablement séché sur de l'anhydride phosphorique). Ces mesures sont probablement entachées d'une erreur liée au comptage d'une partie des descendants, comme expliqué plus haut, mais qu'il est difficile d'évaluer. A titre de comparaison avec la deuxième méthode expérimentale utilisée, on trouve néanmoins :

$$Q(\text{air}) = 25,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Nous ne pouvons pas estimer l'incertitude, car nous n'avons réalisé qu'une seule série de mesures, et l'incertitude de l'ajustement est, quant à elle, très faible. Pour le coup, cette valeur est assez différente de celles obtenues par Nakayama *et al.* sur des charbons actifs avec N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> comme gaz porteurs, à savoir  $29,2 \pm 1,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $33,6 \pm 1,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , respectivement. Notons que l'écart ne peut pas être lié à l'erreur possible évoquée ci-dessus, car celle-ci conduit plutôt à une surestimation de l'enthalpie d'adsorption.

Les valeurs d'enthalpie d'adsorption sont généralement données avec leur incertitude à  $2\sigma$ . Notons cependant qu'il existe peut-être aussi une erreur systématique liée à l'incertitude sur le terme  $V/m$  de l'équation (4.97), qui correspond au temps de rétention de la colonne en l'absence d'adsorption (temps qu'il faut soustraire au temps de rétention mesuré pour calculer  $k_{ads}$ ). Ce terme a été déterminé à partir de la mesure du volume d'air dans la colonne, en la connectant à un volume de référence mis préalablement sous vide et en mesurant la pression d'équilibre. On trouve des valeurs de l'ordre de  $4,5 \text{ mL.g}^{-1}$  en termes de coefficient d'adsorption équivalent. Nous avons par ailleurs mesuré le temps de rétention d'un pulse de radon à  $50^\circ\text{C}$ , en présence de CO<sub>2</sub>, et obtenu des valeurs supérieures à  $5,6 \text{ mL.g}^{-1}$ . Si le coefficient d'adsorption du radon dans de telles conditions est fortement réduit, il n'est cependant pas nul. Il est donc difficile d'estimer précisément le temps de rétention de la colonne en l'absence d'adsorption. A l'avenir, l'utilisation d'un autre gaz moins susceptible de s'adsorber pourrait permettre de déterminer ce paramètre plus précisément. Une sous-estimation de 25% de  $V/m$ , comme pourraient le suggérer les valeurs ci-dessus, entraîne cependant une sous-estimation de  $Q$  qui n'est que de l'ordre de 5%.

La valeur du préfacteur s'est avérée un peu plus délicate à déterminer, à cause de la variabilité des résultats obtenus sur différents échantillons. Pour tenter d'expliquer ces différences, nous avons mesuré la surface spécifique des échantillons analysés, dont dépend le préfacteur, et corrélié ces mesures aux valeurs du coefficient d'adsorption obtenu à  $-20^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire à peu près au milieu de la gamme de températures explorée, de sorte que la précision sur cette valeur est bonne. On peut en effet réécrire la dépendance exponentielle du coefficient d'adsorption de la façon suivante :

$$k_{ads}(T) = k_{ads}^0(S) \exp\left[\frac{Q}{RT}\right] = k_{ads}^0(S, T = 253,15\text{K}) \exp\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{253,15}\right)\right] \quad (4.100)$$

La corrélation entre  $k_{ads}(T=-20^\circ\text{C})$  et surface spécifique s'avère très bonne (voir figure 4.63), que ce soit pour les mesures avec ou sans CO<sub>2</sub>. Outre le fait que cela explique les variations de  $k_{ads}$  observées, cette corrélation permet d'obtenir deux résultats intéressants : d'une part, elle prouve la linéarité du préfacteur en fonction de la surface spécifique ; d'autre part, elle permet d'estimer par extrapolation le coefficient d'adsorption pour n'importe quelle surface spécifique, en

particulier pour la valeur référence de  $17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , considérée dans la plupart des simulations réalisées. On trouve ainsi, en présence de  $\text{CO}_2$  :

$$k_{ads}^0 (S=17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}, T = 253,15\text{K}) = 9,0 \pm 0,1 \text{ mL}.\text{g}^{-1}$$

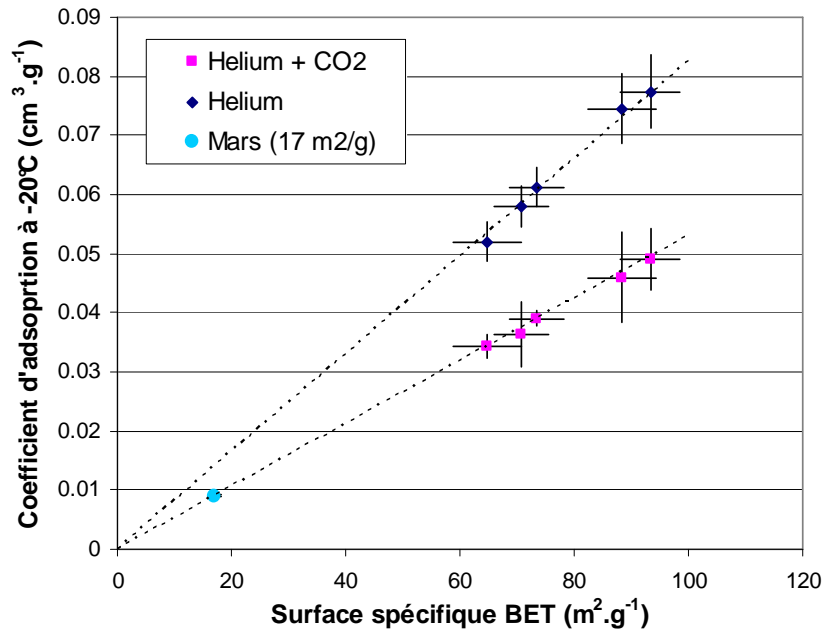


Figure 4.63 : Corrélation entre coefficient d'adsorption à  $-20^\circ\text{C}$  et surface spécifique, et extrapolation à la valeur de  $17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  mesurée par *Viking*. Les deux droites ont pour équation:  $y = 0,0825 x$  (hélium) et  $y = 0,0530 x$  (hélium +  $\text{CO}_2$ ).

Notons cependant que la corrélation entre coefficient d'adsorption et surface spécifique mesurée par la méthode BET avec de l'azote n'est pas toujours observée. Strong et Levins (1978) obtiennent une bonne corrélation pour des charbons actifs, mais Nakayama *et al.* (1994) n'en obtiennent une qu'avec la surface des pores inférieurs à  $10\text{\AA}$ , mesurée avec de l'eau. La corrélation dépend donc également de la configuration des pores et donc aussi du type de gaz utilisé pour mesurer la surface spécifique. Néanmoins, les valeurs consignées dans le tableau 4.10, ramenées à surface BET identique, indiquent aussi une corrélation entre la surface spécifique des matériaux géologiques considérés (mesurée par la méthode BET avec de l'azote) et le coefficient d'adsorption du radon. En présence de  $\text{CO}_2$ , Nakayama *et al.* (1994) n'obtiennent pas de corrélation entre la surface spécifique des pores de diamètre  $<10\text{\AA}$  et l'adsorption du radon, ce qui suggère que pour les charbons actifs analysés, le  $\text{CO}_2$  occupe peut-être déjà tous ces pores et que le radon en est donc exclu. Le fait qu'on observe pour le JSC Mars-1 une corrélation entre surface BET et adsorption en présence de  $\text{CO}_2$  indiquerait alors que le  $\text{CO}_2$  ne réduit pas la surface disponible au radon, du fait que les pores sont plus gros (ce dernier point pouvant expliquer l'enthalpie d'adsorption plus faible que celle mesurée sur les charbons actifs).

#### 4.4.2.2. Méthode statique d'adsorption-désorption

##### 4.4.2.2.1. Principe de la méthode

L'autre méthode utilisée pour mesurer la dépendance du coefficient d'adsorption en fonction de la température consiste à placer le matériau à caractériser dans un thermostat à la température  $T_f$  souhaitée, à balayer l'échantillon avec un gaz contenant une activité volumique connue de radon, à isoler l'échantillon, à remonter la température du thermostat à la température  $T_c$  de manière à faire désorber le radon, et enfin à mesurer l'activité de radon dans l'air ainsi obtenue. Une méthode assez similaire a été utilisée par Zikovsky (2001).

A partir de la fermeture du système, la conservation de la quantité de radon dans le volume contenant l'échantillon s'écrit :

$$C_{air}(T_f) V_{air} + C_{ads}(T_f) m_{éch} = C_{air}(T_c) V_{air} + C_{ads}(T_c) m_{éch} \quad (4.101)$$

avec :

$C_{air}(T_f)$  = activité volumique de radon dans l'air balayant l'échantillon à la température "froide"  $T_f$  ( $\text{Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),

$C_{air}(T_c)$  = activité volumique de radon dans l'air mesurée après désorption du radon à la température "chaude"  $T_c$  ( $\text{Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),

$V_{air}$  = volume libre du système ( $\text{mL}^{-1}$ ),

$m_{éch}$  = masse de l'échantillon (g).

Le coefficient d'adsorption à la température  $T_f$  est donné par la relation :

$$k_{ads}(T_f) = \frac{C_{ads}(T_f)}{C_{air}(T_f)} = \frac{(C_{air}(T_c) - C_{air}(T_f)) V_{air} + C_{ads}(T_c) m_{éch}}{C_{air}(T_f) m_{éch}} \quad (4.102)$$

On voit, dans l'équation ci-dessus, que pour déterminer  $C_{ads}(T_f)$  il faut connaître  $C_{ads}(T_c)$ . L'idéal est donc de réchauffer l'échantillon à une température  $T_c$  telle que l'adsorption devienne négligeable par rapport à sa valeur à la température  $T_f$ . Une autre méthode consisterait à transférer tout le radon vers un autre volume de mesure, en mettant l'échantillon sous vide.

L'expression (4.102) ne tient pas compte de la décroissance du radon. Or, pour s'assurer que le nouvel équilibre à la température  $T_c$  est atteint et que le radon désorbé a eu le temps de diffuser hors de l'échantillon, il est nécessaire d'attendre quelques heures. Il est donc nécessaire de corriger les données en prenant en compte le radon qui s'est désintégré depuis la fermeture du



système (avant le réchauffage). Rigoureusement, il serait aussi nécessaire de mesurer le taux de fuites, mais nous avons négligé ce dernier paramètre.

#### 4.4.2.2.2. Dispositif expérimental et procédure

Le montage expérimental est décrit sur la figure 4.64.

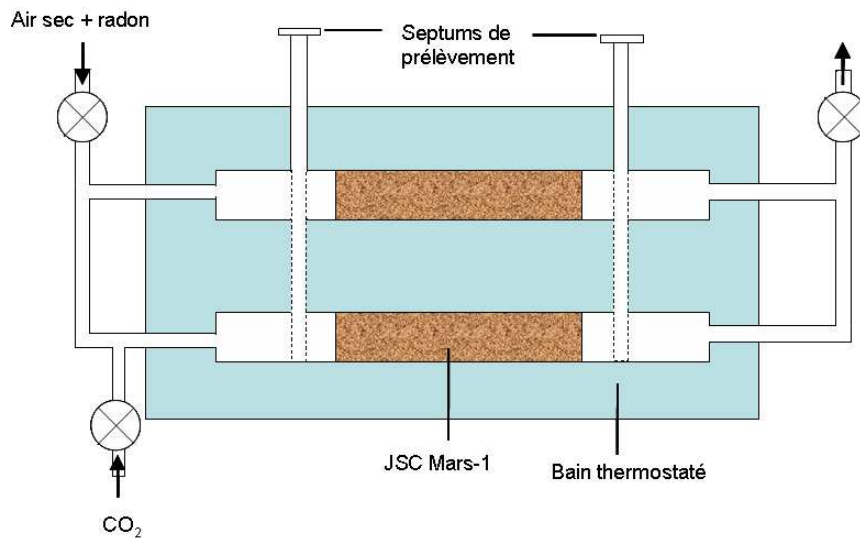


Figure 4.64 : Dispositif de mesure statique du coefficient d'adsorption.

On balaie l'échantillon pendant toute une nuit avec un air sec (asséché sur de l'anhydride phosphorique) chargé en radon, et contenant éventuellement du  $\text{CO}_2$ . L'échantillon est placé à la température  $T_f$  souhaitée. On mesure l'activité en radon du gaz porteur ( $C_{\text{air}}(T_f)$ ) en amont et en aval de l'échantillon en faisant des prélèvements de 10 mL à l'aide d'une seringue, que l'on injecte ensuite dans une fiole scintillante pour comptage. La reproductibilité de ce procédé de mesure a été vérifiée. On ferme ensuite la vanne amont puis aval, puis on réchauffe l'échantillon à la température  $T_c$  de  $20^\circ\text{C}$ . Pour éviter que le volume ne se retrouve en surpression à cause du chauffage, on peut commencer par le mettre en dépression en prélevant de l'air avec les seringues avant d'augmenter la température, en mesurant le radon ainsi prélevé et en l'ajoutant au résultat final. A la température  $T_c = 20^\circ\text{C}$ , la constante de désorption est élevée, de l'ordre de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Van der Spoel, 1998). Etant donné, de plus, la taille de l'échantillon (longueur  $\approx 10 \text{ cm}$ ) et le coefficient de diffusion du radon dans l'air, la nouvelle activité en radon dans le volume est à l'équilibre (quoiqu'en décroissance continue) au bout de 5 à 6 heures (que l'on peut estimer par des expériences préalables en effectuant plusieurs prélèvements). Après ce laps de temps, on effectue un prélèvement à l'aide de la seringue, pour déterminer  $C_{\text{air}}(T_c)$ . Nous avons réalisé une expérience avec  $T_f = 20^\circ\text{C}$  et  $T_c = 50^\circ\text{C}$  pour estimer la quantité de radon adsorbée résiduelle à  $20^\circ\text{C}$ . A cette température, nous trouvons que le coefficient d'adsorption est encore d'au moins  $2,9 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ . La

désorption n'étant pas complète, il faut donc prendre en compte le terme  $C_{ads}(T_c)$ . Ne pouvant chauffer l'échantillon à plus de 55°C pour s'assurer d'une désorption totale, nous avons estimé  $C_{ads}(T_c = 20^\circ\text{C})$  à l'aide du dispositif précédent (colonne chromatographique), en utilisant de l'air comme gaz porteur. Nous trouvons :  $k_{ads}(20^\circ\text{C}) = 4,5 \pm 1,0 \text{ mL.g}^{-1}$ , ce qui permet de connaître  $C_{ads}(20^\circ\text{C})$  ayant mesuré  $C_{air}(20^\circ\text{C})$ . La technique utilisée par Schery et Whittlestone (1989) à l'aide d'un détecteur NaI sensible aux gammas des descendants du radon semble beaucoup plus appropriée pour les températures ambiantes, mais cela nécessite un équipement complexe d'emploi, dont nous ne disposons pas.

#### 4.4.2.2.3. Résultats

Les deux régressions obtenues, avec de l'air sec et avec de l'air sec + CO<sub>2</sub>, sont représentées sur la figure 4.65.

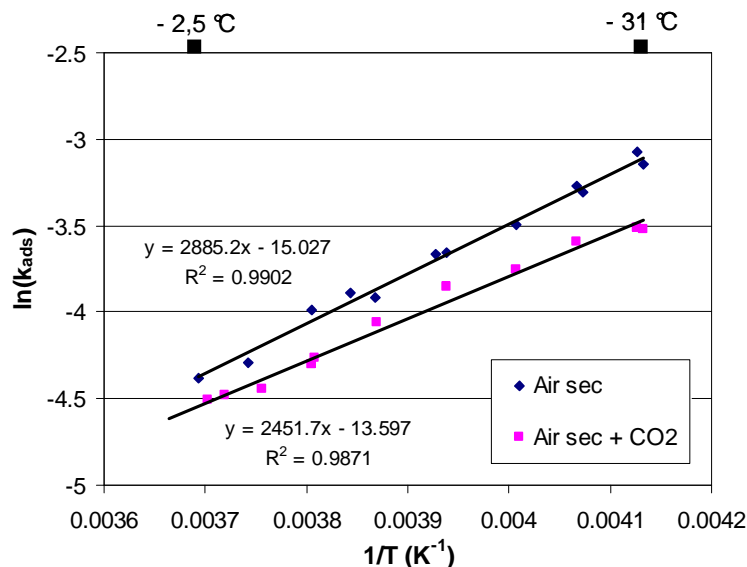


Figure 4.65 : Dépendance en température du coefficient d'adsorption du radon sur le JSC Mars-1, en présence d'air sec et d'un mélange air sec+CO<sub>2</sub> (0,7%).

On trouve :

$$Q(\text{air}) = 24,0 \pm 1,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$Q(\text{air}+\text{CO}_2) = 20,4 \pm 1,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La première valeur est en bon accord avec la valeur déterminée par chromatographie. La seconde est aussi très proche de celle obtenue pour un mélange hélium+CO<sub>2</sub>, ce qui suggère que même en présence d'azote ou d'oxygène, c'est le CO<sub>2</sub> qui contrôle l'enthalpie d'adsorption du radon. Le CO<sub>2</sub> a peut-être le même effet réducteur sur l'adsorption de N<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> que sur celle du radon.

### 4.4.3. Influence de la teneur en eau

Revenons à présent sur l'influence de l'adsorption d'eau sur celle du radon. Nous avons vu qu'une des deux raisons possibles de la dégradation de la capacité de rétention de la colonne est l'accumulation d'eau. Vu les températures explorées et le gain de masse mesuré (moins de 1,5%), cette eau se trouve sous forme d'eau adsorbée ou d'eau interfaciale non gelée (Grimm *et al.*, 2007), et non pas sous forme de glace. Il est alors légitime de comparer la diminution observée aux mesures d'adsorption de radon réalisées à des températures supérieures à 0°C. Comme nous l'avons présenté au chapitre 3, celles-ci indiquent que la dépendance du coefficient d'adsorption en fonction du niveau de saturation en eau est de la forme :

$$k_{ads}^0(S, S_w) = k_{ads}^0(S_{ref}, S_w = 0) \times S \times \exp[-b S_w] \quad (4.103)$$

En prenant une valeur moyenne de 13 pour le coefficient  $b$ , on trouve pour un gain en masse de 1,4% et 0,8%, une réduction de  $k_{ads}$  de 26% et 16% respectivement, contre 40% et 17% obtenus expérimentalement, en prenant les caractéristiques du JSC Mars-1 de Allen *et al.* (1997, 1998) pour calculer  $S_w$ . L'accord est raisonnable, vu l'incertitude sur les paramètres. Une conséquence importante du décalage des courbes par simple translation, et donc du fait que  $Q$  reste à peu près constant, est que l'effet de l'eau n'est pas de réduire  $Q$ , mais de réduire la surface "sèche" disponible au radon pour s'adsorber, et donc de réduire seulement le préfacteur de la relation (4.95). Ceci pourrait suggérer qu'avec seulement 1 à 2% d'eau adsorbée, l'eau ne s'adsorbe pas sur toute la surface comme le fait le  $CO_2$ , mais s'accumule à certains endroits préférentiels où le radon, en conséquence, n'est plus adsorbé. Une autre donnée expérimentale va dans ce sens. Van der Spoel (1998), mesurant la constante de désorption  $\alpha_{s \rightarrow a}$  (voir chapitre 3), a obtenu des valeurs identiques pour du sable séché à l'étuve et pour du sable en air sec (et contenant donc nécessairement un peu d'eau). Il en déduit également que le radon ne s'adsorbe probablement que sur les surfaces sèches, ce qui veut aussi dire que l'eau n'est pas répartie de manière homogène sur toute la surface.

Pour voir si cette explication était cohérente avec les mesures d'adsorption de radon réalisées en faisant varier l'humidité de l'échantillon analysé (Schery et Whittlestone, 1989 ; Rogers et Nielson, 1991a), nous avons calculé le rapport surface sèche/surface totale des milieux poreux modélisés en fonction du niveau de saturation (Figure 4.66). Chaque face de maille élémentaire jouxtant une maille dans laquelle le niveau de saturation local  $S_w$  est non nul est comptabilisée comme face "sèche". Sur la gamme allant de 0 à 20% de saturation, qui correspond à peu près à la gamme explorée expérimentalement, nous trouvons une décroissance exponentielle du rapport surface sèche/surface totale tout à fait similaire à la décroissance du coefficient d'adsorption. Ceci avec un facteur  $b$  (voir équation (4.103)) qui varie entre 12 et 17 pour la plupart des milieux, et qui atteint 24 pour les milieux poreux reconstitués unimodaux, quelle que soit leur porosité. D'après Rogers et Nielson (1991a), se référant à leurs propres résultats expérimentaux et à ceux de Schery et

Whittlestone (1989), «*the values of  $b$  generally lie between 10 and 15 but can be significantly higher*». En utilisant des données obtenues pour des niveaux de saturation supérieurs à 20%, ils obtiennent une corrélation avec une valeur de  $b$  plus faible ( $b=8,9$ ). Cette corrélation est représentée sur la figure 4.66. On voit que l'écart progressif à la dépendance exponentielle obtenu par la modélisation peut bien rendre compte de cette diminution. L'explication avancée semble donc réaliste. Pour des teneurs en eau plus proches de la saturation, où la précision nécessaire est de l'ordre du %, voire la fraction de %, il est cependant probable que la modélisation atteigne ses limites en termes de recouvrement de surface (on voit d'ailleurs cela à la remontée de certains points à 80% de saturation), peut-être à cause de la discrétisation du modèle de milieu poreux, ou parce que numériquement la phase liquide (elle aussi discrétisée) laisse quelques "recoins" secs. Nous avons néanmoins pris soin auparavant de supprimer la porosité fermée du milieu, dans laquelle la phase liquide ne pourrait s'infiltrer. Les mesures d'adsorption deviennent également difficiles à ces niveaux de saturation, car le coefficient d'adsorption devient très faible.

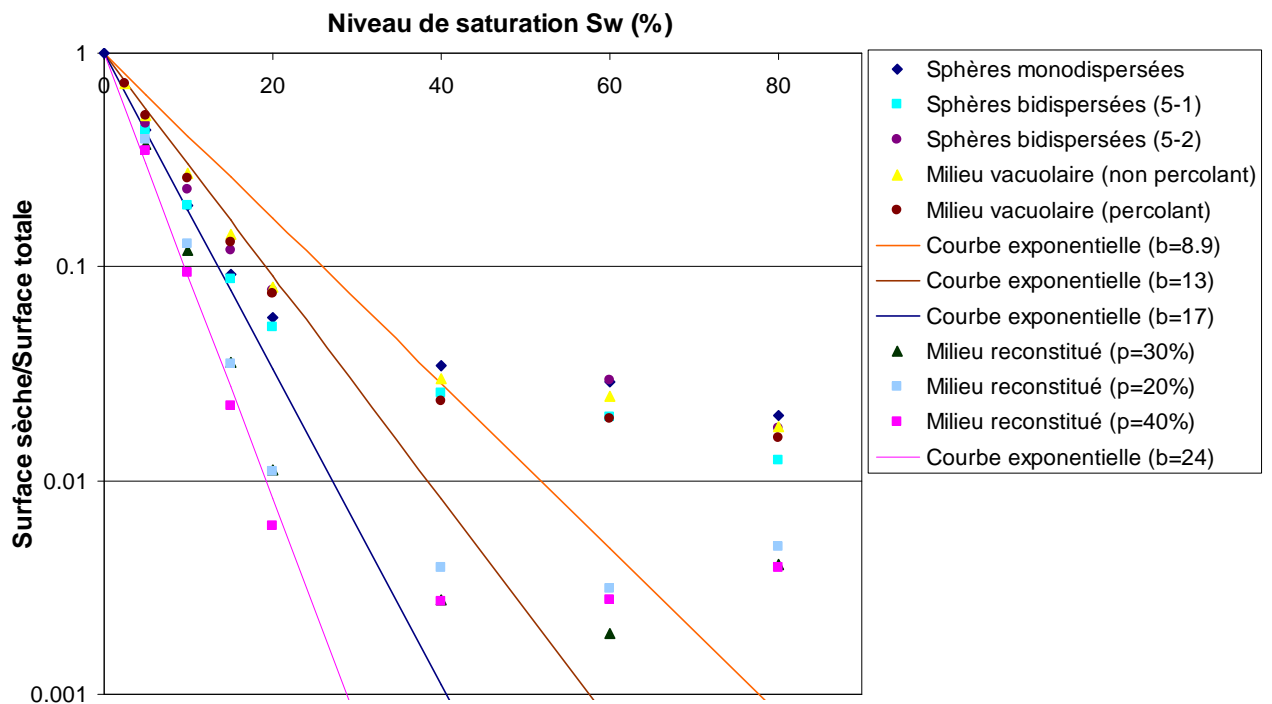


Figure 4.66 : Rapport surface sèche/surface mouillée en fonction du niveau de saturation pour les différents modèles de milieux poreux présentés dans la partie précédente. Les courbes de décroissance exponentielle du coefficient d'adsorption obtenues expérimentalement sont aussi représentées. La diminution de la surface sèche semble bien permettre d'expliquer les résultats expérimentaux.

#### 4.4.4. Conclusion

Nous avons déterminé la dépendance en température du coefficient d'adsorption du radon sur un matériau représentatif du sol martien, en présence de  $\text{CO}_2$ . La valeur de la chaleur d'adsorption obtenue est identique à celle mesurée par Nakayama *et al.* (1994) sur des charbons actifs. Il est

possible que le radon soit adsorbé sur un tapis moléculaire de CO<sub>2</sub>, mais des expériences complémentaires sont nécessaires pour le confirmer. Nous avons, par ailleurs, mis en évidence la linéarité du coefficient d'adsorption en fonction de la surface spécifique mesurée avec de l'azote. Ramenés à surface spécifique constante, les valeurs de coefficient d'adsorption du radon mesurées sur divers matériaux géologiques sont du même ordre de grandeur, soulignant la faible dépendance du coefficient d'adsorption vis-à-vis de la minéralogie, comme cela a été mis en évidence pour la vapeur d'eau sur divers simulants martiens (Zent et Quinn, 1997). Nous n'avons pas eu le temps de caractériser précisément et quantitativement l'influence de l'eau sur l'adsorption à des températures négatives. Nous avons cependant remarqué une dégradation progressive de la capacité de rétention de la colonne chromatographique, sans changement important de l'enthalpie d'adsorption comme cela a été remarqué pour le CO<sub>2</sub>. L'une des interprétations de cette dégradation, basée sur la réduction de la surface "sèche" disponible au radon due à l'accumulation d'eau, est cohérente avec les mesures de coefficient d'adsorption obtenues à des températures positives en fonction du niveau de saturation, qui elles-mêmes semblent pouvoir s'expliquer par une réduction du rapport surface sèche/surface totale. Nous n'avons pas pu explorer des températures inférieures à -35°C (238 K) : nous supposons que la dépendance en température, qui est valable de +80°C à -35°C, reste valable à des températures plus basses. Cela est peut-être mis en défaut pour des températures proches de la condensation capillaire du CO<sub>2</sub>. Vers 190 K, Kazankin *et al.* (1978) observent en effet un écart progressif à la loi exponentielle du coefficient d'adsorption du radon sur des charbons actifs en présence d'azote et d'oxygène. Cela aurait pour effet de diminuer l'adsorption du radon et donc d'augmenter sa longueur de diffusion. Dans notre modèle, cela pourrait donc conduire à une sous-estimation du flux aux hautes latitudes. Mais les mesures d'adsorption de CO<sub>2</sub> de Zent et Quinn (1997) sur des palagonites montrent néanmoins leur relativement faible capacité d'adsorption. Enfin, nous supposons que la décroissance exponentielle du coefficient d'adsorption en fonction de la teneur en eau reste valide à des températures négatives, comme semblent le montrer les pesées effectuées à la fin de deux expériences (indiquant un gain de masse). A l'avenir, il serait peut-être souhaitable de prolonger cette étude et d'explorer des températures plus basses, tout en contrôlant la quantité d'eau adsorbée.



# Chapitre 5 : Résultats du modèle

Nous présentons dans cette partie les résultats du modèle de transport de radon implémenté dans le GCM LMDZ. Nous effectuons tout d'abord une étude de sensibilité du flux d'exhalaison avec la version 1D du modèle, puis étudions le cycle diurne et le cycle saisonnier en nous intéressant au profil de radon dans la première couche atmosphérique, c'est-à-dire là où sa mesure est susceptible d'être effectuée. Nous présentons ensuite les résultats du modèle 3D pour les quatre scénarios envisagés dans le chapitre 3, avec une hypothèse simple sur la distribution d'eau dans le sous-sol martien. La modélisation est guidée par les résultats préliminaires obtenus par *Mars Odyssey*. Les résultats sont donc tributaires de la qualité de ces données. L'étude devra être poursuivie plus en détail lorsque ces données seront affinées, si toutefois cela est possible. Nous avons eu l'accord de William Boynton (*Principal Investigator* de l'instrument GRS), envers qui nous sommes redevables, de faire figurer ici certaines de ces données non encore publiées. Enfin, nous proposons quelques pistes pour tester l'hypothèse d'une origine atmosphérique du signal  $^{214}\text{Bi}$  observé par le GRS.

## 5.1. Cas simple de validation du code de transport

Pour valider la partie sous-sol du modèle de transport implémentée dans le GCM et pour évaluer l'erreur numérique liée à la discrétisation spatiale, nous avons vérifié que l'on retrouve bien le profil exponentiel théorique obtenu en supposant la température uniforme et en fixant une concentration nulle de radon au sommet du modèle (en  $z_{1/2}$ ). La comparaison n'indique pas de différence significative (<1%) (Figure 5.1). Nous avons par ailleurs vérifié que, depuis une concentration initiale nulle, la concentration atteignait la valeur d'équilibre séculaire avec un temps caractéristique de 3,8 jours. Enfin, nous avons vérifié que l'activité moyenne intégrée sur toute l'atmosphère correspondait bien au flux global moyen de radon.

Pour évaluer l'erreur faite en n'utilisant qu'un pas de temps de 30 minutes, nous comparons, sur la figure 5.2, la concentration de radon à  $z = 5\text{m}$  ainsi obtenue à la concentration obtenue avec un pas de temps cent fois plus petit (4800 pas de temps/jour). L'erreur est maximale en fin de nuit et en fin de journée, où elle s'élève à environ 10%. La valeur moyenne annuelle du flux est alors surestimée de 4%.

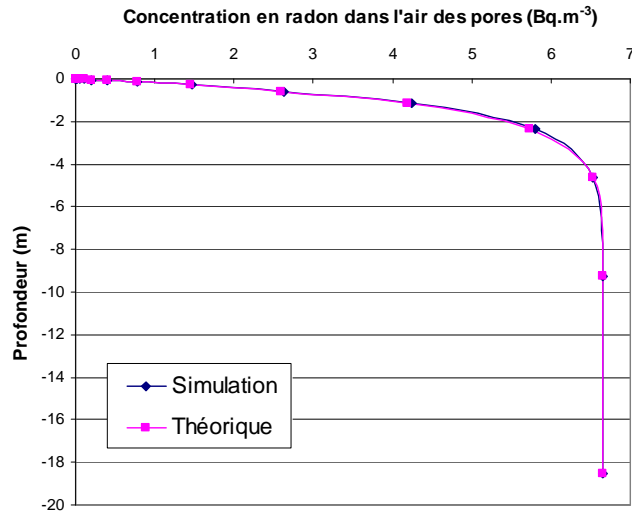


Figure 5.1 : Comparaison simulation-théorie pour un sol homogène isotherme avec le pas de temps et la discrétisation spatiale utilisés dans le GCM.

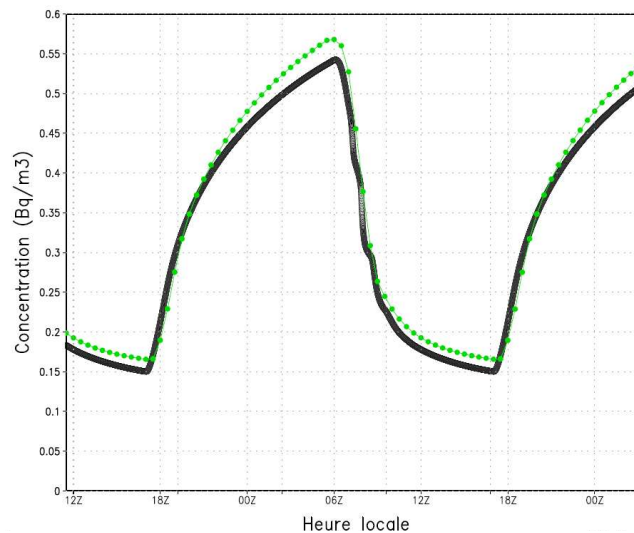


Figure 5.2 : Concentration en radon à  $z=5\text{m}$  pour un pas de temps de 30 minutes (vert) et un pas de temps de 0,3 minutes (noir).

## 5.2. Etude de sensibilité aux paramètres

### 5.2.1. Influence de l'eau sur le taux d'exhalaison et la longueur de diffusion

Grâce aux modèles de milieux poreux utilisés, avec une répartition de la phase liquide connue et supposée similaire à celle de l'eau adsorbée ou de la glace, nous avons vu que le rapport surface sèche/surface totale diminuait avec le niveau de saturation de la même manière que les résultats expérimentaux portant sur l'adsorption, c'est-à-dire de manière exponentielle (cf. § 4.4.3). C'est un effet important de l'eau, qui diminue l'intensité de l'adsorption et modère donc l'effet de la



température. Cependant, nous avons évoqué dans le chapitre 3 la difficulté d'appliquer ce résultat à un sol où les deux phases (eau adsorbée et glace) coexistent, sachant que les mesures d'adsorption sur la glace indiquent une enthalpie d'adsorption semblable à celle du radon sur la phase solide en présence de CO<sub>2</sub>. Aussi, la difficulté qui subsiste est de savoir, pour une teneur en eau donnée ou supposée, quelle fraction se trouve sous forme de glace – auquel cas l'eau ne fait que modifier la surface spécifique de la matrice solide – et quelle fraction se trouve sous forme d'eau « adsorbée » (film d'eau non gelée, similaire à un liquide 2D). Ce film d'eau liquide semble affecter fortement le coefficient d'adsorption si on extrapole les résultats obtenus à des températures supérieures à 0°C, et comme le suggère aussi la dégradation continue de la capacité de rétention de la colonne chromatographique. Dans la modélisation, nous sommes obligés de faire un choix arbitraire sur la répartition entre ces deux phases (soit tout sous forme d'eau adsorbée, soit tout sous forme de glace, soit un mélange des deux).

D'autre part, nous avons vu que la modélisation du coefficient de diffusion en présence d'eau liquide permettait de reproduire convenablement l'évolution de celui-ci en fonction du niveau de saturation obtenue expérimentalement (cf. § 4.3.3). Pour appliquer ces résultats sur Mars, nous supposons juste que le radon ne peut diffuser que dans l'air des pores, ce qui revient à considérer comme complètement obstrués les pores saturés en eau. Ainsi, on trouve que le radon ne diffuse plus lorsque la phase air des pores ne percole plus, ce qui se produit pour un niveau de saturation compris entre 40 et 60%, alors qu'en présence d'eau liquide, le radon pourrait continuer à diffuser, certes plus lentement, au travers des films d'eau.

Sur la figure 5.3, nous présentons la dépendance du taux d'exhalaison théorique en fonction du niveau de saturation  $S_w$ , en utilisant le profil d'émanation du scénario 2 (voir chapitre 3), la courbe  $D_b(S_w)$  obtenue par la modélisation, et quatre hypothèses sur la nature de l'eau. L'évolution de la longueur de diffusion est représentée sur la figure 5.4. Nous rappelons l'expression du flux, dans le cas d'un sol homogène isotherme :

$$\Phi(0) = E(S_w) \rho_b C_{Ra} \sqrt{\frac{D_b(S_w)}{\lambda \beta(S_w)}} \quad (3.68)$$

Les autres paramètres sont fixés à :  $T=210$  K,  $\rho_b=1,3$  g.cm<sup>-3</sup>,  $\rho_{solide}=2,6$  g.cm<sup>-3</sup>, <sup>232</sup>Th = 0,62 ppm (valeur moyenne de la surface martienne), Th/U = 3,25, ce qui donne une concentration en radium d'environ 3100 Bq.m<sup>-3</sup>,  $D_b(0)=10^{-4}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>,  $S=17$  m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Pour illustrer l'influence du profil d'émanation, nous présentons également le profil d'exhalaison du scénario 3 (palier d'émanation atteint à 1% d'eau en masse), caractéristique d'un matériau plus grossier (courbes 1b et 2b). Pour un tel milieu poreux, il faudrait également changer le coefficient de diffusion et adapter la surface spécifique (ce qui est inclus dans le GCM), mais nous ne voulons ici que souligner l'influence du profil d'émanation. On remarque dans ce deuxième cas qu'après une augmentation rapide du taux d'exhalaison, celui-ci continue ensuite à augmenter à cause de la diminution du coefficient d'adsorption, jusqu'à ce que ce soit la diminution du coefficient de diffusion qui domine. Au-delà

de 50%, la phase air ne percole plus et le flux est fixé à zéro. Dans le cas du scénario 2 (courbes 1a, 2a, 3 et 4), l'augmentation initiale est plus progressive et se confond avec la diminution du coefficient d'adsorption. Les quatre courbes obtenues pour le scénario 2 illustrent l'influence du choix de la nature de l'eau tel que retenu dans le modèle :

- L'eau est supposée sous forme liquide (adsorbée, puis "volumique", la transition étant continue) (courbes 1a et 1b) : l'augmentation du taux d'exhalaison est beaucoup plus prononcée, car la décroissance exponentielle du coefficient d'adsorption est prise en compte sur toute la gamme de valeurs de  $S_w$ . Une fois le palier d'émanation atteint, le taux d'exhalaison continue d'augmenter car la longueur de diffusion augmente (figure 5.4).
- L'eau est purement sous forme de glace (courbes 2a et 2b): l'adsorption n'est pas inhibée, et ne diminue que par la diminution de surface spécifique (la glace obstruant certains pores), ce qui fait que le coefficient d'adsorption est quasiment constant. On représente également le profil équivalent obtenu pour le scénario 3 (pente de la courbe d'émanation très raide) : après l'augmentation initiale d'émanation jusqu'à sa valeur palier, le taux d'exhalaison est contrôlé par la diminution du coefficient de diffusion (courbe 2b). Dans les deux cas, l'effet de la glace sur l'émanation n'est pas pris en compte : celle-ci aurait pour effet de réduire l'amplitude de la courbe.
- L'eau est à la fois sous forme adsorbée et sous forme de glace et seule l'eau adsorbée diminue l'adsorption (la glace, comme auparavant, n'ayant un effet que par la réduction de surface spécifique). Deux cas sont représentés (3 et 4) : jusqu'à 2wt% d'eau (3wt% pour la courbe 4), l'eau est sous forme adsorbée et le profil suit donc le profil (1a) ; au-delà de cette teneur, l'eau est sous forme de glace, de sorte que le profil ressemble ensuite au profil (2a), ce qui est plus apparent sur la figure 5.4 représentant la longueur de diffusion. Avec le scénario d'émanation 3 (non représenté), les courbes suivraient la courbe 2b jusqu'au niveau correspondant à la teneur en eau adsorbée.

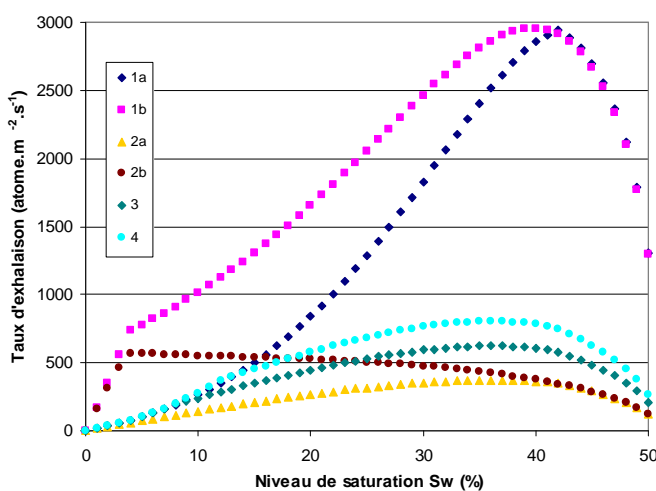


Figure 5.3 : Taux d'exhalaison en fonction du niveau de saturation pour différents profils d'émanation et différentes hypothèses sur la nature de l'eau (voir texte pour le détail de chaque courbe).

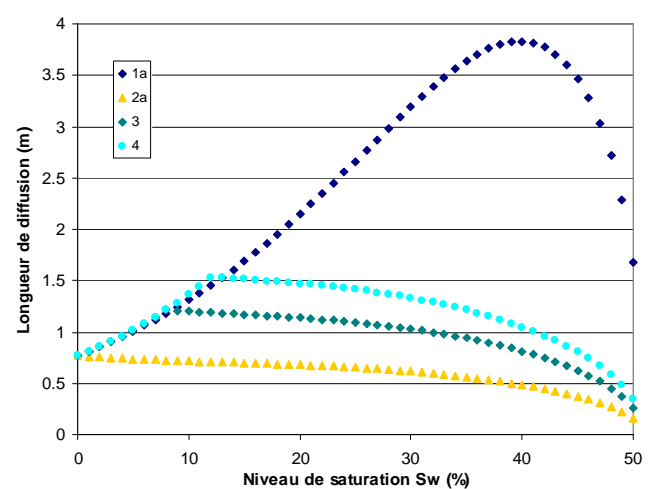


Figure 5.4 : Longueur de diffusion en fonction du niveau de saturation pour différentes hypothèses sur la nature de l'eau.

## 5.2.2. Dépendance du flux en latitude, influence de l'inertie thermique et de l'albédo

On s'attend à ce que les trois paramètres qui conditionnent la température du sol aient un effet important sur le taux d'exhalaison, à cause de l'adsorption. Nous présentons donc ici les résultats du modèle 1D obtenus en faisant varier la latitude, l'inertie thermique et l'albédo, tous les autres paramètres étant fixés par ailleurs à une valeur typique. Le cas standard est le même que celui considéré par Zent *et al.* (1993) dans leur étude des échanges sol-atmosphère de vapeur d'eau : albédo  $A = 0,32$ , inertie thermique  $I = 215 \text{ J.K}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ , et nous considérons une **latitude de  $30^\circ \text{N}$**  (ce qui donne une température moyenne du sol de 207 K) et une opacité de l'atmosphère  $\tau = 0,1$ . Les simulations sont réalisées à  $L_s=0^\circ$ , c'est-à-dire au début du printemps nord. Les valeurs des paramètres physiques sont les mêmes que précédemment. Pour chaque cas, le modèle est préalablement lancé sur une période de plusieurs années de manière à obtenir la température moyenne d'équilibre du sol sur le premier mètre, température qui est ensuite fixée dans les couches les plus profondes. Parallèlement à chaque courbe de sensibilité, nous présentons la courbe des températures moyennes du sol correspondante. Plus qu'un simple exercice d'analyse de sensibilité, ces résultats peuvent à terme servir à analyser les cartes  $^{214}\text{Bi}$  de *Mars Odyssey*, en essayant de dégager des corrélations entre ces paramètres et les anomalies du rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ . Ceci pose néanmoins un problème, car l'albédo et l'inertie thermique ne sont pas décorrélés des autres paramètres du modèle (teneur en eau, granulométrie, surface spécifique). Ainsi, Jakosky et Farmer (1982) observent une corrélation positive entre densité colonne d'eau et albédo, alors que le modèle de Zent *et al.* (1993) prédit une corrélation opposée. Ceci tient au fait que les régions possédant un albédo plus faible ont aussi une inertie thermique plus grande, une température plus élevée et sont constituées de matériaux plus sombres probablement caractérisés par une distribution granulométrique plus grossière (diamètre médian plus large) (Kieffer *et al.*, 1977) et donc possédant une surface spécifique plus faible, le tout diminuant la capacité d'adsorption et de rétention d'eau. Inversement, plus l'albédo est élevé, plus la teneur en eau du sol est susceptible d'être importante, et donc plus la densité colonne d'eau dans l'atmosphère peut être élevée, ce qui est observé par Jakosky et Farmer (1982). En revanche, dans le modèle (Zent *et al.*, 1993), la quantité initiale d'eau adsorbée est supposée constante quelles que soient les propriétés du sol, donc une plus grande quantité d'eau est libérée dans l'atmosphère lorsque l'albédo est faible (la température du sol étant plus élevée), ce qui conduit à une corrélation opposée.

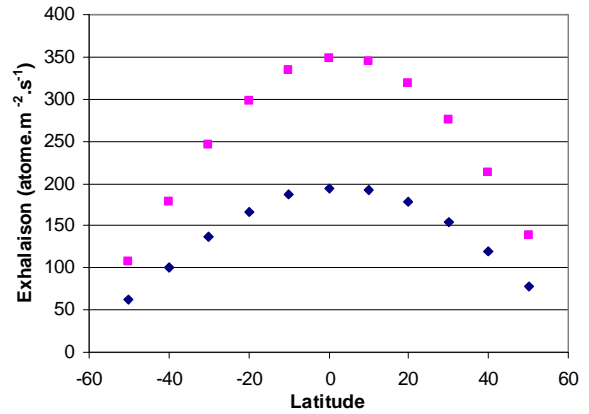
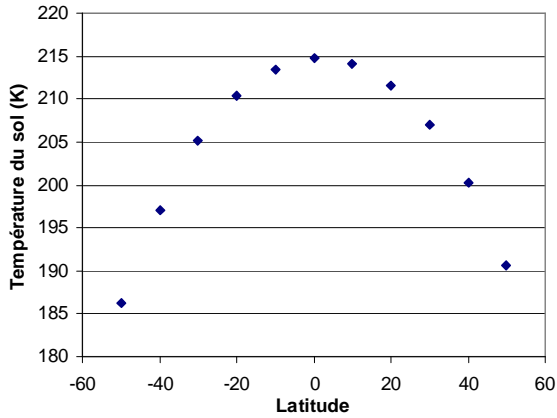


Figure 5.5 : Température moyenne du sous-sol en fonction de la latitude et corrélation exhalaison-latitude (en bleu, avec une teneur en eau de 2wt% et un facteur d'émanation de 5% ; en rose, avec une teneur en eau de 3wt% et un facteur d'émanation de 7,5%).

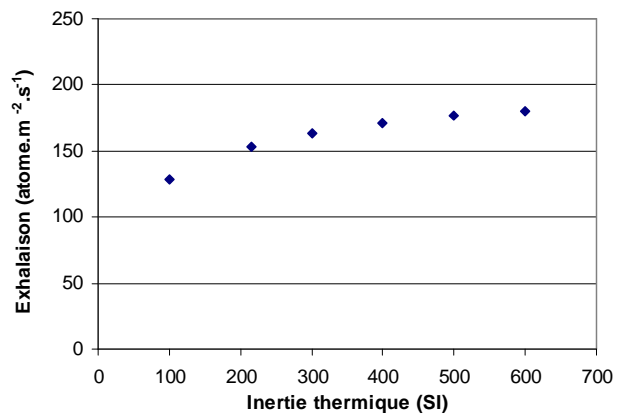
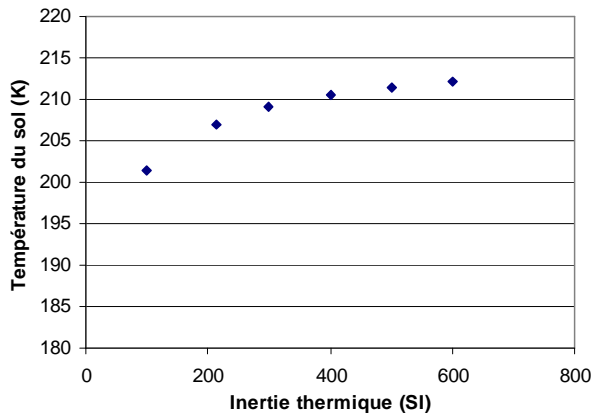


Figure 5.6 : Température moyenne du sous-sol et exhalaison en fonction de l'inertie thermique (avec une teneur en eau de 2wt% et un facteur d'émanation de 5%).

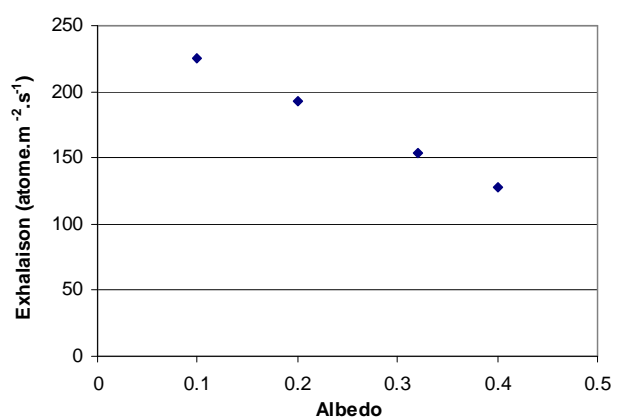
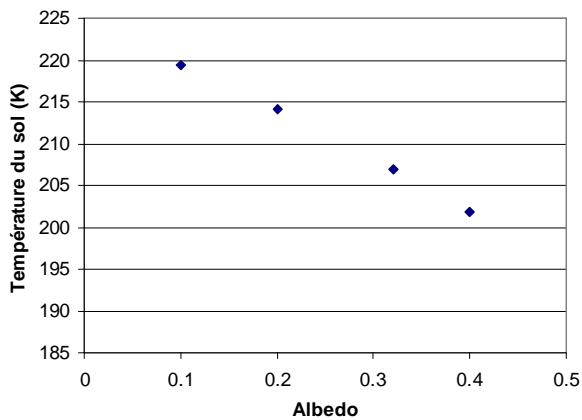


Figure 5.7 : Température moyenne du sous-sol et exhalaison en fonction de l'albédo (avec une teneur en eau de 2wt% et un facteur d'émanation de 5%).

On voit sur les figures précédentes que le taux d'exhalaison, à teneur en eau fixée, est plus élevé pour les latitudes les plus basses, les inerties thermiques les plus élevées et les albédos les plus faibles, traduisant directement l'évolution de la température du sol en fonction des ces paramètres : les régions les plus sombres sont celles qui absorbent le plus d'énergie solaire, tandis que celles qui ont l'inertie thermique la plus élevée sont celles qui conduisent le plus d'énergie en profondeur (et ont donc une température à -18 m plus élevée). Les régions combinant à la fois un albédo faible, une inertie thermique élevée (les deux étant souvent corrélés) et se trouvant à basse latitude sont donc les plus favorables à la mobilité du radon : température plus élevée, surface spécifique plus faible et coefficient de diffusion plus grand (les pores étant potentiellement plus larges). Cependant, on ne s'attend pas à une corrélation si évidente car les paramètres jouant sur le terme source vont en partie en sens contraire : ces régions ont probablement une teneur en eau porale plus faible, comme le suggère la corrélation de Jakosky et Farmer (1982), et la taille plus élevée des grains va à l'encontre d'une émanation efficace, sauf si le radium est distribué en surface de ces grains. Dans ce cas, le facteur d'émanation est indépendant de la taille (voir chapitre 4), ce que nous avons d'ailleurs supposé pour le scénario d'émanation 3. Mais plus les grains sont gros, plus le profil d'émanation est raide, et un même facteur d'émanation est, dans ce cas, obtenu pour une teneur en eau plus faible. Aussi, les régions de faible albédo et de grande inertie thermique sont susceptibles de présenter les taux d'exhalaison les plus forts. A ce titre, les surfaces de type 2 identifiées par le Spectromètre d'Emission Thermique (TES) de *Mars Global Surveyor* (MGS), qui constituent une unité minéralogique distincte, sont probablement des régions intéressantes. Elles correspondent essentiellement aux régions de faible albédo de l'hémisphère nord (figure 5.8) et leur minéralogie peut traduire la présence, parmi d'autres candidats, d'andésite, de palagonites ou de basaltes ayant subi une altération en milieu aqueux. En plus d'avoir les propriétés thermiques adéquates, elles sont corrélées avec un excès de thorium (0,94 ppm pour une moyenne globale de 0,62 ppm) sans pour autant présenter d'anomalie du rapport K/Th (Karunatillake *et al.*, 2006), ce qui suggère un fractionnement peu important et laisse donc penser que ces régions sont également enrichies en uranium. L'un des deux paramètres affectant le terme source est donc aussi favorablement corrélé avec ces régions. Le fait d'avoir plus d'uranium, s'il augmente la valeur absolue du taux d'exhalaison, ne conduit cependant pas en soi à un rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  apparent plus élevé.

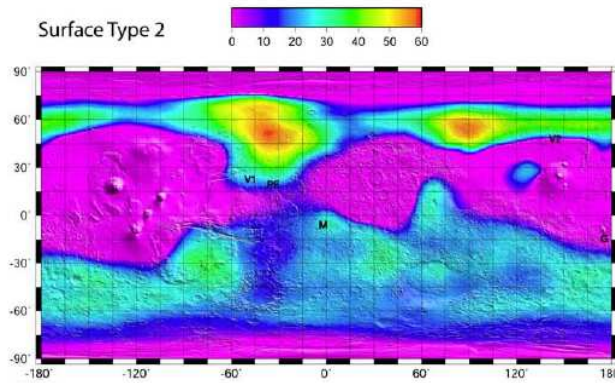


Figure 5.8 : Fraction de la surface totale couverte par les surfaces de type 2 identifiées par le TES de MGS (Karunatillake *et al.*, 2006). Celles-ci sont corrélées avec plusieurs facteurs pouvant augmenter le taux d'exhalaison de radon : teneur élevée en thorium (et rapport Th/K moyen qui suggère un rapport U/Th "normal"), faible albédo et inertie thermique élevée.

## 5.3. Cycle diurne du radon

### 5.3.1. Description

Le cycle diurne du radon est essentiellement conditionné par la dynamique de la couche limite atmosphérique. En début d'après-midi, le sol commence à se refroidir et vers 18h (heure locale), sa température devient inférieure à la température de l'air (figure 5.9), conduisant à la création d'une couche d'inversion thermique et à la formation d'une couche de surface fortement stratifiée, d'environ 100 m d'épaisseur (Figure 5.13), dans laquelle le radon s'accumule pendant toute la nuit. Dès 18h, on voit donc la concentration en radon de l'air augmenter dans cette couche. A partir de 6h du matin, la température de la surface augmente rapidement et devient supérieure à la température de l'air, ce qui conduit à la formation d'une couche limite convective de plusieurs km d'épaisseur dans laquelle le radon est mélangé. Ce mélange conduit à un minimum de la concentration de surface en fin d'après-midi, juste avant l'effondrement de la couche limite. Dans l'exemple considéré, l'écart jour/nuit correspond à un facteur 3,6. Le gradient de concentration sol-atmosphère et la vitesse du vent près du sol étant plus faibles la nuit, le flux est minimal pendant la nuit (Figure 5.10) et maximal vers 8-9h du matin. Comme pour les modèles terrestres (Genthon et Armengaud, 1995), on observe que la concentration au-dessus de la couche d'inversion sont en opposition de phase : les premiers niveaux sont alimentés pendant la nuit et dilués pendant le jour, alors que les niveaux supérieurs, isolés de la surface pendant la nuit, ne sont alimentés que pendant le jour et en décroissance radioactive pendant la nuit. On trouve comme Genthon et Armengaud (1995) que le cycle diurne du radon à la surface est affecté beaucoup plus par la convection que par la diffusion turbulente de surface (par exemple, on

ne trouve pratiquement aucune différence en amplifiant artificiellement le coefficient de traînée présent dans l'expression du flux).

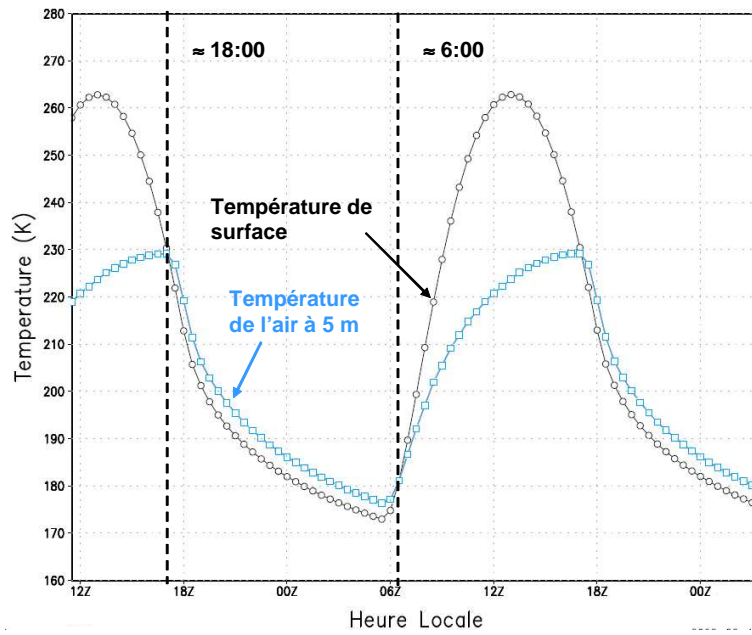


Figure 5.9 : Evolution de la température de surface et de la température de l'air à 5 m. L'écart entre ces deux températures conditionne la stabilité de la couche limite (stable la nuit, convective le jour).

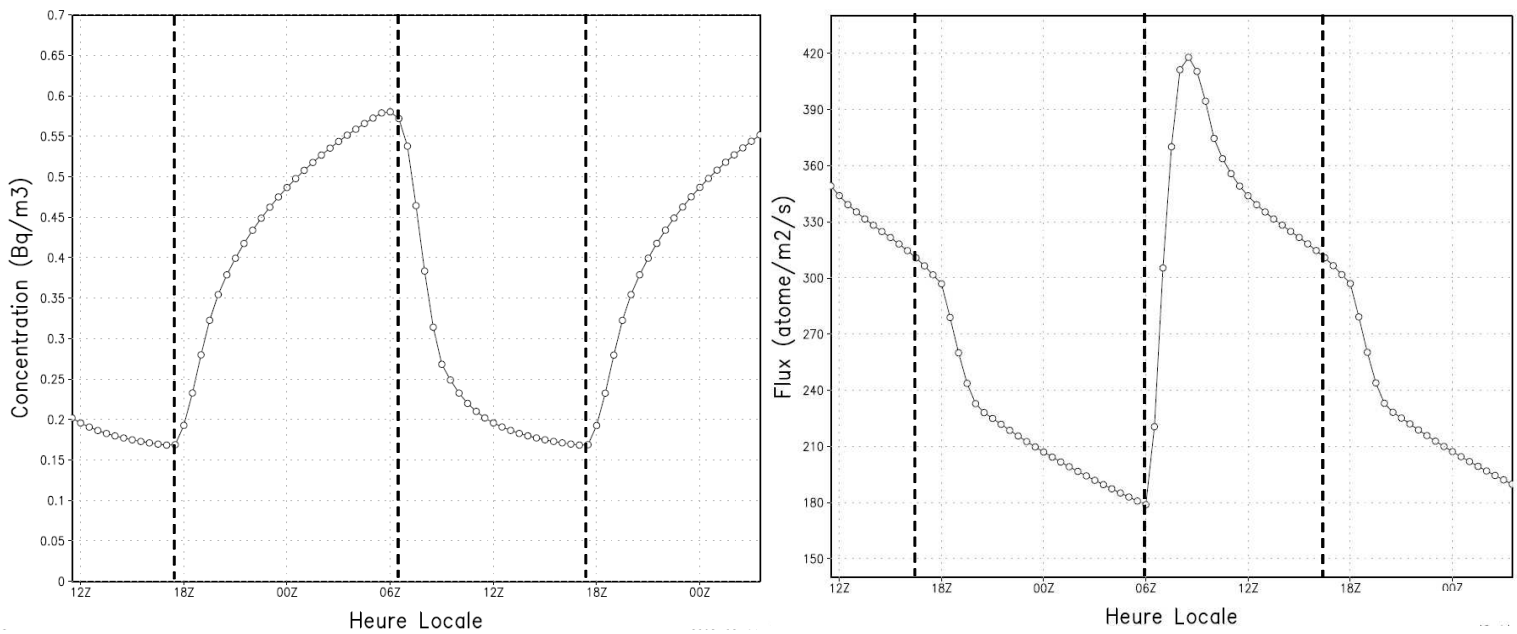


Figure 5.10 : Cycle diurne de la concentration de radon à 5 m et du taux d'exhalaison.

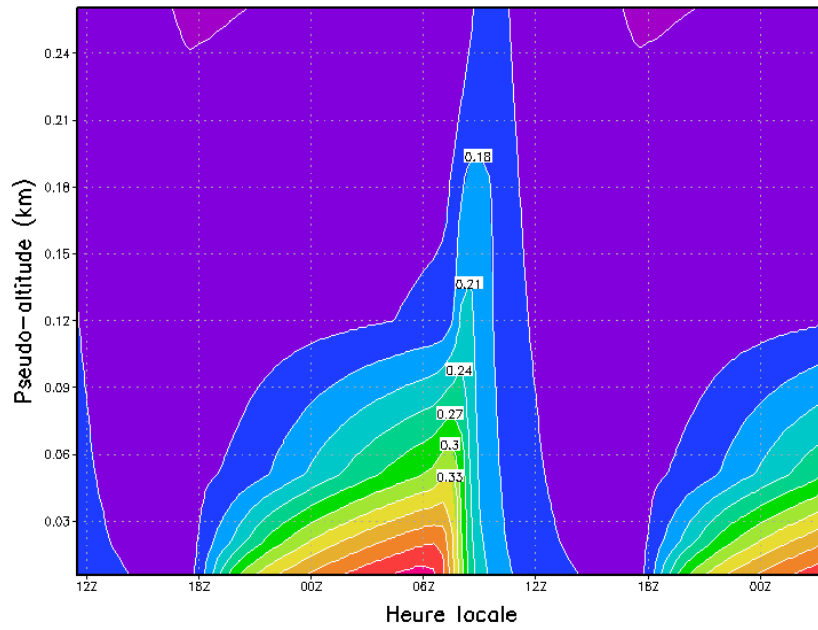


Figure 5.11 : Cycle diurne du radon (contour des concentrations en  $\text{Bq.m}^{-3}$ ). On visualise bien l'accumulation du radon dans les cents premiers mètres de l'atmosphère pendant la nuit et sa dissipation pendant la journée.

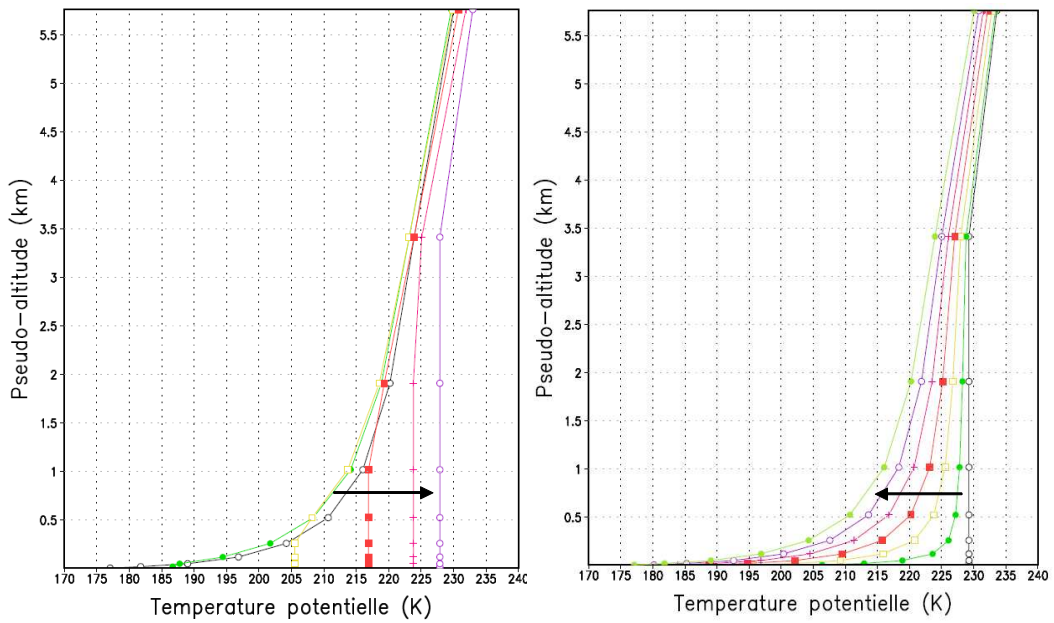


Figure 5.12 : Profils de température potentielle caractérisant les conditions de stabilité thermique (ordre des couleurs identique à celui de la figure 5.13).



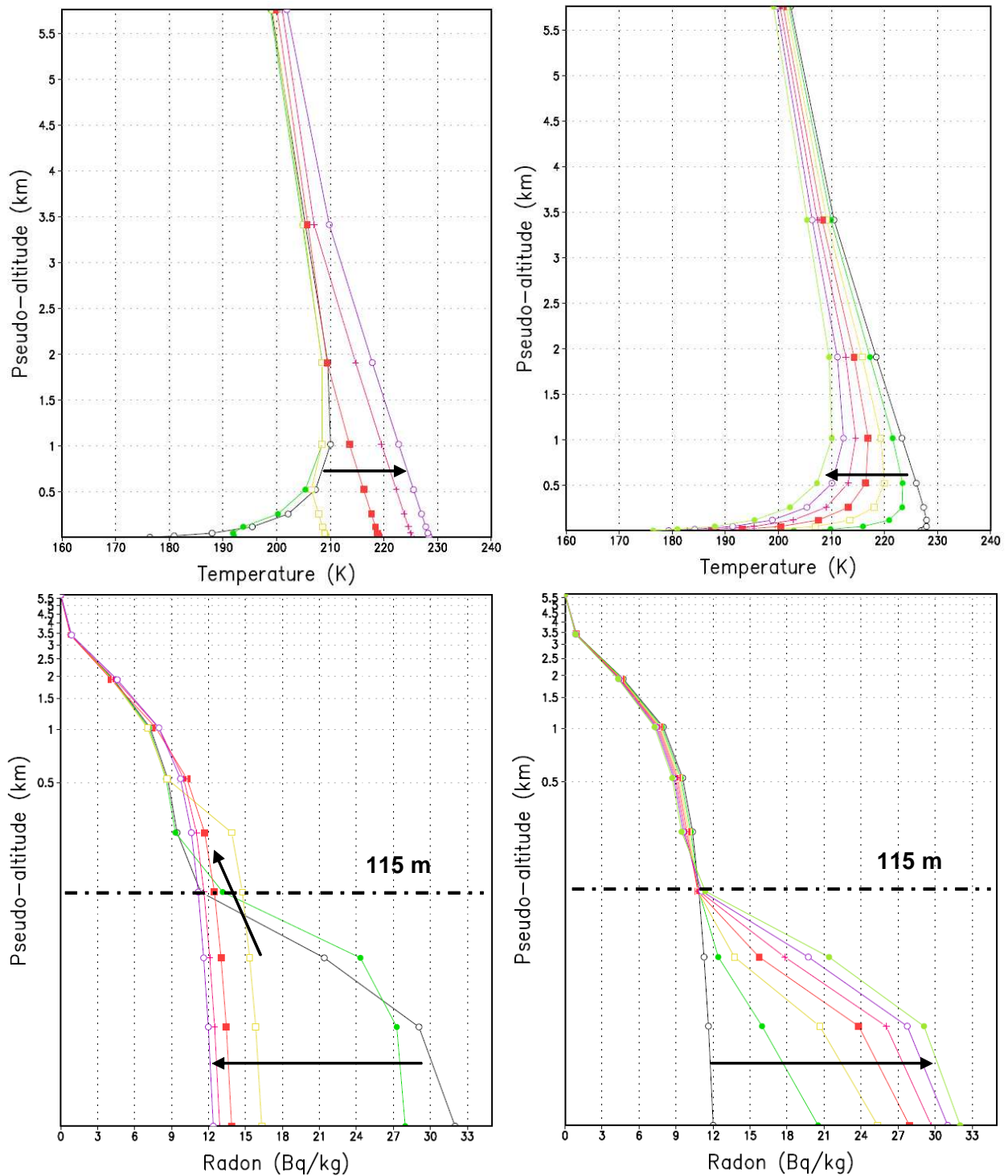


Figure 5.13 : Relation entre profil vertical de température et profil de radon (rapport de mélange). A gauche, évolution de 6h à 18h (dans le sens de la flèche, par incrément de 2h) : dès que la température de surface devient supérieure à la température de l'air, le radon est transféré de la couche nocturne de surface vers de plus hautes altitudes et se retrouve mélangé dans toute la couche convective. A droite, évolution de 18h à 6h : dès que la température de surface devient inférieure à la température de l'air, la couche limite s'effondre et le radon s'accumule dans les 100 premiers mètres de l'atmosphère très stratifiée, ce que traduit le fort gradient de concentration.

### 5.3.2. Influence de l'adsorption, de l'inertie thermique, de l'albédo et de l'épaisseur optique sur le cycle diurne.

Les paramètres contrôlant les variations de la température de surface et le profil vertical de température atmosphérique ont un effet important sur la dynamique de la couche limite et peuvent donc avoir une influence marquée sur le profil de radon près de la surface, là où il est susceptible d'être mesuré. La valeur moyenne de la concentration est fixée par la température moyenne du sol, mais ses variations dépendent des variations de température. Sur la figure 5.14, nous présentons le cycle diurne de la concentration de radon dans la première couche atmosphérique (obtenu avec le modèle 1D) en considérant un sol "isotherme" et un sol "non-isotherme", avec les paramètres standard d'albédo et d'inertie thermique<sup>8</sup>. Nous voyons que la prise en compte des variations de température dans le premier centimètre du sol, et donc de l'adsorption dans cette couche, affecte assez peu l'évolution de la concentration. On peut donc raisonnablement mettre de côté les problèmes évoqués dans le chapitre 3 concernant les limites de validité de l'hypothèse d'un équilibre instantané entre phase air et phase adsorbée. On remarque néanmoins que l'adsorption, qui est plus prononcée pendant la nuit où la température de surface est plus basse, réduit la valeur maximale de la concentration atteinte en fin de nuit. L'adsorption dans les premiers centimètres du sol a donc pour effet de réduire les contrastes jour/nuit.

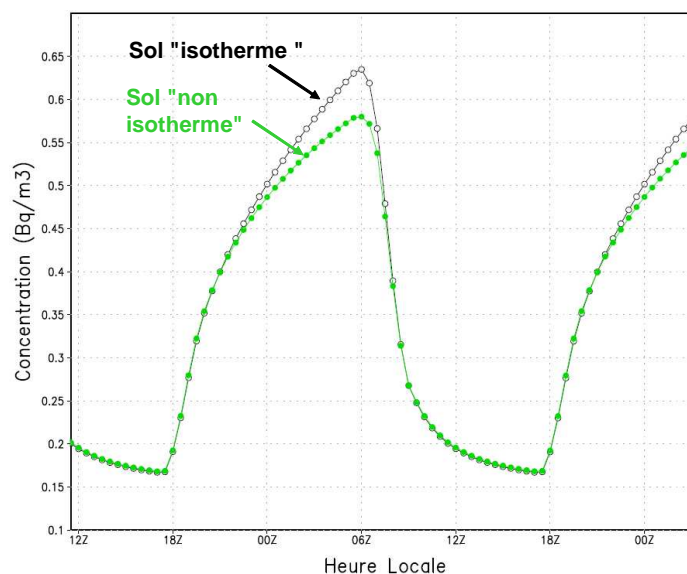


Figure 5.14 : Influence des variations diurnes de température du sol sur le profil de concentration de radon à 5 mètres. Les termes "isotherme" et "non-isotherme" se réfèrent au coefficient d'adsorption uniquement (qui est fixé à la valeur correspondant à la température moyenne dans le cas "isotherme").

<sup>8</sup> Les qualificatifs "isotherme" et "non-isotherme" ne se réfèrent dans cette discussion qu'au calcul du coefficient d'adsorption. Dans le cas "isotherme", le coefficient d'adsorption, constant et uniforme, est calculé à partir de la température moyenne du sol. Dans le cas "non-isotherme", il est calculé en chaque point et chaque instant à partir du profil thermique du sol.

L'effet est plus prononcé pour les sols caractérisés par de faibles inerties thermiques, dont la surface atteint des températures plus basses pendant la nuit (Figure 5.15).

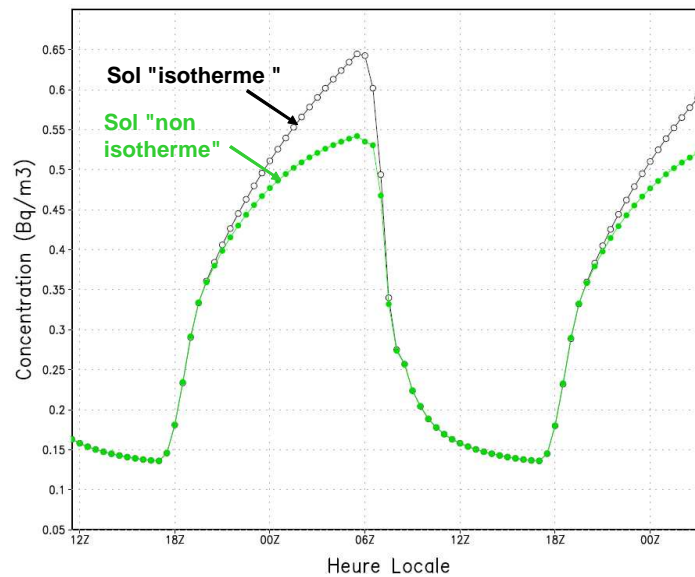


Figure 5.15 : Même figure que précédemment, mais avec une inertie thermique de 100 SI au lieu de 215 SI. L'effet de l'adsorption est renforcé.

### 5.3.3. Influence de l'inertie thermique

Sur la figure 5.16, nous avons tracé le profil du cycle diurne du radon à 5m pour deux valeurs très différentes de l'inertie thermique ( $I = 100$  et  $600$  SI). L'écart en valeur moyenne s'explique par la différence de températures d'équilibre du sous-sol. En revanche, on remarque que le contraste jour/nuit est beaucoup plus prononcé pour de faibles inerties thermiques, et ce d'autant plus que pour de telles inerties, l'extremum atteint en fin de nuit est davantage affecté par l'adsorption : si le sol était "isotherme" (vis-à-vis de l'adsorption), le contraste serait encore plus prononcé, comme nous venons de le voir plus haut. La raison d'une telle différence est probablement liée à l'influence qu'a l'inertie thermique sur la stabilité thermique de l'atmosphère et sur la turbulence. Lorsque l'inertie thermique est faible, les variations de température de la surface sont plus rapides et plus amples, moins d'énergie étant transférée par conduction aux couches plus profondes. Ainsi, la température de surface atteinte pendant la journée est plus grande dans le cas de faibles inerties thermiques, ce qui accentue le gradient de température entre l'air et la surface et entraîne une instabilité thermique plus grande, et par là même une convection plus intense et une couche limite plus épaisse. Par conséquent, la diminution de concentration est accentuée pendant la journée. La nuit, à l'inverse, la température de surface est beaucoup plus basse pour des inerties thermiques plus faibles, ce qui accentue l'inversion de température et inhibe les mélanges turbulents : on s'attendrait donc à une concentration accrue pendant la nuit, mais celle-ci est masquée par une adsorption plus forte près de la surface.

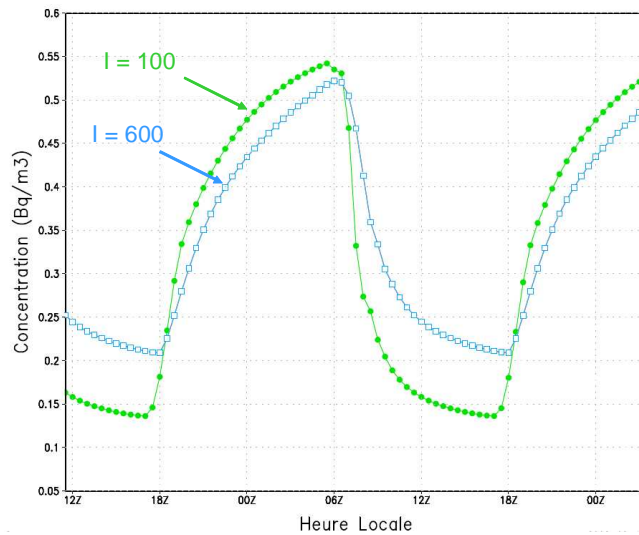


Figure 5.16 : Influence de l'inertie thermique sur le cycle diurne de radon (à  $z = 5\text{m}$ )

On peut également voir sur la figure 5.16 que l'accumulation nocturne (et peut-être également la dilution diurne) démarre environ une heure plus tôt dans le cas de faibles inerties thermiques, ce qui peut s'expliquer par le fait que la température de surface varie plus vite et donc que les conditions de stabilité ou d'instabilité se mettent en place plus rapidement.

### 5.3.4. Influence de l'albédo

L'effet de l'albédo est illustré sur la figure 5.17. On obtient des résultats similaires à ceux obtenus pour la vapeur d'eau (Zent *et al.*, 1993), à savoir que les échanges sol-atmosphère sont plus prononcés dans le cas des faibles albédos (tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs). Une surface sombre ( $A = 0,1$ ) capte plus d'énergie et sa température moyenne est donc plus élevée qu'une surface réfléchissante ( $A = 0,4$ ). En conséquence, le coefficient d'adsorption est réduit et la moyenne diurne du flux plus grande. De plus, une surface sombre atteint des températures plus élevées dans l'après-midi et conduit à une couche limite plus épaisse, ce qui fait que les variations jour/nuit sont plus prononcées dans ce cas.

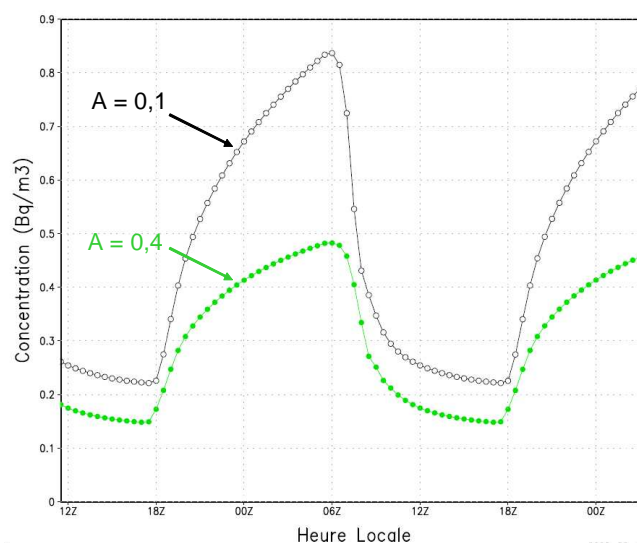


Figure 5.17 : Influence de l'albédo sur le cycle diurne de radon (à  $z = 5\text{m}$ )

### 5.3.5. Influence de l'épaisseur optique de l'atmosphère

L'effet de la poussière est de limiter les variations diurnes de la température de surface (voir figure 5.18) : elle réduit par absorption la quantité d'énergie qui atteint la surface pendant la journée, mais la restitue par rayonnement infrarouge pendant la nuit. Plus l'épaisseur optique est élevée, plus l'épaisseur de la couche limite est réduite. Les conséquences sur le profil de radon à 5 m ne sont pas très marquées pour la latitude et la gamme de valeurs examinées ( $\tau = 0,10$  ;  $\tau = 0,33$  ;  $\tau = 0,52$ ). On observe que les concentrations sont plus élevées pour les valeurs de  $\tau$  les plus grandes. Ceci s'explique probablement par le fait que dans ce cas, la température de la surface est plus élevée la nuit, ce qui réduit l'adsorption, et plus faible le jour, ce qui réduit l'intensité de la convection et donc du mélange vertical.

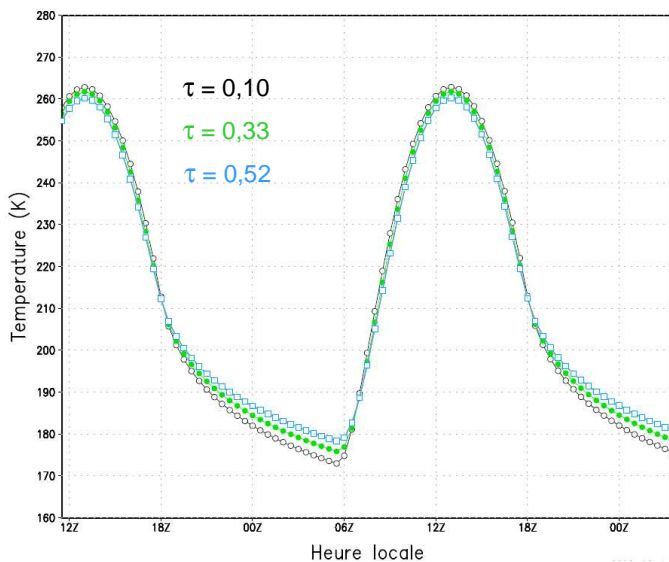


Figure 5.18 : Influence de l'épaisseur optique sur le profil de température de surface.

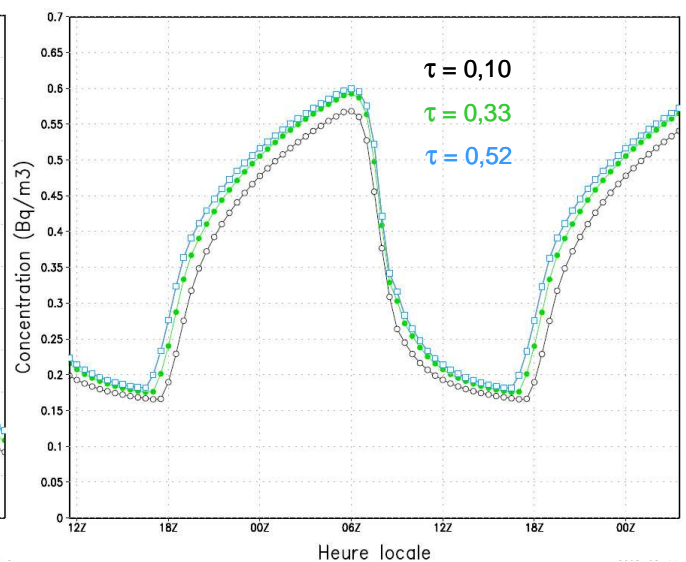


Figure 5.19 : Influence de l'épaisseur optique sur le profil de concentration de radon (z=5m).

Avant de décrire le cycle saisonnier, rappelons que les simulations précédentes ne prennent pas en compte les différences de "structure" du sol (granulométrie, porosité, composition, par exemple) qui peuvent conduire aux différences d'inertie thermique et d'albédo. Celles-ci modifieraient surtout la valeur du coefficient de diffusion et de l'émanation, et donc la valeur moyenne du flux.

Enfin, les résultats présentés par Zent *et al.* (1993) pour la vapeur d'eau sont plus complexes que pour le radon, car la source de vapeur d'eau n'est pas exclusivement le sol (ce qui est le cas du radon), mais en grande partie les calottes polaires pérennes et saisonnières.

## 5.4. Cycle saisonnier du radon

L'analyse du cycle saisonnier est plus compliquée à synthétiser, car ce dernier résulte de la conjugaison des variations du profil de température dans le sol sur des profondeurs comparables à la longueur de diffusion, des variations saisonnières d'épaisseur optique, de dynamique de la couche limite et d'humidité du sol si celle-ci devient variable dans le modèle, *etc.* Nous ne baserons donc notre analyse que sur deux exemples à titre d'illustration, en ne faisant varier que l'inertie thermique, qui conditionne la propagation de l'onde thermique saisonnière. L'effet saisonnier est bien évidemment d'autant plus marqué que la latitude est grande. Les deux exemples considérés sont obtenus pour une latitude de 40°N. L'hémisphère est bien sûr aussi source de différences, vu l'excentricité de l'orbite de Mars.

Nous présentons sur la figure 5.20 (encarts c et d) les variations annuelles de la concentration de radon au-dessus de la surface et du flux pour le cas standard étudié jusqu'à présent ( $I=215$  SI) et pour une inertie thermique de 100 SI. Dans les deux cas, on note une augmentation graduelle de la concentration moyenne de la fin de l'hiver jusqu'à la fin de l'été, corrélée à l'augmentation de la température du sol (encarts a et b). Pendant cette période, le contraste jour/nuit est important. Pendant l'automne et le début de l'hiver, la concentration diminue à cause de la diminution de la température du sol, et le contraste jour/nuit est considérablement réduit. Les observations terrestres montrent aussi une variabilité beaucoup plus faible de la concentration de surface pendant cette saison que pendant l'été (Genthon et Armengaud, 1995). Ceci résulte de plusieurs effets : pendant les nuits d'hiver, la température de surface est très basse et diminue considérablement le flux ; pendant le jour, le radon accumulé dans le sol pendant la nuit est "brutalement" relargué dans l'atmosphère par désorption (voir profil du flux dans l'encart e qui atteint des valeurs maximales) et est mélangé dans une couche limite qui, par ailleurs, est beaucoup moins épaisse que pendant l'été. On voit dans l'encart (c) de la figure 5.20 que c'est surtout le niveau de concentration nocturne qui diminue (l'enveloppe supérieure du profil).

Pour une inertie thermique plus faible, on remarque que le contraste entre la période automnale et la période estivale est moins marqué. Ceci peut s'expliquer par des contrastes de température plus faibles à des profondeurs comparables à la longueur de diffusion (encarts a et b), du fait que l'onde thermique ne pénètre pas autant dans le sol. Par ailleurs, le contraste jour/nuit reste fort à cause d'une dynamique de la couche limite plus vigoureuse (les températures de surface sont plus extrêmes). On remarque également que pendant l'automne et l'hiver, la température de surface peut atteindre la température de condensation du CO<sub>2</sub>, ce qui bloque le flux de radon pendant la nuit. Au lever du jour, le radon est épuisé dans la première couche atmosphérique, n'étant plus alimenté par le sous-sol et pouvant même diffuser de l'atmosphère vers le sol (flux négatif). Il est ensuite relargué dans l'atmosphère (le flux atteint une valeur maximale). De tels "orages" de radon sont également observés sur Terre l'hiver au-dessus de terrains froids (Lambert et Polian, 1968; Genthon et Armengaud, 1995).

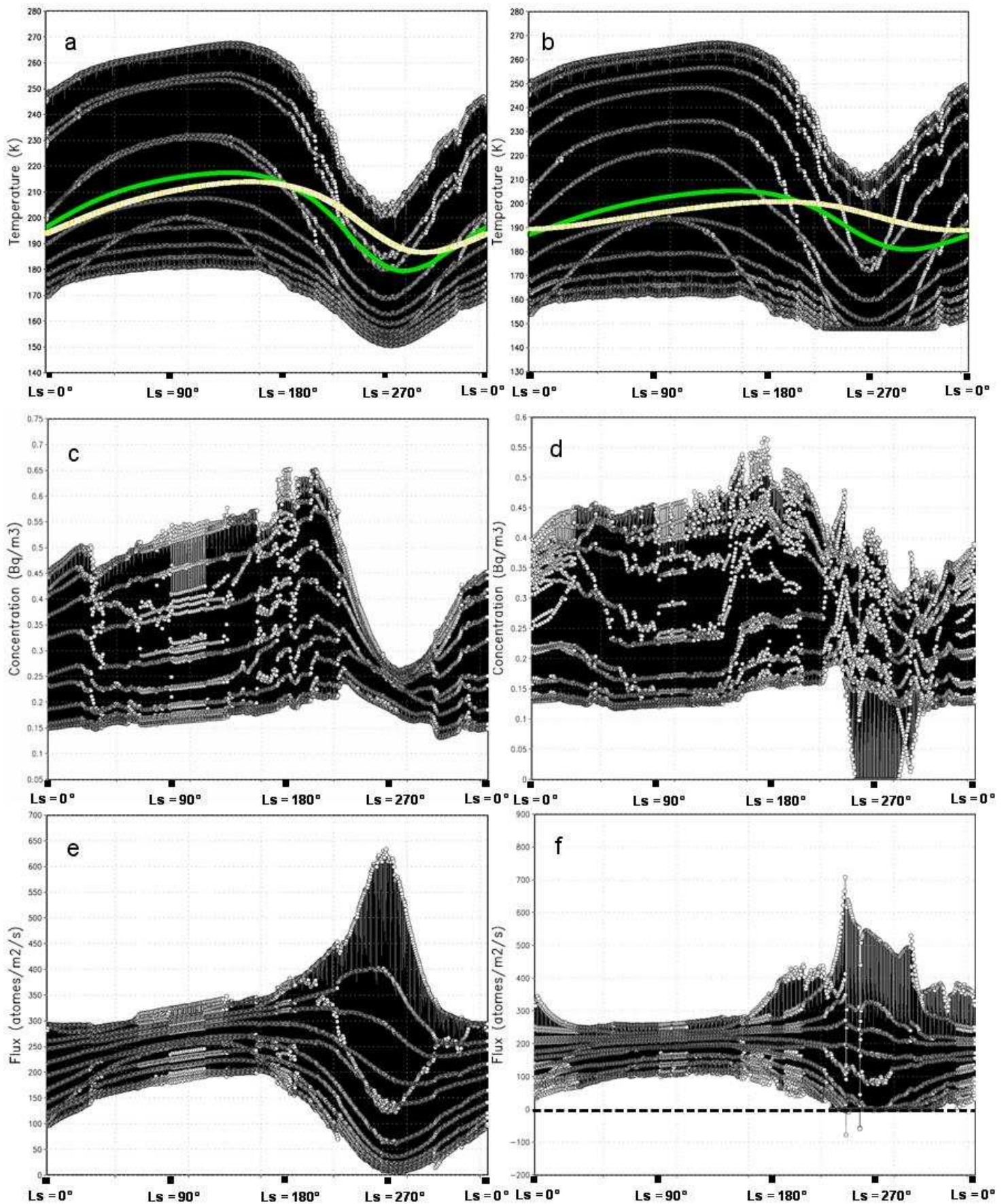


Figure 5.20 : (a) et (b) : Cycle annuel de la température du sol (noir : température de surface ; vert : à  $z=-29$  cm ; jaune : à  $z=-58$  cm) ; (c) et (d) : Cycle annuel de la concentration de radon à 5 m ; (e) et (f) : Cycle annuel du taux d'exhalaison. Colonne de gauche : inertie thermique de 215 SI ; colonne de droite : inertie thermique de 100 SI (les échelles sont différentes). Ls représente la longitude solaire (Ls = 0° : équinoxe de printemps, Ls = 90° : solstice d'été ; Ls = 180° : équinoxe d'automne ; Ls = 270° : solstice d'hiver).

## 5.5. Influence de la profondeur de la couche émanatrice

Le flux dépend également du profil d'humidité vertical du sol, qui jusqu'à présent a été supposé homogène. L'étape suivante consiste à considérer un modèle de sol à deux couches, comme cela est fait pour l'analyse des mesures neutrons de *Mars Odyssey* : une couche supérieure "sèche" faiblement émanatrice et une couche sous-jacente hydratée et émanatrice. Les figures suivantes (figure 5.21 et figure 5.22) représentent la valeur du flux moyen annuel et le profil de concentration de radon au-dessus de la surface, en fonction de la profondeur du sommet de la deuxième couche. Les résultats sont obtenus pour un facteur d'émanation de 0% dans la couche supérieure, et de 25% dans la couche inférieure. L'influence de l'eau sur les paramètres de transport dans la deuxième couche n'est pas prise en compte, l'objectif étant uniquement d'illustrer l'effet de la profondeur.

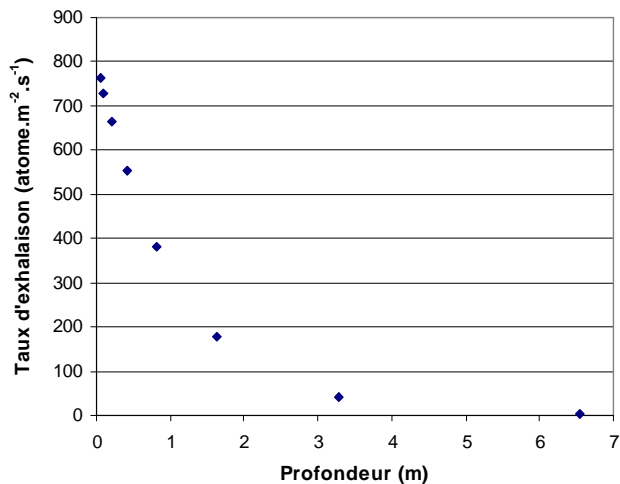


Figure 5.21 : Influence de la profondeur de la couche émanatrice sur le flux moyen de radon.

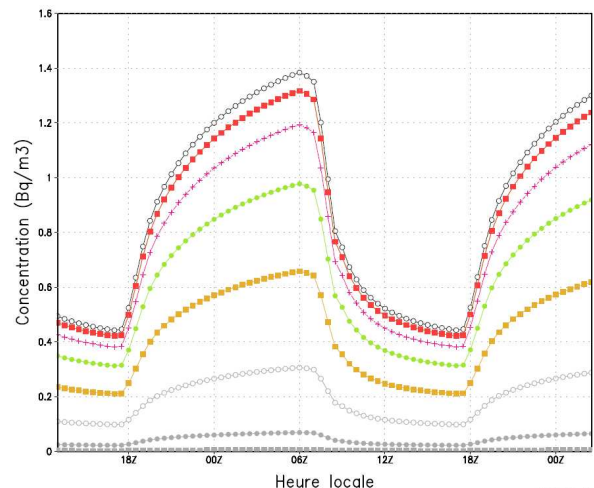


Figure 5.22 : Profils diurnes de concentration (à  $z = 5\text{m}$ ). Chaque profil correspond à l'une des profondeurs de la figure 5.21 (de haut en bas, avec la profondeur qui augmente)

Ces résultats illustrent un fait évident, à savoir qu'il n'est pas possible avec la seule mesure du flux de radon (ou des variations de concentration en surface) de déterminer à la fois le facteur d'émanation et la profondeur de la couche riche en eau. C'est bien sûr là la principale limite de la méthode "radon". La détection d'un flux de radon non négligeable sur Mars, typiquement supérieur au flux lunaire normalisé par la température et la teneur en uranium, indique en fait la présence d'une anomalie d'émanation à moins de quelques mètres de profondeur : les deux cas envisagés (anomalie uniforme mais faible ou anomalie plus importante mais enfouie à quelques mètres) constituent alors les deux cas extrêmes pouvant expliquer les mesures.



## 5.6. Résultats du modèle 3D

Comme le traitement des données  $^{214}\text{Bi}$  du GRS de *Mars Odyssey* n'est pas achevé et que celles-ci n'ont pas encore été publiées, il n'est pas encore possible de contraindre le modèle région par région. Aussi, nous avons choisi de nous focaliser pour le moment sur des scénarios simples, tels qu'ils fassent avant tout ressortir les traits les plus marquants du cycle du radon si la planète possédait des propriétés relatives à la mobilité du radon assez uniformes. Par exemple, nous pouvons fixer une teneur en eau homogène, pour étudier l'influence des autres paramètres (notamment ceux affectant les propriétés thermiques du sol ou le profil d'émanation), avant d'envisager des hypothèses plus complexes. Nous rappelons ci-dessous les différents scénarios étudiés :

Tableau 5.1 : Récapitulatif des paramètres d'entrée pour chaque scénario.

|                            | Profil d'émanation   | Uranium                  | Granulométrie         | Porosité | Densité solide          | Surface spécifique                 | Distribution de H <sub>2</sub> O  |
|----------------------------|--|--------------------------|-----------------------|----------|-------------------------|------------------------------------|---|
| Scénario 1                 | Lunaire et homogène (= 1%)   | D'après carte du thorium | 10-50 $\mu\text{m}$   | 0,436    | 2,65 g.cm <sup>-3</sup> | 17 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> | Pas d'eau   |
| Scénario 2A                | Palier = 25%<br>Palier atteint pour H <sub>2</sub> O=10wt%                           | D'après carte du thorium | 10-50 $\mu\text{m}$   | 0,436    | 2,65 g.cm <sup>-3</sup> | 17 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> | Uniforme<br>Eau adsorbée (3wt%)   |
| Scénario 2B                | Palier = 25%<br>Palier atteint pour H <sub>2</sub> O=10wt%                           | D'après carte du thorium | 10-50 $\mu\text{m}$   | 0,436    | 2,65 g.cm <sup>-3</sup> | 17 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> | Carte hydrogène GRS<br>Eau adsorbée (2wt% uniforme)<br>Complément sous forme de glace |
| Scénario 3                 | Palier = 25%<br>Palier atteint pour H <sub>2</sub> O=1wt%                            | D'après carte du thorium | 100-500 $\mu\text{m}$ | 0,436    | 2,65 g.cm <sup>-3</sup> | 1 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>  | Uniforme<br>Eau adsorbée (0,1wt%)   |
| Scénario 4<br>"JSC Mars-1" | Palier = 63%<br>E <sub>sec</sub> = 19%<br>Palier atteint pour H <sub>2</sub> O=8 wt% | D'après carte du thorium | 10-50 $\mu\text{m}$   | 0,436    | 2,65 g.cm <sup>-3</sup> | 17 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> | Carte hydrogène GRS<br>Eau adsorbée (2wt% uniforme)<br>Complément sous forme de glace |

Le but du scénario 1 est de tester l'hypothèse d'un régolithe de type lunaire, extrêmement sec dans le passé et le présent. Le but des scénarios 2A et 2B est d'étudier, pour un même profil d'émanation, l'influence de l'hypothèse faite sur la teneur en eau : dans le scénario 2A, l'eau est distribuée de manière uniforme et intégralement sous forme d'eau adsorbée ; dans le scénario 2B, l'eau suit la carte d'hydrogène du GRS (carte gamma), mais possède 2wt% d'eau adsorbée répartie de manière uniforme, le reste étant supposé sous forme de glace (la présence de minéraux hydratés n'est pas prise en compte). Le scénario 3 est destiné à étudier l'influence de la granulométrie (taille des grains plus grande), qui a pour effets simultanés d'augmenter le coefficient de diffusion, de rendre le profil d'émanation beaucoup plus sensible à la teneur en eau (pente plus raide), et de diminuer la surface spécifique (rappelons que les valeurs de 17 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> considérées dans les différents scénarios – 2 et 3, respectivement – ne sont pas égales aux surfaces géométriques obtenues pour des grains de 10 et 50  $\mu\text{m}$ , et de 100 et 500  $\mu\text{m}$ , respectivement). Le scénario 4 est destiné à tester l'hypothèse de la présence de cendres volcaniques basaltiques ayant subi une forte altération dans des conditions similaires à celles rencontrées sur le Pu'u Nene à Hawaï (conditions aqueuses, acides et oxydantes, d'où formation de palagonite) : son profil d'émanation est similaire au scénario 2A, mais les valeurs du palier et de E<sub>sec</sub> sont beaucoup plus grandes. La valeur de la surface spécifique considérée est en revanche plus faible que celle mesurée pour le JSC Mars-1 (pour être conforme avec la valeur mesurée par *Viking*).

### 5.6.1. Origine des écarts entre rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ apparent et rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ réel

Avant de présenter les résultats issus de la modélisation, rappelons la démarche suivie. Le GRS mesure le thallium-208 et le bismuth-214, tous deux émetteurs gamma, afin d'en déduire, respectivement, la teneur en thorium et la teneur en uranium du sol. Or, si la chaîne du thorium reste, pour l'essentiel, confinée dans le sol, celle de l'uranium ne l'est pas, à cause de la mobilité du radon. Par conséquent, si la mesure du thallium fournit la teneur **réelle** en thorium, la mesure du bismuth-214 fournit une valeur **apparente** de la teneur en uranium, qui est en réalité la superposition du bismuth-214 atmosphérique et du bismuth-214 confiné dans le sol. A partir des mesures de thallium et de bismuth, on peut donc construire une carte du rapport U/Th **apparent**. Comme nous l'avons vu au chapitre 4.1, il est légitime de supposer un rapport U/Th **réel** de l'ordre de  $\sim 0,3$  (valeur conservatrice) et relativement **uniforme** sur la planète. Par conséquent, tout écart positif entre le rapport U/Th **apparent** et la valeur de 0,3, et toute variation géographique de ce rapport peut *a priori* s'expliquer par la présence de radon dans l'atmosphère.

Notre simulation permet de générer des cartes de U/Th **apparent** tel que le verrait le GRS<sup>9</sup>, incluant la contribution du radon atmosphérique. Le contenu en uranium réel est, par hypothèse, déduit homothétiquement du contenu en thorium réel (avec un facteur  $\sim 0,3$ ). La valeur du rapport U/Th apparent de 0,6 (encore préliminaire) nous permet d'ajuster le modèle en moyenne globale (c.à.d. la teneur en eau, pour un profil d'émanation donné). Ceci constitue l'objet du paragraphe suivant (§ 5.6.2). Plus loin (§ 5.6.5), nous explorerons les variations géographiques du rapport apparent.

Nous présentons sur les figures 5.23, 5.24 et 5.25 les trois scénarios qui permettent d'expliquer les anomalies du rapport U/Th apparent. Bien évidemment, les cartes GRS du rapport U/Th apparent incluent, en plus, les variations réelles de ce rapport dans le sol. Le schéma 5.23 représente l'exemple de deux terrains distincts seulement par leur teneur en uranium et caractérisés par un taux d'exhalaison identique aboutissant à une densité colonne de radon de 10% par rapport à ce qui est resté confiné dans le sol. La seule anomalie que cela entraîne est le décalage uniforme du rapport U/Th apparent par rapport au rapport réel, d'un facteur 11/10. Le schéma 5.24 représente le cas où l'un des deux terrains possède un flux d'exhalaison relativement plus élevé : on aboutit alors non seulement à un rapport U/Th apparent plus grand que sa valeur réelle, mais aussi à une variation géographique de ce rapport. Enfin, sur le schéma 5.25, nous supposons que les flux d'exhalaison sont identiques en proportion, mais qu'il y a un transport atmosphérique de radon de la zone la plus riche en uranium vers une zone plus pauvre. Cela conduit à une forte anomalie du rapport U/Th apparent au niveau de la zone la plus pauvre en thorium. Au contraire, si le vent transporte le radon de la zone pauvre vers la zone riche, l'anomalie ne sera pas aussi marquée, l'important étant ici le flux absolu de radon transporté.

---

<sup>9</sup> Sans tenir compte de l'atténuation atmosphérique (qui varie avec l'altitude des terrains), et sachant que l'atténuation dans le sol est prise en compte de manière simple, en n'intégrant l'activité que sur une profondeur  $\delta_z = 10$  cm.

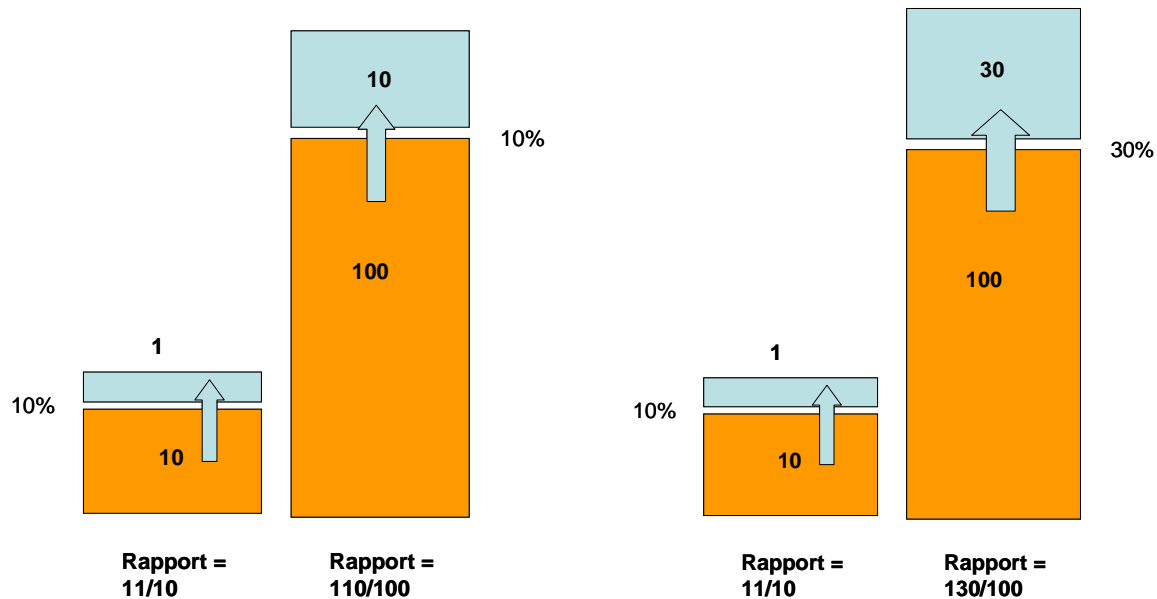


Figure 5.23 : Exemple de deux terrains caractérisés par une teneur en uranium différente, mais un flux d'exhalaison identique (en relatif) : ceci conduit à un rapport U/Th apparent plus grand que le rapport U/Th réel (d'un facteur 11/10), mais uniforme.

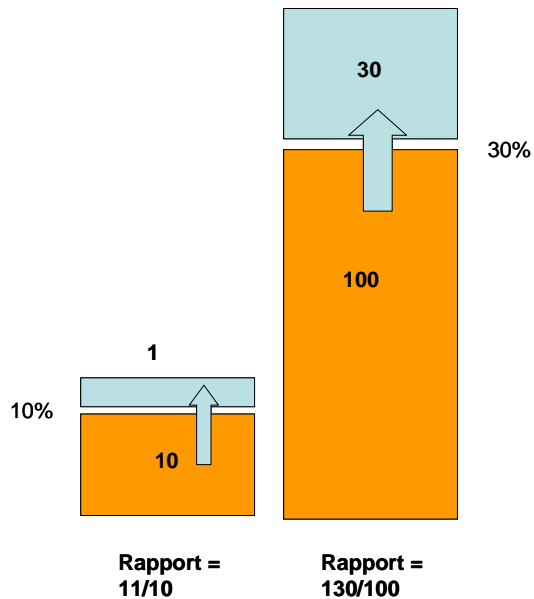


Figure 5.24 : L'un des terrains est à présent caractérisé par un flux d'exhalaison plus élevé (en relatif) : la variation du rapport U/Th apparent est dans ce cas liée à des effets différents de production (eau, etc.) ou de transport (température, eau, porosité, etc.) dans le sol.

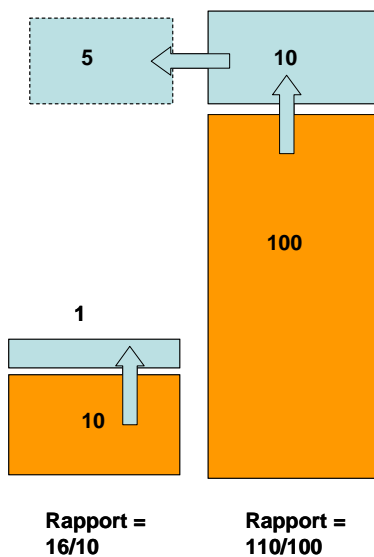


Figure 5.25 : Les deux terrains ont le même flux d'exhalaison relatif, mais il y a un transport atmosphérique net de radon de la zone la plus riche en uranium vers la zone la plus pauvre : l'anomalie du rapport U/Th apparent est dans ce cas renforcée dans les régions où la teneur en thorium est la plus faible. Dans cet exemple, il est 16/10 fois plus grand que le rapport U/Th réel. A l'inverse, si 50% du radon était transporté de la zone « appauvrie » vers la zone « enrichie », il ne serait plus grand que d'un facteur 110,5/100 au niveau de cette dernière.

Nous voyons donc que seulement deux mécanismes peuvent conduire dans le modèle à une variation géographique du rapport U/Th apparent : des différences d'exhalaison, liées à des températures, des teneurs en eau, *etc.* différentes, ou bien un transport atmosphérique du radon. L'anomalie est dans ce dernier cas plus marquée quand il est transporté au-dessus d'une zone pauvre en uranium (ou en thorium, si l'on suppose un rapport U/Th uniforme).

### 5.6.2. Rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ apparent moyen et conséquences sur le scénario d'émanation

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats obtenus pour chaque scénario résumé dans le tableau 5.1. Lorsque cela a été possible (scénarios 2A, 2B et 3), nous avons calé le modèle de manière à obtenir un rapport U/Th apparent, global, proche de 0,6. Cette valeur de référence n'indique qu'un ordre de grandeur car les données de *Mars Odyssey* ne sont pas encore définitives et nous n'avons pas eu accès à une valeur moyenne précise.

Tableau 5.2 : Résultats obtenus pour chaque scénario de façon à caler le modèle aux observations en moyenne globale.

|             | Rapport U/Th apparent moyen (-60°S,+60°N) | Flux moyen global (-90°S,+90°N)             | Quantité d'eau adsorbée nécessaire | Facteur d'émanation corres pondant |
|-------------|---|---|------------------------------------|------------------------------------|
| Scénario 1  | 0,33                                      | 19 atome.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>   | N/A                                | 1%                                 |
| Scénario 2A | 0,57                                      | 242 atome.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>  | 3 wt%                              | 7,5%                               |
| Scénario 2B | 0,59                                      | 270 atome.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>  | 2 wt%                              | Variable                           |
| Scénario 3  | 0,59                                      | 245 atome.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>  | 0,1 wt%                            | 2,5%                               |
| Scénario 4  | 1,50                                      | 1110 atome.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> |                                    | Variable                           |

Il apparaît clairement que des facteurs d'émanation aussi faibles que ceux mesurés à partir des échantillons lunaires ne permettent pas de rendre compte de la valeur apparente du rapport U/Th. Le taux d'exhalaison est inférieur d'un facteur 13 à ce qu'il devrait être. Ce résultat suggère une différence importante du facteur d'émanation du régolithe martien, très certainement liée au rôle de l'eau dans l'altération des roches dans le passé (augmentation de la probabilité d'émanation) et à sa présence actuelle (facteur d'émanation), et ceci à échelle globale.

Pour les scénarios 2A, 2B et 3, nous avons calé la quantité d'eau adsorbée (répartie uniformément) de manière à obtenir un rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  apparent moyen de 0,6 entre -60°S et +60°N, alors que celui-ci devrait être compris entre 0,24 et 0,30 si le rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  réel était proche de sa valeur "standard". On voit que le scénario 3 nécessite beaucoup moins d'eau que les scénarios 2A et 2B (0,1 wt%), ce qui est dû à la pente beaucoup plus raide du profil d'émanation et à un coefficient d'adsorption nettement réduit (voir plus bas), d'où une longueur de diffusion plus grande. Mais elle implique une surface spécifique "globale" plus faible que la valeur de 17 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et globalement, une taille de grains assez grossière. Si la taille des grains est de l'ordre de la centaine de µm, il est nécessaire que le radium soit réparti à la surface de ceux-ci pour aboutir à un facteur d'émanation de 2,5% (éventuellement contenu dans des minéraux accessoires ou des ciments), ce qui suggère

que les conditions favorables au transport des parents du radium, ou du radium lui-même, ont été réunies.

Pour le scénario 2A, la valeur de 3 wt% d'eau adsorbée est très grande au regard des valeurs expérimentales de Zent et Quinn (1995) mais elle est cohérente avec les données hydrogène de *Mars Odyssey*, car elle correspond à peu près à la valeur basse de la teneur en eau équivalente. Elle s'accorde aussi avec les considérations de Möhlmann (2004) sur les enthalpies d'adsorption de l'eau. Même si les particules ont une taille plus petite dans ce scénario que dans le scénario 3, un facteur d'émanation de 7,5% entraîne les mêmes conclusions que précédemment quant à la répartition du radium. Pour réduire ces valeurs de teneur en eau, il serait, d'après notre modèle, nécessaire d'augmenter la longueur de diffusion, c.à.d. de réduire la surface spécifique considérée ( $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) de façon à limiter l'adsorption, ou bien d'augmenter significativement le facteur b présent dans la décroissance exponentielle du coefficient d'adsorption. Notons par ailleurs que si le coefficient de diffusion réel est plus faible, alors il faudrait encore augmenter la teneur en eau ou le facteur d'émanation pour rendre compte du bon taux d'exhalaison.

Dans le cas du scénario 2B, la carte hydrogène de *Mars Odyssey* étant prise en compte et pouvant présenter localement des teneurs en eau équivalente de 10%, il est nécessaire de réduire par ailleurs la teneur en eau adsorbée (2wt% par rapport à la valeur de 3wt% du scénario 2A). La valeur de 2wt% est plus proche de la valeur minimale obtenue par *Mars Odyssey*. On voit par ailleurs qu'un mélange des scénarios 2A, 2B et 3 est tout à fait concevable.

Le scénario 4 ne permet pas d'obtenir le bon rapport U/Th apparent en considérant la carte hydrogène de *Mars Odyssey* et en y incluant de l'eau adsorbée. Le sol martien paraît beaucoup moins émanateur que cela. Il serait néanmoins probablement possible d'utiliser ce modèle d'émanation en considérant la surface spécifique réelle du JSC Mars-1, qui est d'environ  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et non pas de  $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  : cela aurait pour effet de réduire la longueur de diffusion d'un facteur 2 environ et donc le flux d'autant. Il serait, sinon, envisageable de considérer un sol très sec, avec une valeur de  $E_{\text{sec}}$  semblable à celle du JSC Mars-1 et une surface spécifique de l'ordre de  $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Un facteur d'émanation à sec de l'ordre de 20% nécessite néanmoins une altération assez intense (semblable à celle qu'a connu le JSC Mars-1), avec présence du radium en surface. Un tel résultat serait donc intéressant pour mieux comprendre le passé hydrologique de Mars et les conditions d'altération ayant existé.

Pour résumer ces résultats qui ne rendent compte que d'un flux "global", on peut dire que :

- le flux est plus élevé que celui qu'un simple scénario lunaire prédirait ;
- il est nécessaire d'introduire une certaine quantité d'eau pour expliquer une telle différence (avec les réserves exprimées ci-dessous). Cette quantité dépend de la "structure" du sol choisie : plus la taille des grains (et donc des pores) est grande – ce qui peut aller de pair avec une surface spécifique plus petite – et moins d'eau est nécessaire ;

- les résultats obtenus dans les scénarios 2 et 3 sont basés sur un palier d'émanation à 25% qui suppose une distribution du radium proche de la surface : ceci implique donc aussi l'existence de conditions permettant le dépôt du radium en surface ou bien son accumulation dans les particules les plus fines, dans les joints de grains et les phases cimentées, comme cela est généralement le cas sur Terre. Si le palier est nettement inférieur à 25%, alors il faut modifier de manière significative l'un des autres paramètres pour compenser cette diminution : soit augmenter la teneur en eau (mais on ne peut le faire que dans une certaine mesure), soit diminuer la surface spécifique de manière à diminuer le coefficient d'adsorption (d'un facteur 4 pour une diminution du palier d'émanation d'un facteur 2) ;
- la courbe d'émanation des palagonites (JSC Mars-1) ne peut expliquer le rapport U/Th apparent observé que pour une teneur en eau nulle (car la valeur de  $E_{sec}$  qui le caractérise est très différente de 0%) ou bien pour une surface spécifique très supérieure à  $17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Un tel modèle suggérerait l'existence de conditions d'altérations chimiques semblables à celles subies par les palagonites hawaïennes.

Comme en première approximation, le taux d'exhalaison est égal au produit de l'émanation et de la longueur de diffusion (c.à.d.  $\Phi = \text{Production} \times \text{Transport}$ ), toute surestimation de l'efficacité du transfert (par exemple, surface spécifique considérée trop petite ou pores et coefficient de diffusion trop grands) conduit à une sous-estimation du terme source (facteur d'émanation). A l'inverse, deux effets non pris en compte peuvent aboutir à ce que le transfert soit sous-estimé, et donc le terme source déduit surestimé : la diffusion de surface du radon et l'advection, celle-ci étant d'autant plus efficace que la taille des grains est grande.

Les valeurs de la teneur en eau déduites et proposées dans le tableau 5.2 sont-elles réalistes ? Les données expérimentales de Zent et Quinn (1995, 1997) obtenues pour des basaltes et des palagonites indiquent des quantités d'eau adsorbée beaucoup plus faibles que les teneurs en eau équivalentes déduites des mesures d'hydrogène. Notons cependant que la chaleur d'adsorption de l'eau déduite par ces auteurs n'est que de  $22,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour les palagonites et  $34,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour la montmorillonite (Zent et Quinn, 1997), ce qui est peu au regard de la chaleur d'adsorption de l'eau sur les charbons actifs, de  $45$  à  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (de Boer, 1968; Terzyk *et al.*, 2005), et d'autres valeurs obtenues sur la montmorillonite, de  $44,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Mooney *et al.*, 1952), alors que la chaleur d'adsorption du radon diminue certes entre ces deux matériaux, mais de  $35 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $27 \text{ kJ.mol}^{-1}$  seulement (chapitre 4). D'autre part, les quantités d'eau adsorbée sur des zéolites naturelles (chabazite, clinoptilolite) ou des smectites (montmorillonite) mesurées par Jänchen *et al.* (2005, 2006) et extrapolées à des températures martiennes peuvent atteindre des teneurs de 15 à 25 wt% (il s'agit d'eau physisorbée, et celle-ci est mobile dans le cas de la chabazite et de la montmorillonite). Mélangés à d'autres minéraux ou composants moins adsorbants, ils peuvent donc rendre compte des teneurs en hydrogène mesurées par *Mars Odyssey* (Bish *et al.*, 2003; Jänchen *et al.*, 2006) et du cycle de l'eau observé (Tokano, 2003). Enfin, Möhlmann (2004) estime que deux monocouches de cette eau physisorbée, qui est plus stable que la glace, recouvrant toute la

surface, conduit à environ 1% d'eau en masse. La présence de smectites ou de zéolites peut donc expliquer les teneurs en eau nécessaires à rendre compte du flux de radon. Bien qu'ils aient une surface interne importante (typiquement  $600$  à  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les smectites), leur surface externe est beaucoup plus réduite (quelques dizaines de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ce qui signifie que vis-à-vis du transport, c'est-à-dire une fois que l'atome de radon a atteint l'air des pores, la surface spécifique considérée ( $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) reste probablement pertinente.

### 5.6.3. Longueur de diffusion et régions source

Dans les scénarios 1, 2A et 3, nous considérons une teneur en eau uniforme indépendante de la température (nulle dans le cas du scénario 1) et donc un facteur d'émanation constant, de sorte que le taux d'exhalaison, qui correspond approximativement au produit de la teneur en radium, du facteur d'émanation et de la longueur de diffusion, ne dépend plus que de la distribution du radium (supposée identique à celle du thorium) et de la longueur de diffusion, ce qui est résumé sur la Figure 5.26. Le scénario 2B, lui, fait intervenir en plus la carte d'hydrogène.

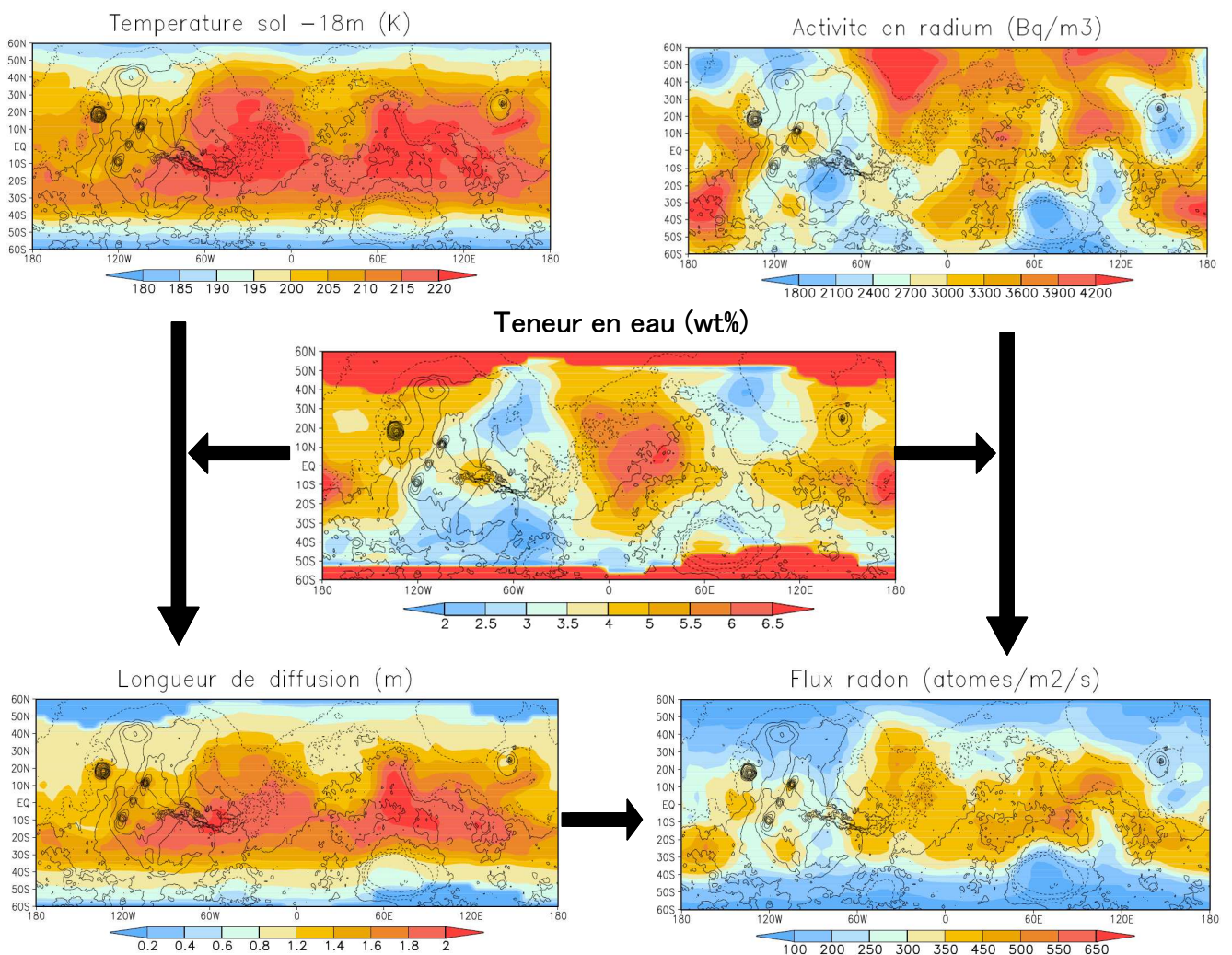


Figure 5.26 : Cartes des paramètres déterminant le flux de radon. Le flux est bloqué (sol non percolant) lorsque le niveau de saturation est supérieur à 50% (soit une teneur en masse de ~12% pour une porosité de 0,44).

Nous présentons ci-dessous les cartes de longueur de diffusion obtenues pour les scénarios 1, 2A, 2B et 3. Pour une teneur en eau uniforme, celles-ci reflètent surtout la carte des températures du sous-sol (Figure 5.26) et dans une moindre mesure, les différences de pression (qui affecte le coefficient de diffusion) et donc de topographie.

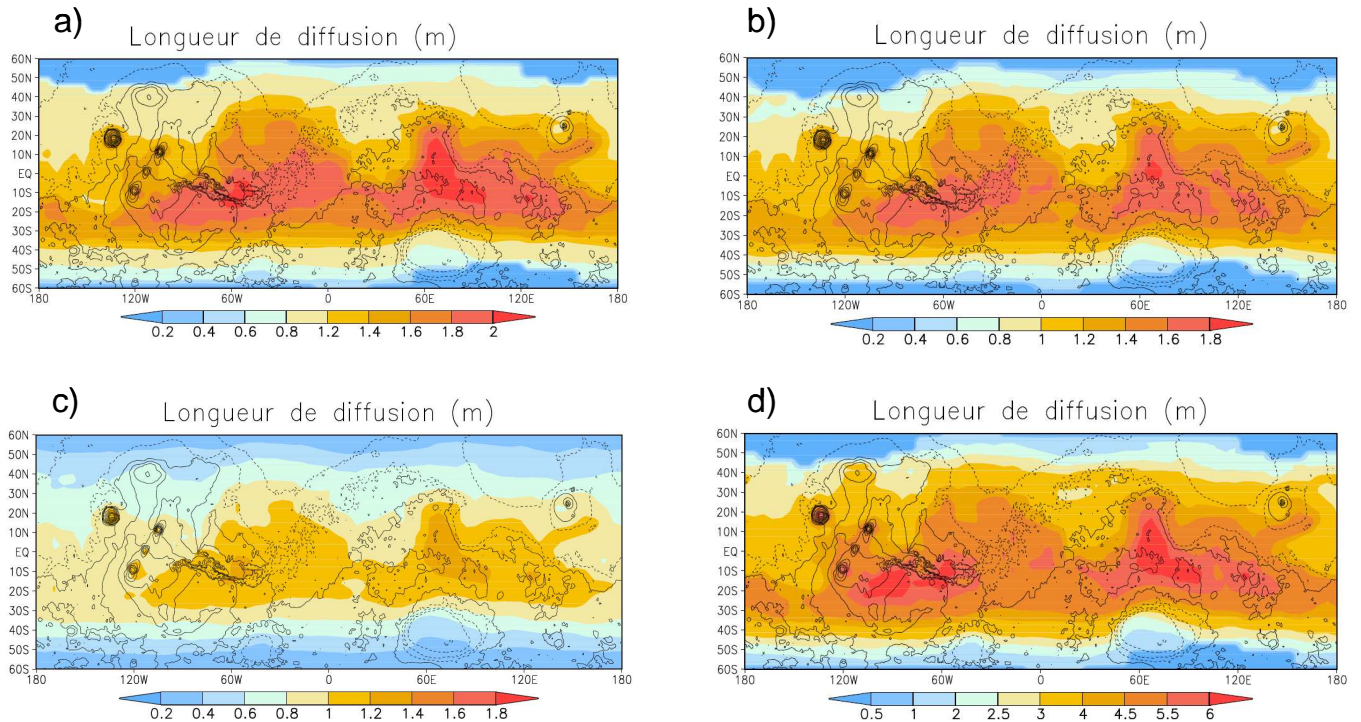


Figure 5.27 : Cartes des longueurs de diffusion : a) scénario 2A (scénario standard) ; b) scénario 2B ; c) scénario 1 (scénario "sec") ; d) scénario 3 (sol "grossier").

La longueur de diffusion du scénario "lunaire" représente la longueur de diffusion "à sec". Elle peut être prise comme référence pour analyser l'effet d'un changement de tel ou tel paramètre (surface spécifique, coefficient de diffusion, teneur en eau) à partir de l'expression analytique du flux. Elle est d'environ 1 mètre aux basses latitudes. La longueur de diffusion du scénario 2B est globalement légèrement inférieure à celle du scénario 2A. Ceci s'explique d'une part du fait que la quantité d'eau adsorbée est légèrement inférieure, et d'autre part du fait que les teneurs en glace peuvent aller jusqu'à 10%, donc l'effet de la diminution du coefficient de diffusion peut se faire sentir dans ces régions. Pour les scénarios 2A et 2B, la longueur de diffusion aux basses latitudes est d'environ 1,5 mètre, et atteint 2 mètres par endroits. Dans le cas 3, la longueur de diffusion est beaucoup plus grande (supérieure à 6m à certains endroits). Cela s'explique par le fait que la surface spécifique considérée (et donc le coefficient d'adsorption) est presque 20 fois plus faible et que le coefficient de diffusion est plus grand, ce qui compense largement la plus faible teneur en eau adsorbée considérée. Notons que, dans ce dernier cas, il serait peut-être prudent de considérer des couches supplémentaires dans le sous-sol, 6 m n'étant plus négligeable devant les 18,5 m de profondeur de la dernière couche.



Nous présentons ci-dessous la carte des flux correspondante, obtenue par simulation, à la même échelle que les cartes de densité colonne atmosphérique présentées plus loin. Désormais, nous ne présenterons plus les cartes correspondant aux scénarios 1 et 4.

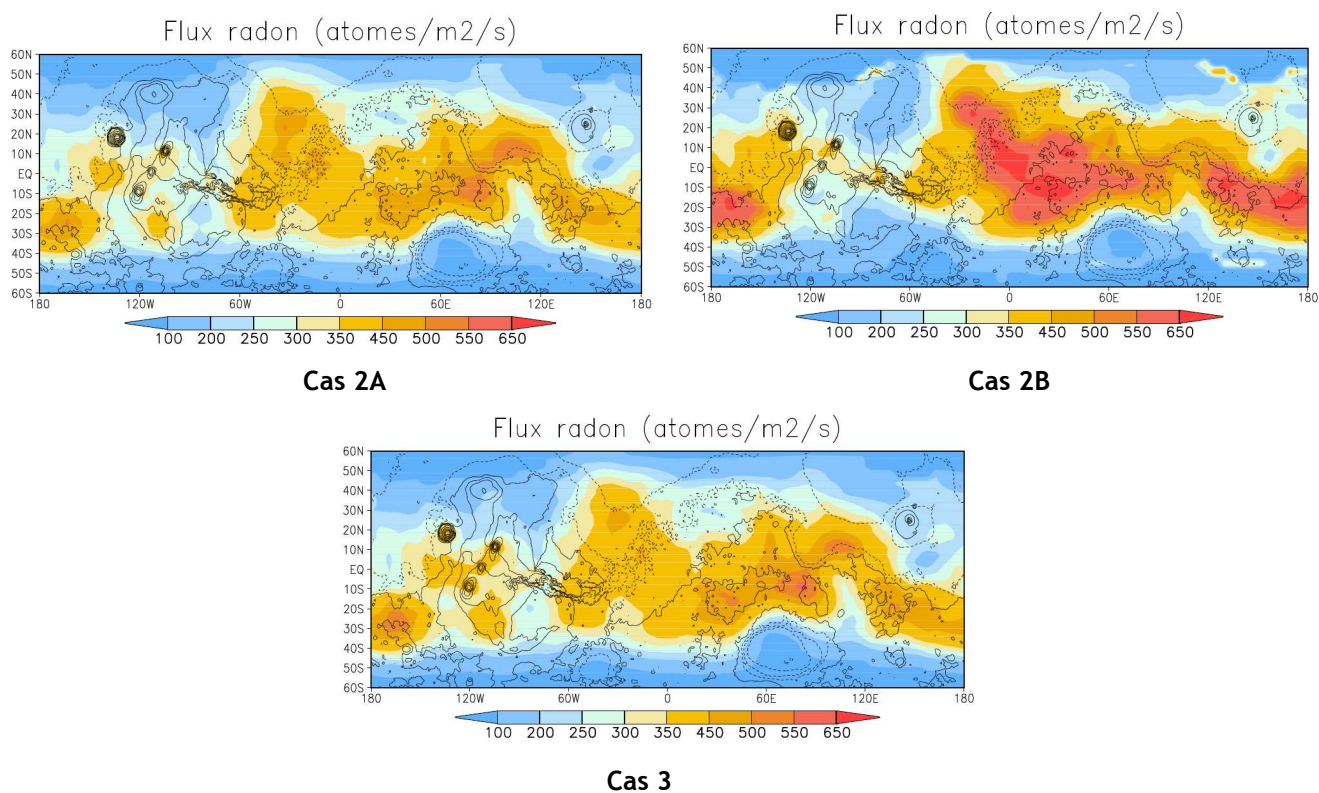


Figure 5.28 : Cartes des flux de radon.

Il n'est pas surprenant d'obtenir des cartes quasiment identiques pour les cas 2A et 3, vu que l'augmentation de la longueur de diffusion dans le cas 3 est compensée par une teneur en eau plus faible, de façon à obtenir la même valeur globale du flux. En revanche, la carte des flux obtenue pour le scénario 2B renforce le flux dans certaines régions, en particulier au niveau d'Arabia Terra (28°N, 5°E) et de Terra Sabaea (2°N, 42°E), d'Apollinaris Patera (10°S, 174°E) et au niveau de certaines régions situées à la frontière des terrains saturés en glace, du fait de la teneur en eau plus importante (mais néanmoins inférieure au seuil de non-percolation du milieu poreux). Cependant, globalement, les différences ne sont pas très prononcées.

#### 5.6.4. Transport atmosphérique du radon depuis les régions source

Nous présentons ci-dessous les densités colonne de radon atmosphérique, moyennées sur toute une année. Nous ne présentons plus les cartes correspondant au cas 3, celles-ci étant identiques au cas 2A en termes de flux et donc *a fortiori* de champ de radon atmosphérique.

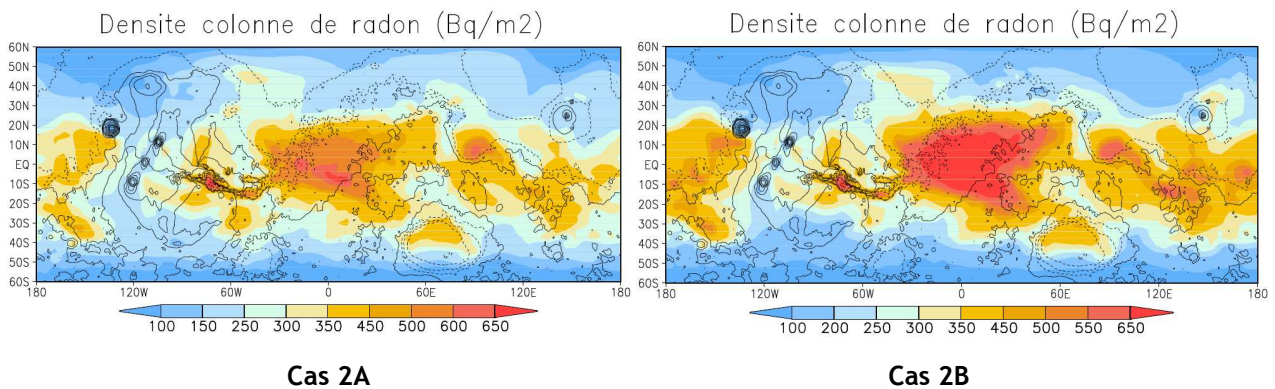


Figure 5.29 : Cartes des densités colonne de radon ( $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}$ ) : les différences avec les cartes de flux sont causées par le transport atmosphérique du radon depuis les zones d'émission.

Ces cartes ne sont pas très différentes des cartes de flux, le radon étant relativement peu déplacé de son point d'émission, comme nous l'illustrerons plus loin. Cependant, on remarque quelques différences notables, intéressantes pour la suite :

- le radon produit d'Acidalia Planitia (vers  $45^\circ\text{N}$ ,  $35^\circ\text{O}$ ) à la région au nord d'Hellas ( $10^\circ\text{S}$ ,  $70^\circ\text{E}$ ) converge vers Arabia Terra ( $28^\circ\text{N}$ ,  $5^\circ\text{E}$ ) et Meridiani Planum ( $0^\circ\text{N}$ ,  $3^\circ\text{O}$ );
- du radon "non local" est transporté dans le bassin d'Hellas ( $40^\circ\text{S}$ ,  $70^\circ\text{E}$ );
- du radon "non local" est transporté dans Valles Marineris et dans les plaines adjacentes, entre Syria Planum ( $13^\circ\text{S}$ ,  $104^\circ\text{O}$ ), Sinai Planum ( $13^\circ\text{S}$ ,  $88^\circ\text{O}$ ) et Thaumasia Planum ( $25^\circ\text{S}$ ,  $64^\circ\text{O}$ ) et au nord vers Lunae Planum ( $10^\circ\text{N}$ ,  $66^\circ\text{O}$ ), c'est-à-dire dans des régions où il y a peu de production (Figure 5.28).

On remarque par ailleurs que si l'on prend en compte la distribution hétérogène d'eau basée sur les mesures d'hydrogène (cas 2B), l'accumulation de radon au niveau d'Arabia Terra et de Meridiani Planum est encore plus prononcée que dans le cas d'une teneur en eau uniforme. Ceci n'est pas lié à un flux global plus important, celui-ci ayant été fixé de sorte à obtenir le "bon" rapport U/Th apparent, mais bien au fait que la région d'Arabia Terra, zone d'accumulation, est également riche en hydrogène. Il apparaît donc que le meilleur moyen de contraindre la teneur en eau porale de cette région est d'observer le rapport U/Th apparent et de vérifier si celui-ci est anormalement élevé dans cette région. S'il ne l'est pas, cela implique probablement qu'Arabia Terra n'est pas plus riche en eau porale que les régions avoisinantes, et donc que les excès de teneurs en hydrogène mesurées dans cette région ont une origine autre que la présence d'eau physisorbée ou de glace. Dans les autres régions, il est difficile de faire une différence entre les deux cas, hormis entre Amazonis Planitia et Elysium Planitia au sud-ouest d'Olympus Mons et au sud d'Elysium Mons, mais il s'agit là encore d'une différence d'amplitude, et non pas de localisation.

De façon à confirmer que le radon atmosphérique s'accumule bien au-dessus d'Arabia Terra ( $28^\circ\text{N}$ ,  $5^\circ\text{E}$ ) et de Terra Sabaea ( $2^\circ\text{N}$ ,  $42^\circ\text{E}$ ) par une simple cause météorologique (en supposant néanmoins que les régions voisines soient émettrices de radon) et donc que cette région est particulièrement

intéressante pour étudier les cartes d'uranium et essayer de déceler la signature non ambiguë de radon dans l'atmosphère, nous présentons sur les figures suivantes la superposition des densités colonnes et des lignes de courant des vents à deux altitudes susceptibles d'être impliquées dans le transport du radon (50 m et 1 km), moyennées sur la période Ls = 270° à 360° (cas 2A). Les zones d'accumulation apparaissent effectivement comme des zones de convergence.

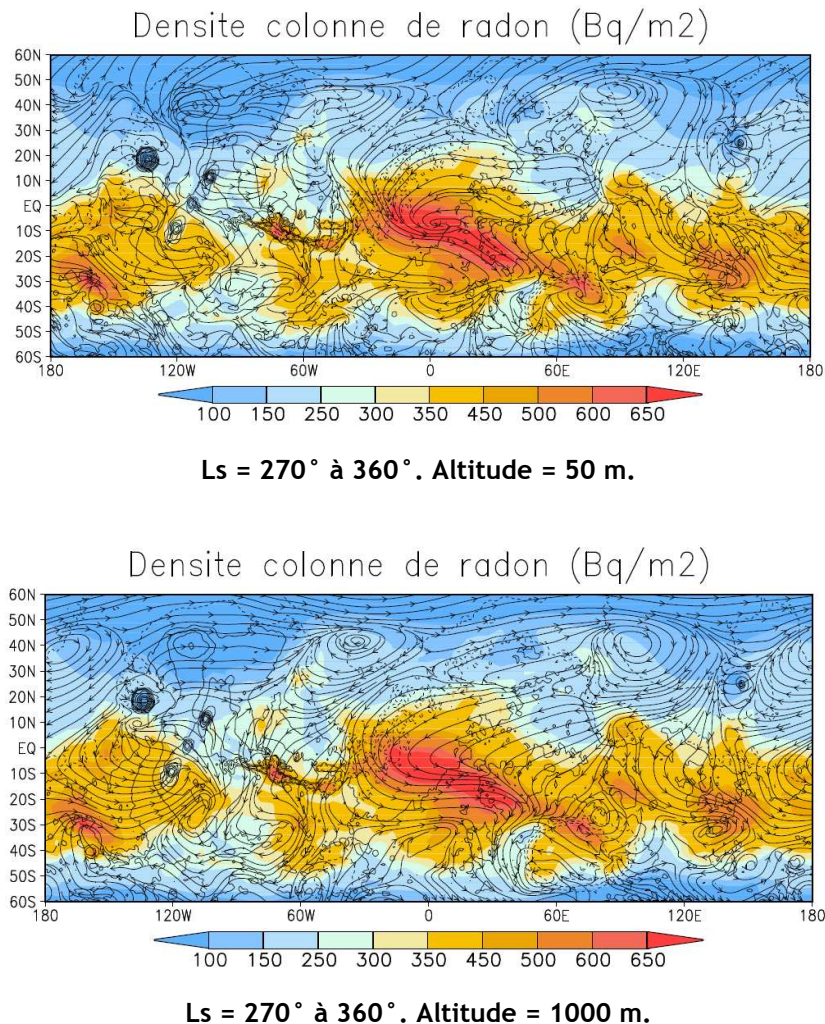


Figure 5.30 : Carte des vents (lignes de courant) superposée à la carte des densités colonnes (Bq.m<sup>-2</sup>), à 50 et 1000 m, pendant l'hiver nord.

Une autre manière, peut-être plus intuitive, d'illustrer les effets purement météorologiques est de fixer un flux constant en tout point de la surface et d'observer la carte des densités colonnes résultante. Celle-ci est illustrée sur la figure 5.31 (la valeur du flux prescrite étant arbitraire, seuls les niveaux relatifs sont pertinents). A nouveau, on voit que par le seul jeu de la météorologie, certaines régions sont susceptibles de présenter un niveau de signal <sup>214</sup>Bi plus élevé : Hellas (40°S, 70°E), Argyre Planitia (50°S, 44°O), Isidis Planitia (13°N, 87°E), Meridiani Planum (0°N, 3°O), Margaritifer Terra (5°S, 25°O), Arabia Terra (28°N, 5°E), Vallès Marineris (14°S, 59°O), Sinai Planum (13°S, 88°O), etc.

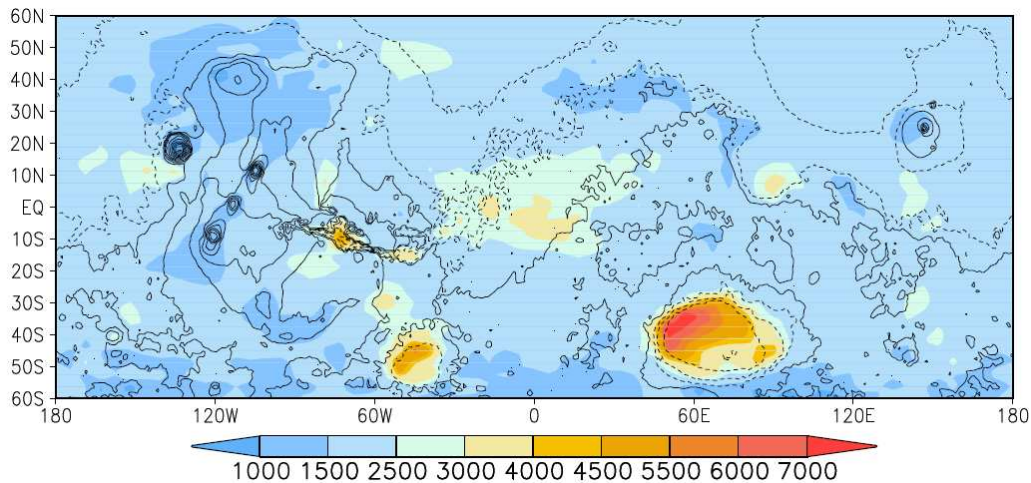


Figure 5.31 : Carte des densités colonne de radon (échelle arbitraire) obtenue en fixant un flux constant sur toute la planète entre  $\pm 60^\circ$  de latitude. On voit que le radon s'accumule préférentiellement dans certaines régions.

Afin d'étudier localement la dispersion du radon, on peut répartir des sources ponctuelles de radon suffisamment éloignées les unes des autres pour que les nuages de radon ne se mélangent pas. Sur la figure 5.32, nous présentons la carte de densité colonne (en moyenne annuelle) obtenue en répartissant 7 sources locales de radon. Celles-ci n'ont pas été distribuées au hasard. Les points 5, 6 et 7 correspondent à des zones remarquables sur les cartes d'uranium ou de rapport U/Th (voir paragraphe suivant). Le point 6 se situe notamment au niveau de Cerberus Fossae dans Elysium Planitia ( $9^\circ\text{N}$ ,  $163^\circ\text{E}$ ), une région susceptible de dégazage contemporain (Dohm *et al.*, 2008). Le point 1 permet de voir la dissipation du radon à partir du fond de Valles Marineris jusque vers Solis Planum ( $25^\circ\text{S}$ ,  $87^\circ\text{O}$ ), probablement au gré des vents de pente (vents catabatiques). Ce phénomène semble se retrouver assez nettement sur la carte du rapport U/Th apparent (voir ci-dessous). Les points 2, 3 et 4 sont des zones où le flux est important, mais où la densité colonne est comparativement faible (hormis pour le point 3), ce qui suggère un déplacement assez important du radon. Ceci se confirme en visualisant les panaches de radon provenant de ces zones. On visualise bien la convergence des panaches 2, 3 et 4 vers la région de Meridiani Planum, de Margaritifer Terra et le sud de Chryse Planitia ( $27^\circ\text{N}$ ,  $40^\circ\text{O}$ ). Sur cette figure, la valeur absolue de la densité colonne n'est pas pertinente, celle-ci ayant été fixée arbitrairement, mais on peut observer la zone au niveau de laquelle le panache initial a perdu la moitié de son activité. On voit bien sur cette carte que le radon reste relativement localisé autour de son point d'émission. La zone où la densité colonne a décré de moitié correspond à une surface de l'ordre de quelques centaines de kilomètres. Pour comparaison, sur Terre, les modèles de circulation générale prédisent qu'en un endroit donné, 90% du radon mesuré en surface provient d'une région alentour de 40 km de diamètre (Lupu et Cuculeanu, 2001).

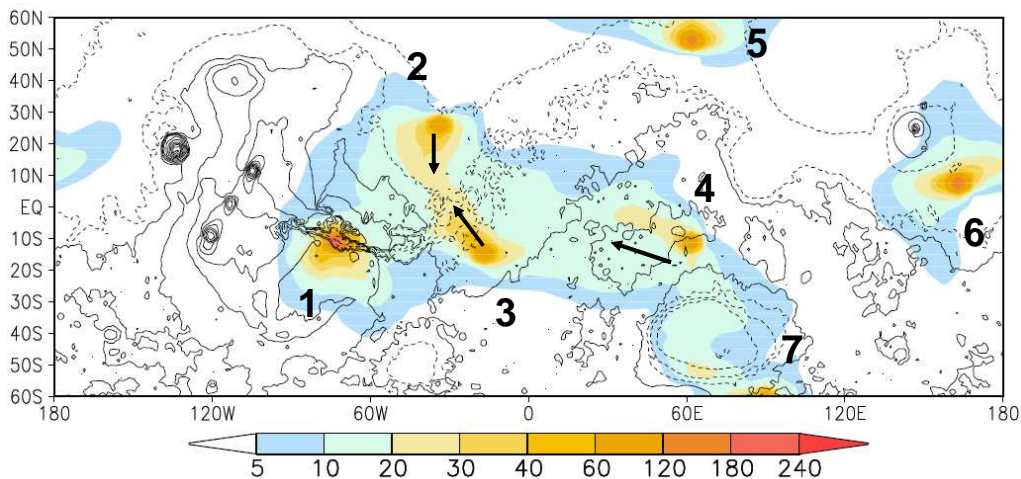


Figure 5.32 : Dissipation autour de sources locales de radon (densité colonne de radon en unité arbitraire).

Enfin, nous constatons sur la figure 5.33 et figure 5.34 que d'après le modèle utilisé, le radon ne peut être transporté efficacement vers les pôles. Ceci s'explique par le fait que le modèle bloque le flux lorsque le sol est saturé en glace ou lorsqu'il est recouvert de glace de  $\text{CO}_2$ . La prise en compte d'un modèle à deux couches avec une couche supérieure non saturée aux hautes latitudes conduirait à un flux non nul et à un transport vers les pôles. Une simulation réalisée avec un flux constant sur toute la planète, y compris aux hautes latitudes, montre en effet que le radon s'accumule au niveau des pôles. La détection d'une anomalie radon au-dessus des calottes serait alors le signe de l'existence de sources situées à de hautes latitudes. Cela pourrait permettre de tester l'hypothèse de la présence d'une activité volcanique actuelle dans la région de Chasma Boreale, suspectée d'être d'origine volcanique assez récente – quelques millions d'années (Garvin *et al.*, 2000; Greve, 2007 (sous presse)).

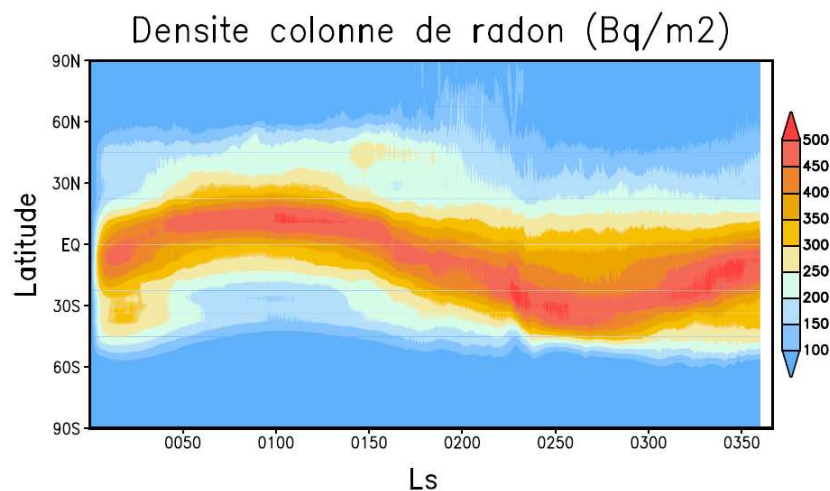


Figure 5.33 : Moyenne zonale de la densité colonne de radon (en  $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}$ ) en fonction de la longitude solaire ( $L_s = 0^\circ$ : équinoxe de printemps,  $L_s = 90^\circ$ : solstice d'été ;  $L_s = 180^\circ$ : équinoxe d'automne ;  $L_s = 270^\circ$ : solstice d'hiver). Le radon reste confiné aux basses latitudes d'après le modèle d'exhalaison retenu.

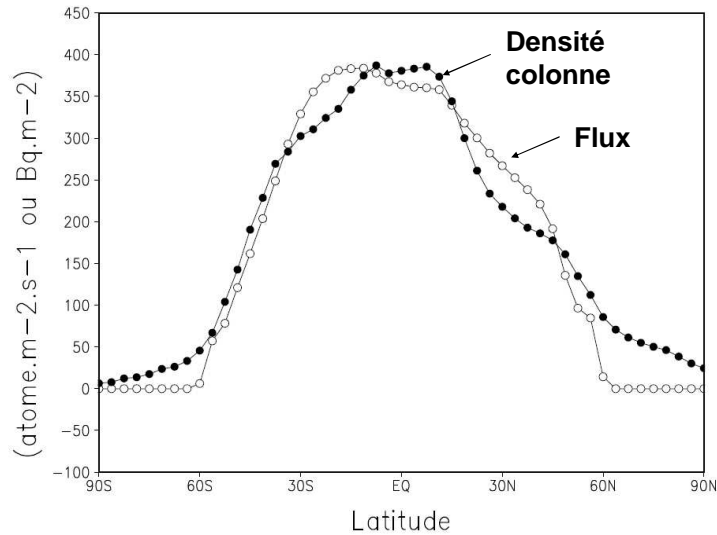


Figure 5.34 : Moyenne zonale annuelle du flux et de la densité colonne (en  $\text{atome.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et en  $\text{Bq.m}^{-2}$ , respectivement). On n'observe qu'une faible dispersion latitudinale.

### 5.6.5. Contraintes observationnelles

Les différents scénarios envisagés ont volontairement été basés sur des hypothèses simples d'homogénéité de certains paramètres (teneur en eau, structure du sol). Nous donnons à présent un aperçu des données qui permettront par la suite de contraindre le modèle localement et d'ajuster les paramètres à une échelle régionale. Ces données n'ont pas encore été publiées, l'analyse des raies du bismuth-214 se révélant particulièrement complexe. Elles sont donc encore sujettes à caution et nous n'en donnerons qu'une représentation avec une échelle de concentrations relative.

La figure 5.35 correspond à la carte d'uranium apparent obtenue à partir de la raie du bismuth-214 à 2204 keV. Pour comparaison, nous présentons également la carte du thorium utilisée pour estimer le terme source de radon (figure 5.37). La figure 5.36 représente quant à elle la carte d'uranium apparent simulée (scénario 2A, intégrée sur une année), obtenue en additionnant la densité colonne de radon et l'activité de radon présente dans le sol, intégrée sur une épaisseur de 10 cm en supposant une densité de  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Il existe donc également une incertitude associée à ces deux valeurs. Le rapport U/Th est pris égal à 0,308 (1/3,25). A première vue, le modèle conduit à une accumulation trop forte de radon entre Arabia Terra ( $28^\circ\text{N}$ ,  $5^\circ\text{E}$ ), Terra Sabaea ( $2^\circ\text{N}$ ,  $42^\circ\text{E}$ ) et Noachis Terra ( $45^\circ\text{S}$ ,  $10^\circ\text{E}$ ), ainsi qu'au sud d'Amazonis Planitia ( $25^\circ\text{N}$ ,  $164^\circ\text{O}$ ), au sud d'Elysium Planitia ( $0^\circ\text{S}$ ,  $172^\circ\text{E}$ ) et au niveau d'Hesperia Planum ( $22^\circ\text{S}$ ,  $110^\circ\text{E}$ ). Au contraire, il ne prédit pas assez de radon à l'est d'Elysium Planitia, à l'ouest d'Olympus Mons et dans les plaines du nord. A terme, il faudra être capable d'ajuster le modèle pour qu'il reproduise exactement la figure 5.35. La principale source d'écart provient probablement de l'écart réel entre teneur en uranium et en thorium (variabilité du rapport U/Th réel), qu'il sera peut-être possible d'encadrer en analysant

chaque unité géologique à l'aide des cartes de thorium et de potassium, voire d'autres éléments retraçant l'histoire géochimique de la surface. D'autre part, il semble que le contrôle de l'exhalaison par la température est trop exagéré, ce qui fait que le radon se retrouve davantage aux basses latitudes qu'il ne devrait l'être, et en quantité insuffisante dans les plaines du nord. Cela ne signifie pas forcément que la sensibilité à la température du coefficient d'adsorption est trop forte (la mesure de l'enthalpie d'adsorption est assez précise et ne semble pas être source d'une grande erreur), mais plutôt que l'hypothèse d'une teneur en eau uniforme, et donc indépendante de la température, est peut-être mise en défaut : il y aurait alors moins d'eau adsorbée aux basses latitudes qu'à des latitudes plus élevées, ce qui paraît naturel. Le fait que l'anomalie U/Th qui apparaît au nord d'Alba Patera (40°N, 110°O) sur la figure 5.38 ne soit pas reproduite par le modèle vient peut-être du fait que la condition de blocage des pores est trop sévère : la teneur en eau au nord d'Alba Patera est en effet telle que le flux est bloqué dans le modèle (sol non percolant). En assouplissant ce contrôle et l'effet de la température, il serait tout à fait possible de reproduire cette anomalie. Les deux autres sources d'incertitude permettant d'expliquer les écarts peuvent provenir d'une part de différences de texture du sol, et d'autre part, de différences de profils d'émanation. Rappelons en effet que la probabilité d'émanation dépend également de paramètres structurels et physiques (distribution du radium, granulométrie, porosité inter- et intragranulaire) qui dépendent de l'histoire géochimique des sols : un terrain ayant subi une altération en conditions aqueuses plus forte serait caractérisé par une probabilité d'émanation plus grande. Ceci explique peut-être la teneur apparente en uranium plus élevée dans les plaines du nord.

.../...

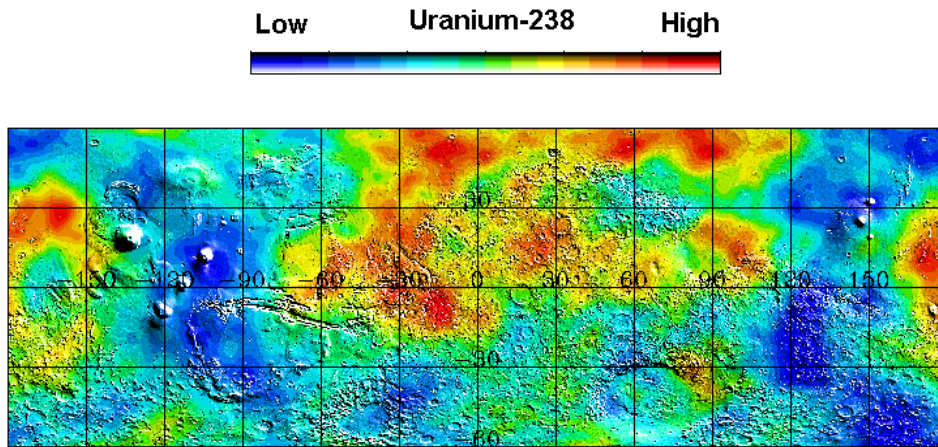


Figure 5.35 : Carte de bismuth-214 ou d'uranium apparent obtenue par le spectromètre gamma de *Mars Odyssey* entre  $\pm 60^\circ$  de latitude, à partir de la raie à 2204 keV (Données non publiées ; crédit : W. Boynton, *University of Arizona*, Tucson, Arizona).

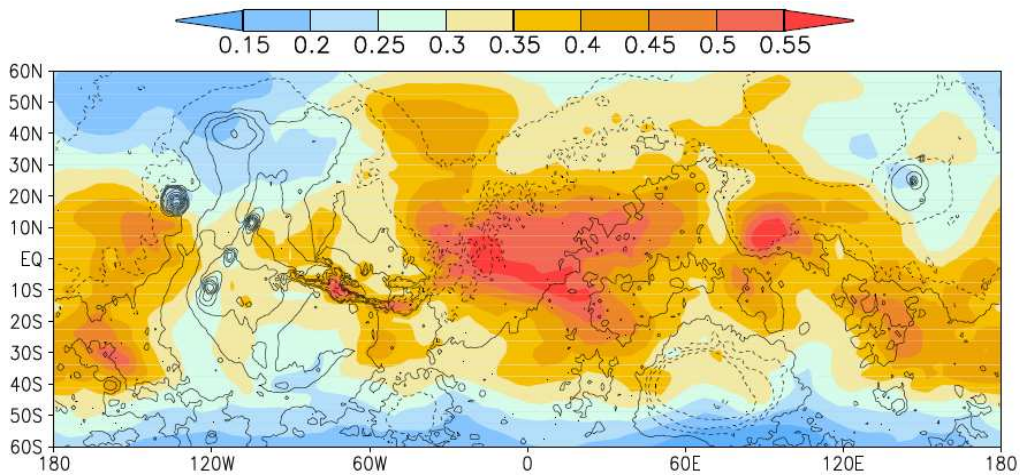


Figure 5.36 : Carte d'uranium apparent (en ppm) obtenue par la simulation (scénario 2A) : la densité colonne de radon a été ajoutée à l'activité de radon resté confiné dans les 10 premiers centimètres du sous-sol, puis convertie en ppm. L'atténuation atmosphérique des photons n'est pas prise en compte.

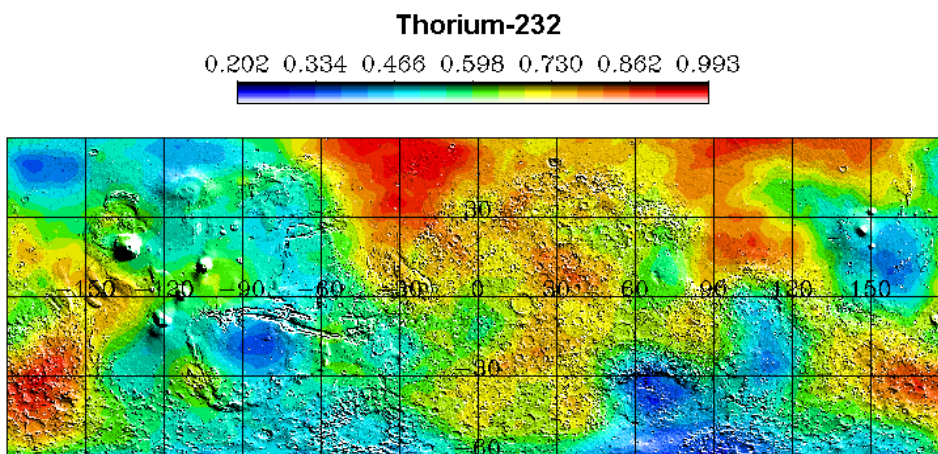


Figure 5.37 : Carte de thorium entre  $\pm 60^\circ$  de latitude (en ppm) ayant servi à obtenir la carte de la figure 5.36 (Crédit : W. Boynton, *University of Arizona*, <http://grs.lpl.arizona.edu/specials/Maps/>).



Nous pouvons aussi "normaliser" la carte GRS d'uranium en la divisant par la carte GRS du thorium, c'est-à-dire tracer la carte du rapport U/Th apparent **mesuré**. Celle-ci est représentée sur la figure 5.38. Sur la figure 5.39, nous représentons, pour comparaison, la carte du rapport U/Th apparent **simulé** (la teneur en thorium étant également intégrée sur une épaisseur de 10 cm en supposant une densité de  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Nous voyons apparaître des ressemblances assez marquées, en particulier au niveau de Solis Planum et Lunae Planum de part et d'autre de Valles Marineris, du bassin d'Hellas, entre Margaritifer Terra et Meridiani Planum, et au sud-est d'Isidis Planitia (vers  $10^\circ\text{S}$ ,  $115^\circ\text{E}$ ). Ces régions sont pauvres en thorium, mais nous avons vu que les régions pauvres en thorium faisaient davantage ressortir les contrastes du rapport U/Th apparent d'origine atmosphérique (§ 5.6.1). De plus, nous avons montré dans le paragraphe précédent que l'atmosphère tendait justement à déplacer le radon vers ces régions (Bassin d'Hellas, Margaritifer Terra, Meridiani Planum et de part et d'autre de Valles Marineris). Cela constitue donc un argument fort en faveur d'une origine atmosphérique de ces variations, et donc en faveur de la présence de radon dans l'atmosphère à des teneurs mesurables par le GRS. La seule autre explication "géophysique" possible serait une teneur en uranium réelle plus forte dans toutes ces régions et simultanément plus faible dans les régions où est produit le radon qui est déplacé.

En revanche, on voit que le modèle ne prédit pas assez de radon dans l'atmosphère au-dessus de certaines régions où il devrait plus facilement ressortir : au nord-est d'Olympus Mons, au nord d'Alba Patera (vers  $55^\circ\text{N}$ ,  $120^\circ\text{O}$ ) et au-dessus de Cerberus Fossae (vers  $0^\circ\text{N}$ ,  $150^\circ\text{E}$ ) et de Syrtis Major (vers  $10^\circ\text{N}$ ,  $70^\circ\text{E}$ ), par exemple. De plus, il semblerait à nouveau, au regard des cartes du rapport U/Th, que le flux de radon soit trop important au niveau d'Arabia Terra et de Meridiani Planum, et pas assez élevé au niveau des plaines du nord (au nord d'Arabia Terra et de Syrtis Major). Les explications proposées sont les mêmes que précédemment, car il s'agit bien sûr des mêmes données, présentées sous une autre forme.

.../...

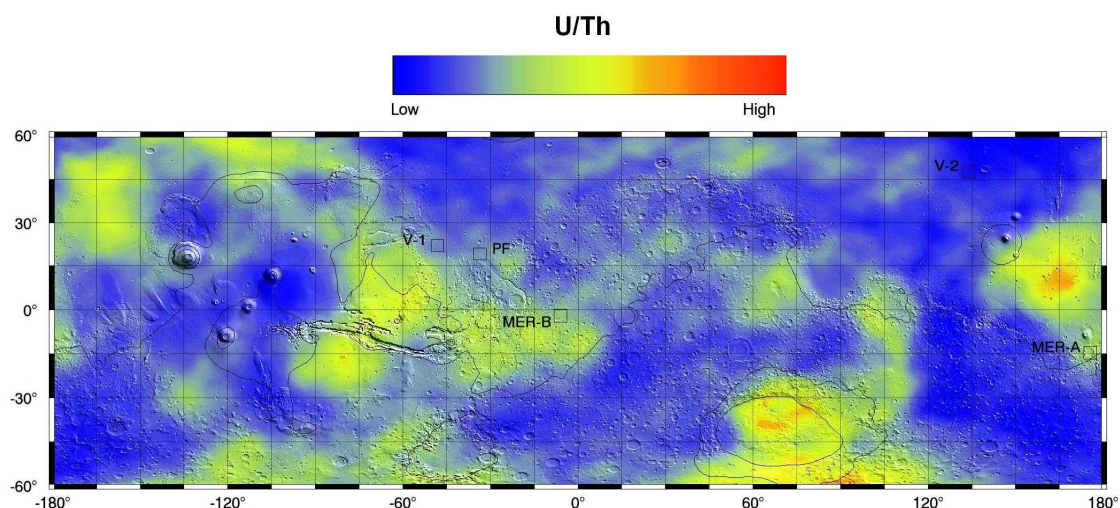


Figure 5.38 : Carte du rapport U/Th apparent mesuré par Mars Odyssey entre  $\pm 60^\circ$  de latitude (Données non publiées ; crédit : W. Boynton, *University of Arizona*, Tucson, Arizona)

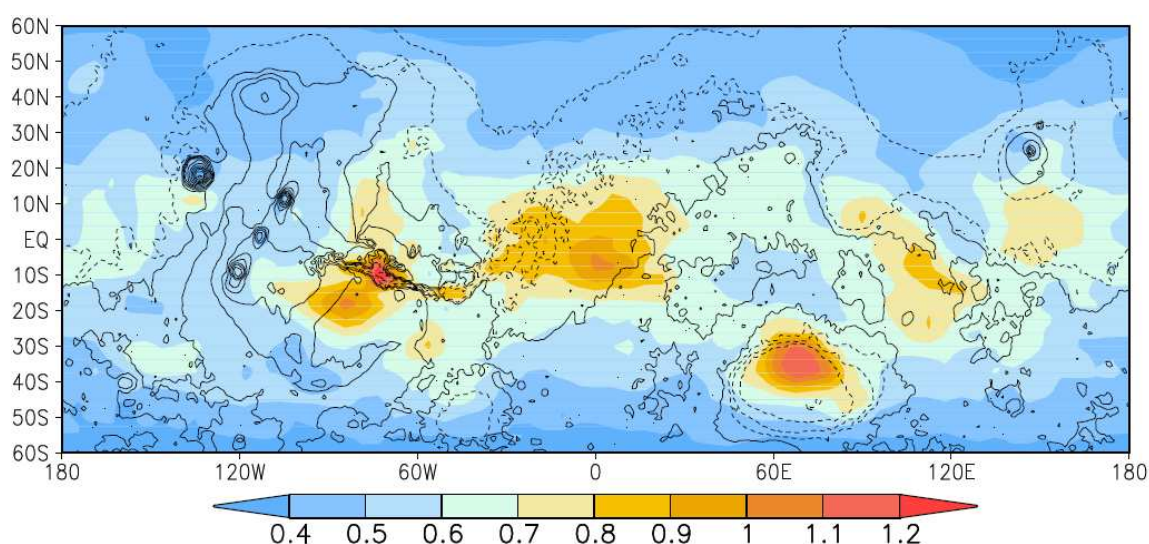


Figure 5.39 : Carte du rapport U/Th apparent (en ppm/ppm) obtenu par simulation (scénario 2A, moyenne annuelle) : elle représente ce que verrait *Mars Odyssey* si nos hypothèses étaient vérifiées, et est donc directement comparable à la figure 5.38 (comparaison en valeurs relatives), hormis le fait que l'atténuation des photons dans l'atmosphère n'est pas prise en compte (celle dans le sol est prise en compte de manière simple en fixant une longueur d'atténuation de 10 cm).

Une raison, non géophysique, qui pourrait expliquer le fait que toutes les régions à faible teneur en thorium apparaissent comme des anomalies sur la carte du rapport U/Th, est l'existence d'une erreur systématique dans l'analyse des raies  $^{214}\text{Bi}$ , par exemple la soustraction d'un bruit de fond inférieur au bruit de fond réel. Ceci pourrait également expliquer le décalage global du rapport U/Th de sa valeur "standard". Dans un tel cas, il y aurait une corrélation négative entre teneur en thorium et rapport U/Th (figures 5.37 et 5.38), ce qui paraît vraisemblable au regard de ces deux cartes. Cependant, d'après les informations que nous avons pu recueillir, le bruit de fond est estimé

lorsque l'instrument survole les pôles, c'est-à-dire lorsque le signal provenant du sol est complètement absent. Il est alors difficile de voir en quoi cette procédure conduirait à une sous-estimation du bruit. Imaginons qu'il y ait quand même du radon atmosphérique au niveau des calottes polaires, provenant de sources alentour, la conséquence en serait une surestimation du bruit de fond, et non une sous-estimation : une telle source d'erreur systématique ne va donc pas dans le sens attendu. D'autre part, on voit que le rapport U/Th peut être proche de sa valeur habituelle (en bleu foncé) dans des régions où les mesures d'uranium prennent des valeurs extrêmes (par exemple, dans les régions de Tharsis Montes (1°N, 113°O) et d'Acidalia Planitia (47°N, 22°O) sur la figure 5.38) : il n'est donc pas possible de maintenir simultanément une valeur proche de la valeur "normale" dans ces régions en soustrayant de part et d'autre une erreur systématique (uniforme) sur la teneur en uranium. La détermination précise du bruit de fond apparaît néanmoins comme cruciale pour valider les résultats avancés.

D'autres pistes peuvent être envisagées pour tester l'hypothèse de la présence de radon dans l'atmosphère :

- comparer le niveau de signal obtenu au-dessus des pôles au niveau de signal mesuré pendant la phase de croisière de *Mars Odyssey*, de façon à tester la possibilité de la présence de radon aux hautes latitudes ; comparer également les intensités des pics d'absorption à différentes énergies et détecter un éventuel changement de "signature énergétique" (Intensité des pics vs. Energie) entre la phase de croisière et la phase de survol des pôles ;
- observer d'éventuelles variations diurnes du signal  $^{214}\text{Bi}$  et les comparer aux prévisions du modèle de circulation générale. Les variations diurnes du profil atmosphérique de radon peuvent en effet affecter l'intensité des pics d'absorption des photons gamma en modifiant leur atténuation : on s'attend à ce que le signal soit moins atténué pendant la journée (17h heure locale) que pendant la nuit (5 h heure locale), la couche limite dans laquelle le radon est mélangé étant beaucoup plus profonde le jour que la nuit. Il est aussi possible que les différences jour/nuit modifient le rendement de détection de l'instrument. Le GRS est en effet uniquement collimaté par l'atmosphère qui atténue les rayons gamma provenant d'un angle d'incidence important. Le fait que le radon soit mélangé dans une colonne atmosphérique de plusieurs kilomètres d'épaisseur pendant le jour augmente donc peut-être le rendement de détection d'une manière détectable ;
- observer les variations saisonnières du signal  $^{214}\text{Bi}$  et les comparer aux prévisions du modèle de circulation générale (voir ci-dessous) ;
- comparer l'intensité des raies  $^{214}\text{Bi}$  obtenues à plusieurs énergies : une fois corrigée des différences d'efficacité de détection en fonction de l'énergie et des différences de rapport d'embranchement, l'intensité relative des pics reflète les différences d'atténuation des photons dans le milieu parcouru. Ainsi, si une fraction importante du radon se trouve dans l'atmosphère, les différences d'intensité seront moins marquées que dans le cas où le radon

reste confiné dans le sol. Si l'on corrige l'intensité des raies en supposant que tout le  $^{214}\text{Bi}$  est confiné dans le sol, on aura alors tendance à surestimer la teneur en uranium, et ce d'autant plus que l'énergie des photons est faible. La présence de radon dans l'atmosphère peut donc être confirmée si la "signature énergétique" présente une pente négative, c.à.d. si la teneur en uranium apparente diminue avec l'énergie des raies gamma mesurées (voir Figure 5.40).

Cette dernière approche paraît très prometteuse, car elle permet théoriquement de séparer la fraction du signal provenant du sol ( $^{214}\text{Bi}$  confiné dans la matrice solide, en équilibre avec  $^{238}\text{U}$  au facteur d'émanation près), et la fraction du signal provenant de l'atmosphère. Ainsi, avec deux raies gamma, et en supposant un profil vertical homogène dans le sol et un profil mélangé dans l'atmosphère (par exemple celui donné par le GCM), on peut déduire à la fois la teneur en uranium du sol et la densité colonne de radon dans l'atmosphère (la "signature énergétique" nous fournit en effet deux équations pour deux inconnues). La teneur en uranium peut alors être utilisée directement dans le modèle d'exhalaison de radon, plutôt que d'avoir recours à l'hypothèse d'un rapport U/Th uniforme. Pour chaque raie gamma supplémentaire, on augmente le nombre d'équations, et on peut donc contraindre le profil vertical de  $^{214}\text{Bi}$ .

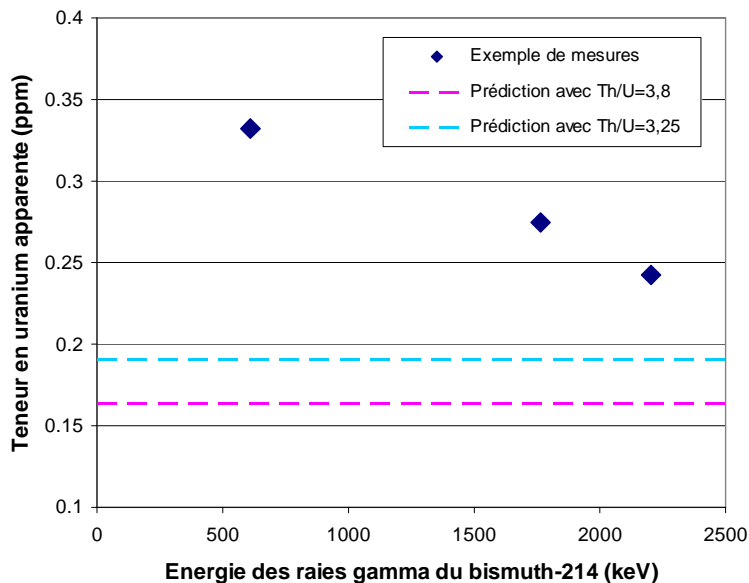


Figure 5.40 : Exemple de "signature énergétique" caractéristique de la présence de radon dans l'atmosphère. S'il n'y a pas de radon dans l'atmosphère, alors chaque raie gamma du  $^{214}\text{Bi}$  doit fournir, après correction de l'atténuation, la même teneur en uranium, égale à la valeur réelle (fixée par la courbe bleue ou rose, selon la valeur du rapport U/Th, et en prenant  $\text{Th} = 0,62 \text{ ppm}$ ). Si du radon est présent dans l'atmosphère, alors l'application de la même fonction de correction à différentes raies gamma (ici, à 609,3 keV, 1764,5 keV et 2204,2 keV) doit conduire à une surestimation de la teneur en uranium (teneur apparente > teneur réelle), et ce d'autant plus que l'énergie des photons est faible (losanges bleus).

Concernant les variations saisonnières du signal, le modèle ne prédit pas de variations très marquées, du fait que les sources d'émission obtenues sont surtout à basse latitude, et sont donc peu sensibles aux variations de température (voir figure 5.33). Cependant, si du radon était produit plus efficacement que prévu à des latitudes plus élevées, alors les contrastes saisonniers seraient plus importants. Nous présentons sur les figures 5.41 et 5.42 les cartes du rapport U/Th apparent obtenues pour le scénario 2A pendant les saisons d'été et d'hiver nord, à titre d'illustration.

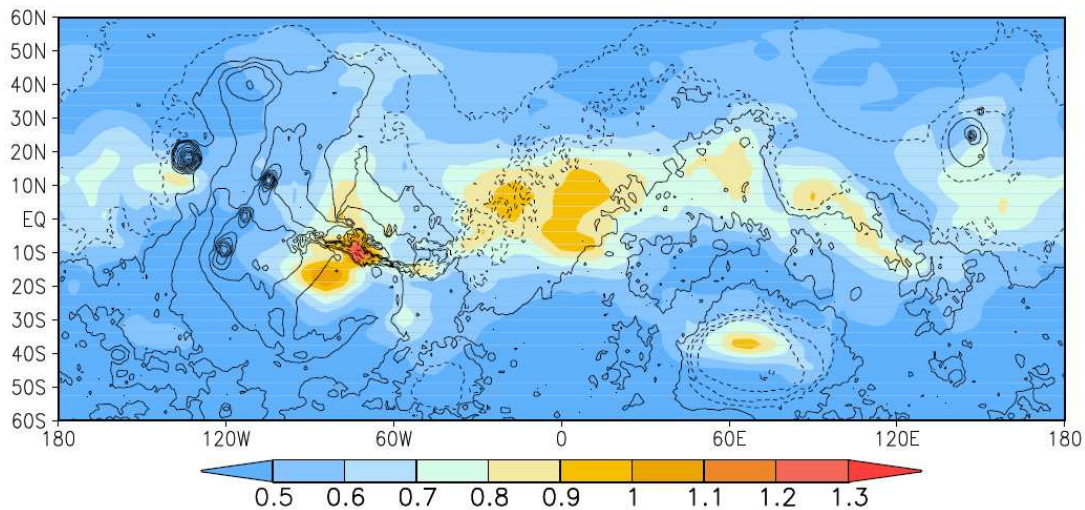


Figure 5.41 : Carte du rapport U/Th apparent simulé (en ppm/ppm) : moyenne sur l'été nord.

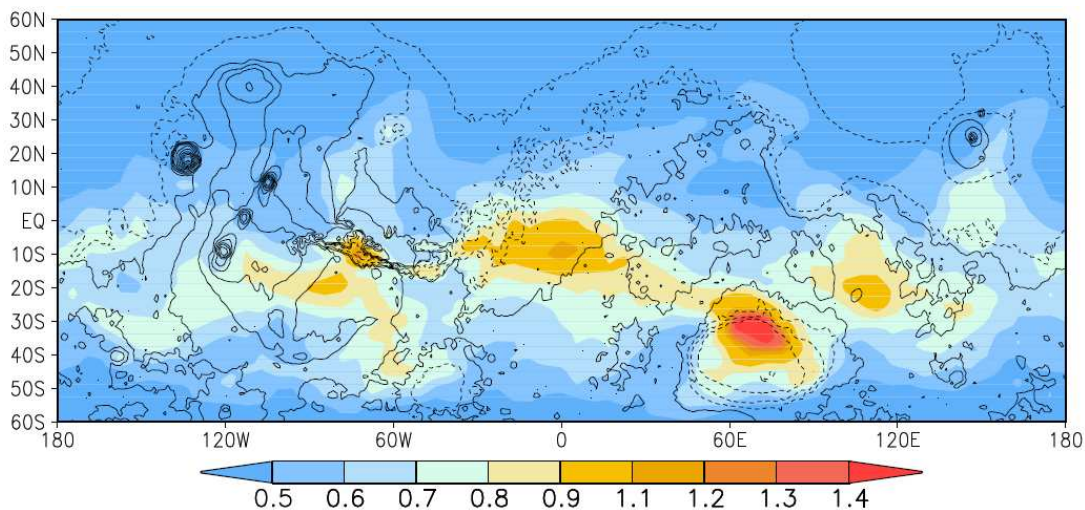


Figure 5.42 : Carte du rapport U/Th apparent simulé (en ppm/ppm) : moyenne sur l'hiver nord.

Enfin, il serait judicieux, par la suite, de voir si des corrélations apparaissent entre mesures bismuth-214, mesures hydrogène, températures, unités géologiques, densités colonne de vapeur d'eau, etc.

Deux autres résultats intéressants émergent des cartes 5.35 et 5.38 : le niveau de radon dans la région des volcans de Tharsis est très bas, ce qui signifie qu'il n'y a probablement pas de dégazage actuel dans cette région (ou seulement de manière sporadique, ou à une échelle plus réduite que la résolution du GRS) ; l'anomalie qui apparaît à l'endroit exact de Cerberus Fossae (10° N, 212° W) n'est pas bien reproduite par la simulation. Or, cette singularité fait écho à certaines mesures encore contestées, de méthane dans cette région. Si ces dernières se confirment et que les analyses suggérées plus haut permettent de valider la présence de radon atmosphérique dans cette région, celle-ci pourrait devenir un site d'exploration particulièrement intéressant, d'autant plus que des traces d'un lac gelé y ont été observées (Murray *et al.*, 2005), ainsi que des cheminées volcaniques récentes (Plescia, 1993, 2003). De manière plus générale, la carte d'uranium apparent, que celle-ci résulte ou non d'une contribution atmosphérique, permettra de fixer des contraintes sévères sur le dégazage non diffusif actuel, et cela à échelle régionale.

# Chapitre 6 : Polonium-210 : mise en évidence et estimation du flux de radon

La présence de radon dans l'atmosphère martienne a pu être mise en évidence de manière indirecte, par la mesure de l'un de ses descendants à vie longue et émetteur alpha, le polonium-210. Contrairement au radon, ses descendants ne sont pas gazeux à température ambiante. Dès qu'ils atteignent une particule solide, ils s'y fixent jusqu'à l'instant de leur désintégration. Dans le cas d'une désintégration alpha, leur descendant peut avoir suffisamment d'énergie de recul pour se détacher de l'aérosol hôte, avant de se refixer sur un aérosol par diffusion. Il y a donc en permanence coexistence de deux catégories de descendants : une fraction dite « libre » et une fraction dite « attachée », comme introduit au chapitre 3. Plus la demi-vie d'un isotope est longue, plus la seconde catégorie est importante, si bien qu'au delà du polonium-214, la fraction « libre » des descendants du radon est totalement négligeable. Dans l'atmosphère martienne, la nucléation homogène n'est sûrement pas possible, si bien que tout le plomb-210, bismuth-210, polonium-210 puis plomb-206 se retrouvent fixés à la poussière en suspension dans l'atmosphère ou bien à la surface exposée des sols et des roches. Le rapport des surfaces exposées fait qu'ils se déposent principalement sur l'aérosol en suspension, qui ensuite sédimente, plutôt que directement sur le sol. Ils sont donc essentiellement des traceurs du cycle de la poussière. Sur Terre, 70% du polonium-210 présent dans l'atmosphère provient de sources volcaniques (Lambert *et al.*, 1982), ce qui en fait d'ailleurs un bon traceur volcanique, cet élément étant assez volatil (Tazieff et Sabroux, 1983). Néanmoins, on suppose par la suite que tout le polonium-210 non supporté de l'atmosphère martienne provient de l'exhalaison de radon.

Ce chapitre a donné lieu à publication, que le lecteur pourra trouver reproduite en Annexe 5. Nous n'en rappelons ici que les grandes lignes, et n'insistons donc que sur certains aspects de la démarche suivie, que nous n'avons pas détaillés dans la publication. Nous apportons une correction (peu importante) à la limite supérieure de concentration de radon établie. Nous présentons ensuite un modèle très simple du réservoir de poussière qui permet de préciser la relation entre flux de radon et activité de polonium-210 sur la poussière. Nous dressons également en fin de chapitre quelques conclusions en comparant nos résultats aux mesures terrestres et lunaires.

## 6.1. Présentation de l'instrument APXS

Les rovers *Opportunity* et *Spirit* qui arpentent la surface de Mars depuis janvier 2004 sont équipés d'un spectromètre alpha, qui, avec un spectromètre rayons-X, constitue l'APXS (*Alpha Particle X-ray Spectrometer*). La version précédente de cet instrument, l'APXS de *Sojourner*, le rover de Mars

*Pathfinder*, possédait en outre un détecteur de protons, d'où l'acronyme original APXS pour *Alpha Proton X-ray Spectrometer*. Le but de l'APXS est d'étudier la composition chimique des roches et des sols, en mesurant d'une part l'énergie et l'intensité des rayons X émis suite au bombardement des atomes cibles par des particules alpha et des rayons X, et d'autre part l'énergie et l'intensité des particules alpha rétrodiffusées (rétrodiffusion Rutherford) (Rieder *et al.*, 1997; Rieder *et al.*, 2003). Les particules alpha sont émises par une source de curium-244 de haute activité (1,1 GBq), placée à côté des détecteurs (Figure 6.1). La mesure des alphas rétrodiffusés permet d'accéder à la concentration de tous les éléments majeurs des roches à part l'hydrogène (sur quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de profondeur), mais la méthode est plus particulièrement sélective pour les éléments légers tels que le carbone, l'azote ou l'oxygène. Pour les éléments plus lourds, les écarts d'énergie des particules rétrodiffusées sont faibles, de sorte que seuls des groupes d'éléments peuvent être mesurés : (Na, Mg, Al, Si), (P, S, Cl, K, Ca) et (Ti, Cr, Mn, Fe) (Foley *et al.*, 2003; Rieder *et al.*, 2003). Le détecteur de rayons X est, quant à lui, destiné à mesurer tous les éléments majeurs plus lourds que le sodium, avec une bien meilleure résolution et sensibilité pour ces éléments que le mode alpha. Le mode proton de *Sojourner*, qui n'a pas été conservé sur les MER, permettait d'obtenir une mesure redondante des éléments légers possédant une section efficace ( $\alpha, p$ ) importante (Na, Mg, Al, Si, S et N).

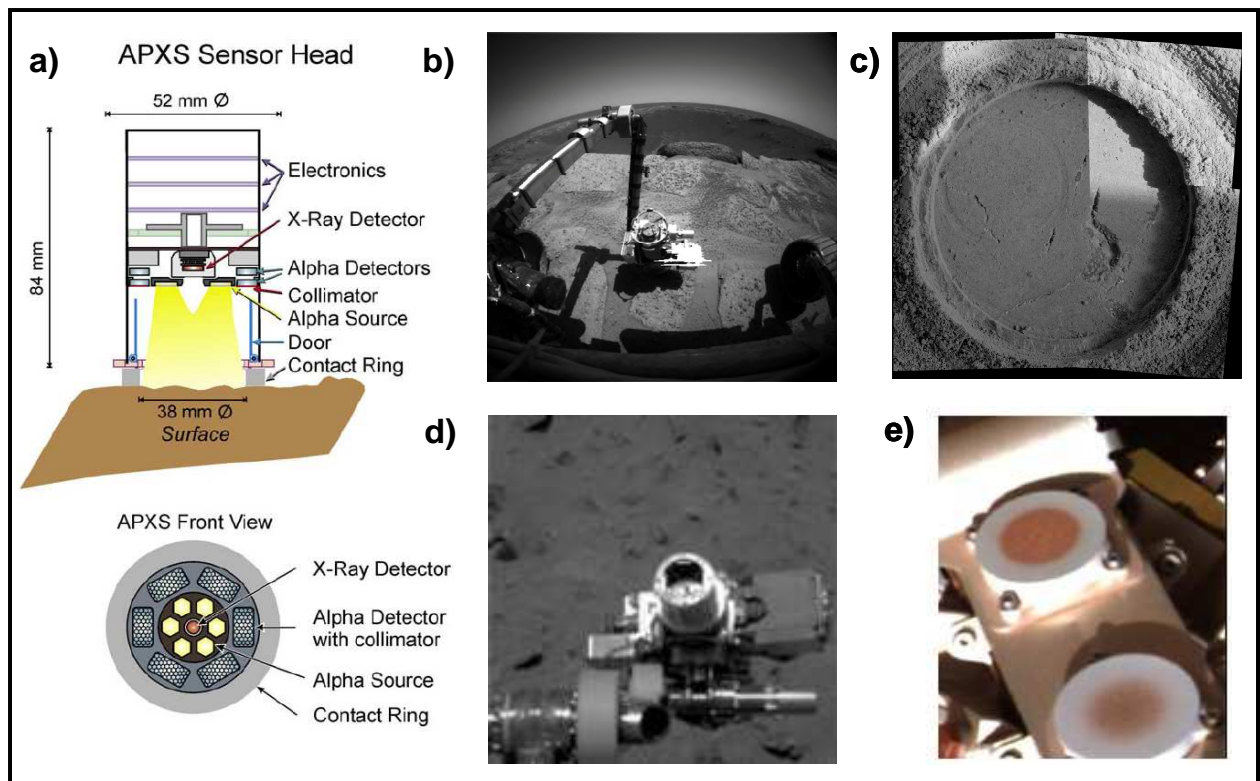


Figure 6.1 : Expérience MER-APXS. a) Schéma descriptif de l'instrument (Rieder *et al.*, 20003). b, c, d et e) : différentes catégories de cibles analysées : b) mesure du signal brut; c) mesure de blanc dans les roches abrasées; d) mesure atmosphérique; e) aimants (haut : *Capture magnet*, bas : *Filter magnet*).



Outre des différences dans l'arrangement géométrique entre les sources et les détecteurs et dans l'électronique, la version MER du mode alpha diffère de la version *Sojourner* sur deux points (Rieder *et al.*, 2003) : l'ajout de clapets (*doors*) de protection possédant sur leur paroi interne une cible de calibration en or, et l'ajout d'un film de titane de 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur recouvrant les sources, de manière à éviter les collisions inélastiques  $^{12}\text{C}(\alpha,\alpha')^{12}\text{C}$  avec le carbone de l'atmosphère à 5,7 MeV, et à éviter la contamination des détecteurs par le *recoil sputtering* d'atomes de  $^{244}\text{Cm}$  (éjectés de la surface par les atomes de recul de  $^{240}\text{Pu}$  émis lors de la désintégration alpha d'autres atomes de  $^{244}\text{Cm}$ ). La conséquence de l'ajout d'un film de titane est d'abaisser l'énergie incidente des particules alpha de 5,81 et 5,76 MeV à  $\sim$ 5,17 MeV et de réduire considérablement le bruit de fond entre la limite supérieure du signal Fe vers 4,0 MeV et 5,8 MeV. Sans cela, la détection d'une source naturelle émettrice alpha est impossible à ces énergies. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pu analyser les spectres obtenus par l'APXS de *Sojourner*, et avons dû nous limiter aux spectres acquis par *Opportunity* pendant les 175 premiers sols (ou jours martiens), au delà desquels une pollution des spectres est apparue, très certainement liée à une dégradation du film de titane et à une contamination par *recoil sputtering*.

## 6.2. Etapes de l'analyse

La limite supérieure en énergie des spectres alpha est d'environ 6,2 MeV, ce qui signifie qu'ils peuvent être sensibles à la présence d'éléments radioactifs naturels dont l'énergie d'émission est inférieure à cette valeur. C'est le cas du polonium-210, qui se désintègre en émettant des particules alpha de 5,30 MeV, du radon-222 (5,49 MeV) et du polonium-218 (6,04 MeV), à la limite des spectres. Nous avons donc étudié la possibilité de la présence de ces radio-isotopes. Cette étude a nécessité les étapes suivantes, que nous détaillerons successivement :

- Calibration en énergie : les données accessibles dans le domaine public sur le *MER Analyst's Notebook* (<http://anserver1.eprsl.wustl.edu/>) sont des données non calibrées. Les fichiers contiennent la durée de la mesure, les numéros de canaux du MCA (Multi-Channel Analyser), et le nombre de particules (ou bruit) détectées dans chacun de ces canaux, ainsi que des paramètres de correction de la calibration fonction de la température. Il a été nécessaire de les calibrer en énergie, c'est-à-dire de déterminer la relation entre numéro de canal et énergie des particules enregistrées à cette adresse mémoire, pour permettre d'identifier les régions des spectres potentiellement affectées par la présence de radioéléments naturels.
- Détermination de la résolution du détecteur *in situ* : une source ponctuelle mono-énergétique fournit un pic dont la largeur caractérise la résolution en énergie du détecteur, qui résulte du nombre aléatoire de paires électrons-trous créées dans le silicium. Une source de polonium-210 placée devant les détecteurs, qui constitue une source surfacique, va donc contaminer les spectres sur une gamme d'énergies caractérisée par la résolution du

détecteur. A la résolution du détecteur s'ajoute le *straggling* résultant du parcours de l'alpha (3 cm) entre la source et le détecteur dans une atmosphère de CO<sub>2</sub> (cf. figure 6.1.a).

- Tri des différentes cibles par catégorie : les différentes cibles ont été classées en plusieurs catégories : roches non abrasées, roches abrasées, sols, tranchées, atmosphère et aimants.
- Analyse statistique différentielle des spectres : les catégories de cibles susceptibles de présenter des traces de polonium ou du radon ont été comparées aux cibles ne pouvant présenter de telles anomalies. L'analyse de ces dernières a permis d'obtenir une mesure de blanc, représentatif du bruit de fond que pourrait mesurer un détecteur alpha à la surface de Mars, et de déterminer le seuil de détection de l'expérience.
- Détermination du rendement de détection de l'instrument et de l'activité des radio-isotopes recherchés : jusqu'à cette étape, les grandeurs analysées sont des comptages et des taux de comptage (coups/heure) ; pour remonter à la grandeur physique, il est nécessaire de connaître le rendement de détection de l'instrument. Celui-ci a été déterminé par deux méthodes : une méthode analytique et une méthode numérique à l'aide du code MCNPX (simulation Monte-Carlo).

### 6.2.1. Calibration en énergie

L'amplitude des pulses est proportionnelle à l'énergie des particules incidentes. Après amplification et mise en forme, les pulses sont convertis en signaux numériques qui sont stockés dans un espace mémoire (ou canal), fonction de l'amplitude du signal en entrée du convertisseur. La relation énergie incidente/numéro de canal dépend de la linéarité et de la stabilité de ce convertisseur. Le facteur de conversion (ou gain) doit être constant sur une gamme d'énergies la plus large possible, mais doit également être aussi insensible que possible aux variations de température. Un contrôle en température permet de minimiser l'influence des variations importantes de température sur la dérive du gain. Une non-linéarité ou une fluctuation du gain avec la température peut entraîner un décalage des pics, particulièrement aux plus hautes énergies du spectre. La calibration a donc consisté d'une part à trouver la relation énergie incidente/numéro de canal et vérifier sa linéarité, et d'autre part à vérifier sa stabilité au cours du temps. Il faut noter que la plupart des spectres ont été obtenus de nuit, donc les contrastes thermiques ont été minimisés.

N'ayant pas accès à la calibration de l'instrument obtenue en laboratoire, et préférant de toutes façons nous fier à une calibration obtenue dans les conditions martiennes, il a fallu simuler les spectres afin de déduire les énergies des différents pics et plateaux observés. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel de simulation de spectres SIMNRA 5.02 (Mayer, 1997) en utilisant une modélisation simplifiée de la géométrie, représentée sur la figure 6.2, avec un angle de rétrodiffusion moyen de 150° ( $\alpha = 0^\circ$ ,  $\beta = 30^\circ$ ). La cible est divisée en couches fines. La source a une résolution FWHM en énergie de 130 keV (Rieder *et al.*, 2003) et le détecteur une résolution ~200 keV (voir plus bas). Le modèle physique retenu dans les simulations est le suivant :

- pouvoir d'arrêt électronique calculé par la formule de Ziegler-Biersack (le pouvoir d'arrêt nucléaire n'est important que pour des énergies de l'ordre de 100 keV tout au plus) ;
- utilisation de la règle de Bragg pour déterminer le pouvoir d'arrêt des combinaisons chimiques ( $\text{SiO}_2$ , etc.) ;
- le *straggling* inclut la dispersion aléatoire et la dispersion non-aléatoire; la dispersion aléatoire est calculée d'après le modèle de Bohr (*straggling* indépendant de l'énergie) avec le terme correctif de Chu, qui dépend de l'énergie ;
- la section efficace de collision est déterminée à partir de données expérimentales tabulées lorsque celles-ci sont disponibles à des énergies et un angle de rétrodiffusion proches de ceux de l'APXS (pour C, O, Si, Mg) ; sinon, ou bien en dehors des gammes d'énergie expérimentales, la section efficace de collision est calculée à partir de la formule de Rutherford, corrigée à basse énergie par le facteur d'Andersen, pour prendre en compte l'écrantage du noyau par les couches électroniques ;
- pas de multi-collisions dans la cible.

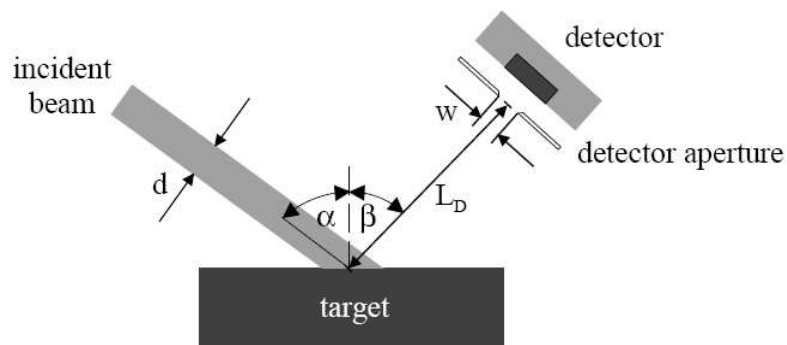


Figure 6.2 : Modélisation du système de mesure (source + détecteur) avec SIMNRA. La source est forcément collimatée, ce qui induit des différences d'angle d'incidence, et donc des différences entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux (Mayer, 1997).

Pour la composition de la cible solide, nous nous sommes basés sur les résultats de l'APXS de *Sojourner*. Il faut noter que la proportion de chacun des éléments minoritaires n'est pas très critique, car ce sont essentiellement les éléments majoritaires qui déterminent l'allure générale des spectres. De plus, nous ne nous intéressons qu'à l'information en énergie, c'est-à-dire au positionnement des pics et des plateaux, et non pas à leur amplitude, qui dépend directement de la concentration. A moins d'avoir des cibles très fines, comme la cible en or déposée sur la porte de l'instrument, le spectre est principalement composé de rectangles ou "marches d'escalier" superposés, du fait qu'une particule alpha peut être rétrodiffusée à l'intérieur de la cible avec une énergie incidente significativement dégradée. A cela s'ajoutent des pics provenant de diffusions

résonantes  $X(\alpha, \alpha')X$  : avec des énergies incidentes de 5 à 6 MeV, les particules alpha peuvent vaincre la barrière de potentiel coulombienne des éléments légers (typiquement  $Z < 20$ ) et entrer directement en collision inélastique avec le noyau. Les sections efficaces s'écartent du modèle de Rutherford à cause de ces collisions nucléaires pour des énergies incidentes supérieures à :

$$E \text{ (MeV)} = \frac{M_1 + M_2}{M_2} \frac{Z_1 Z_2}{8} \quad (\text{si } Z_1 > 1) \quad (6.1)$$

avec dans notre cas  $Z_1 = 2$  et  $M_1 = 4$  (Mayer, 1997). Ces résonances conduisent à des pics superposés aux spectres rectangulaires et sont particulièrement marquées pour l'oxygène, le carbone et le silicium (Foley *et al.*, 2003) et, plus généralement, pour tous les éléments ( $M_2, Z_2$ ) si la particule incidente possède une énergie supérieure à celle donnée par la relation (6.1). L'énergie maximale de chaque "marche" est peu affectée par les variations de composition, à moins que la cible soit très stratifiée, car elle provient de collisions avec les atomes de surface. En revanche, elle est sensible aux variations de la distance cible-détecteur et, dans une moindre mesure, aux variations de pression/température. Ces effets semblent pourtant avoir eu un impact limité, car la plupart des spectres alpha observés sont très similaires quant à leur positionnement en énergie. Les spectres décalés de quelques canaux ont été retenus et corrigés de ce léger décalage, mais ceux présentant une distorsion plus importante, liée à une variation du gain ou à une distance d'opération significativement plus grande, ont été écartés de l'analyse.

Pour la calibration, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques suivantes.

- Pour les cibles solides : les pics du carbone et de l'oxygène (résonances) du gaz séparant la cible des détecteurs (épaisseur de 3 cm), superposés à l'oxygène de la cible elle-même (Foley *et al.*, 2003) ; le bord du plateau intermédiaire provenant essentiellement du silicium contenu dans la cible ; le bord du plateau caractéristique du fer.
- Pour la cible atmosphérique : les pics de l'oxygène et du carbone (épaisseur infinie), et la marche associée à l'argon ; la prise en compte de l'azote ne modifie pas les spectres, car sa signature est complètement noyée dans le signal du carbone et de l'oxygène. La signature de l'argon est assez ambiguë, car elle apparaît comme un plateau dans la simulation (Figure 6.3-b1), alors que sur les spectres réels, on observe bien une augmentation du signal autour de l'énergie de coupure, difficilement séparable de l'augmentation du continuum, mais aussi un pic légèrement décalé vers les plus basses énergies : nous avons pris ce pic comme référence, mais il pourrait également s'agir d'un effet de résonance (non pris en compte pour l'argon). Bien que les détecteurs soient collimatés, ceux-ci "voient" peut-être aussi une partie du signal rétrodiffusé sur les parois de la cavité ;
- la cible de calibration en or déposée sur l'intérieur de la porte de l'instrument (celle-ci étant fermée au préalable) : ne connaissant pas l'épaisseur de ce dépôt, nous avons

procédé par tâtonnements jusqu'à obtenir approximativement le même élargissement du pic que celui mesuré ;

- le pic de curium-244 qui est apparu progressivement sur les spectres, puis brutalement à partir du sol 175. Notons que sa mise en évidence a permis, d'une part, de confirmer la calibration trouvée à partir des pics mentionnés précédemment (ce pic est parfaitement aligné avec le reste des points), mais aussi de vérifier la linéarité de la calibration sur toute la plage du spectre (l'énergie des alphas du curium-244 étant à ~5,8 MeV). La longue traînée de ce pic peut provenir de la dégradation des particules alpha au travers des bords du film de collimation recouvrant les détecteurs. Une telle traînée est d'ailleurs également présente sur les spectres contaminés de *Sojourner*. Ralf Gellert (communication personnelle) a aussi émis l'hypothèse d'un signal provenant d'une rétrodiffusion des alphas sur le clapet qui s'est bloqué vers les sols 120-130. Ce dernier, s'il peut expliquer la traînée ne peut cependant en aucun cas expliquer le pic observé au canal 230, qui correspond à une énergie supérieure à l'énergie d'émission de 5,17 MeV (une dérive du gain du MCA est exclue, car les autres pics du spectre ne sont pas décalés).

Les différences entre les spectres simulés et les spectres réels peuvent avoir plusieurs causes. D'une part, comme nous l'avons signalé, SIMNRA se base, au choix, sur les formules standard de la rétrodiffusion Rutherford (collisions élastiques), ou sur des tables de sections efficaces expérimentales, pour prendre en compte les résonances de certains éléments, dans notre cas le carbone, l'oxygène, le silicium et le magnésium. Mais les tables disponibles sont obtenues pour certains angles de rétrodiffusion, pour certaines plages d'énergie, et pour certains éléments seulement : par exemple, nous avons choisi pour l'oxygène des données expérimentales obtenues entre 2 MeV et 9 MeV pour un angle de rétrodiffusion de  $165^\circ$ , alors que dans notre cas l'angle est plus proche de  $150^\circ$ . La forme du spectre est particulièrement sensible au choix des sections efficaces de l'oxygène, élément très abondant dans le gaz ( $\text{CO}_2$ ) et la roche. On voit sur les figures 6.3-a1 et 6.3.a2 que la résonance est trop prononcée, mais prendre les sections efficaces élastiques de Rutherford conduit à un écart avec le spectre observé beaucoup plus marqué. D'autre part, il n'est possible avec SIMNRA que d'avoir un seul angle d'incidence (source collimatée), alors que les sources émettent sous  $2\pi$ , et l'angle de diffusion peut donc être très inférieur à  $150^\circ$ . Ceci conduit à la "marche" visible sur la figure 6.3.b2 (autour du canal 80), qui est absente du spectre simulé. Enfin, comme on le voit sur le schéma 6.1.a, la source modélisée est centrale (pour  $\alpha = 0^\circ$ ), alors qu'entre une source et un détecteur diamétralement opposés (voir figure 6.3.b2), l'angle de diffusion peut à nouveau être inférieur à  $150^\circ$ . C'est, en fait, l'incertitude sur cet angle qui induit la plus grosse incertitude sur la calibration. Plusieurs raisons nous laissent à penser que la calibration est de bonne qualité : le canal correspondant au pic de contamination correspond bien à l'énergie du  $^{244}\text{Cm}$  ; l'énergie de coupure des spectres est de 6,2 MeV, proche de celle fournie par Rieder *et al.* (2003) ; enfin, l'un des *reviewers* anonymes de la publication nous a donné la valeur du gain de l'instrument de laboratoire (22,5 keV), qui est la même que celle que nous avons obtenue.

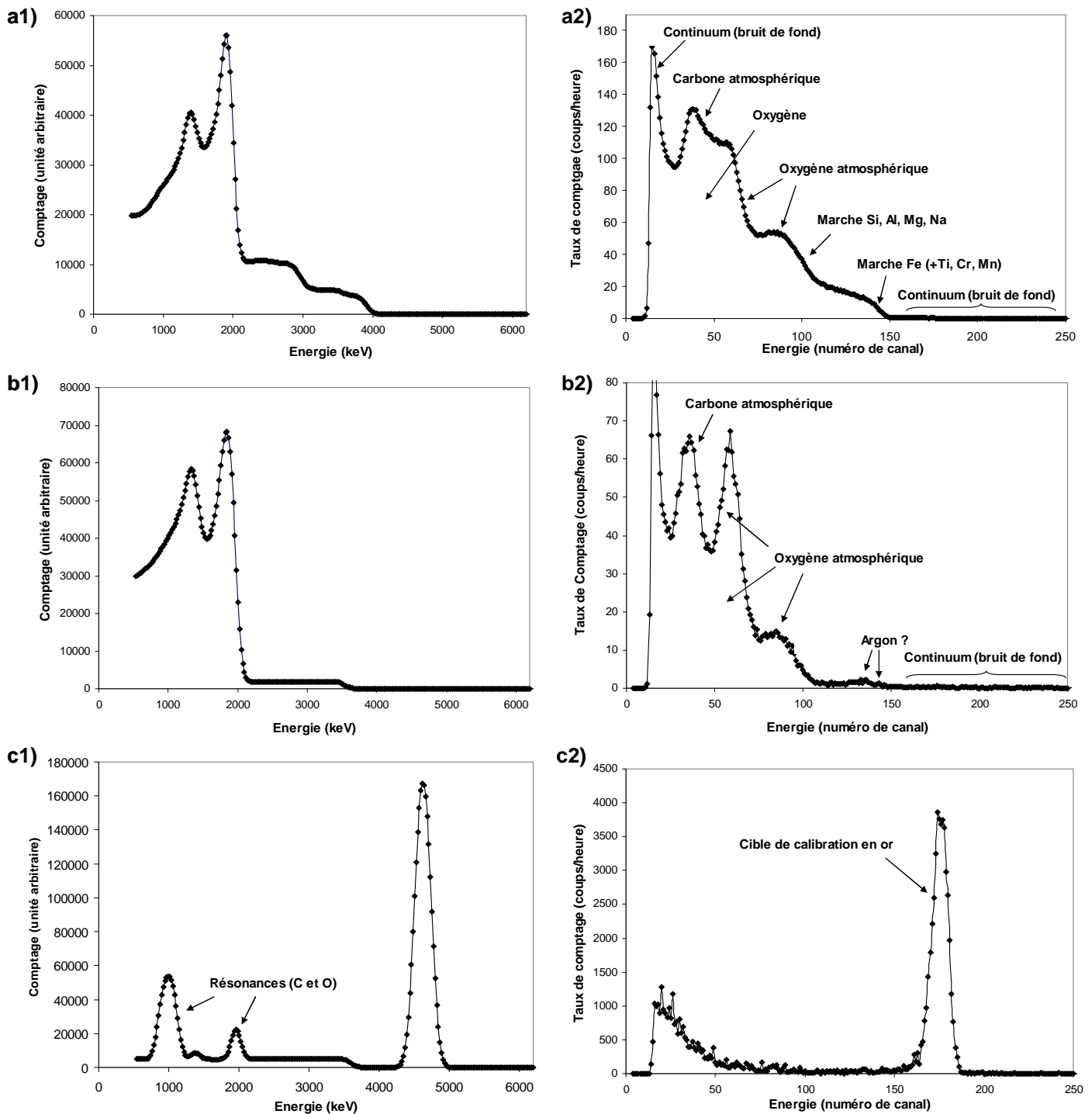


Figure 6.3 : Comparaison entre spectres simulés (colonne de gauche) et spectres obtenus *in situ* (colonne de droite). a) Cible = roche martienne à 3 cm : les principales différences proviennent du pic de résonance de l'oxygène (plus prononcé dans la simulation), du pic d'oxygène vers le canal 80, dû à un angle de rétrodiffusion plus faible (diffusion vers l'avant en réalité) et non simulé (voir Figure 6.2), et de la présence du continuum qui a pour effet de surélever le pic du carbone par rapport au pic de l'oxygène. b) Cible = atmosphère martienne (infinie) : on retrouve le pic de l'oxygène autour du canal 80, non simulé ; comme précédemment, si le continuum était ajouté au spectre simulé, le pic du carbone serait à peu près à la même hauteur que le pic de l'oxygène ; la localisation de la limite supérieure de la "marche" créée par l'argon, et sa nature même, est incertaine. c) Cible de calibration en or : l'allure du spectre à faible énergie est incertaine car la composition exacte et l'épaisseur du support de la cible nous sont inconnus. Seul le pic de l'or est pris en compte.

Finalement, nous avons pu établir qu'un signal surfacique de  $^{210}\text{Po}$  serait centré autour du canal 210-211, et légèrement plus bas (canal 208) s'il provient d'une source épaisse de 1,5 à 3  $\mu\text{m}$ . L'incertitude sur la position du canal correspondant à l'énergie du  $^{210}\text{Po}$  est de 2 à 3 canaux seulement, et donc inférieure à la résolution du détecteur.

### 6.2.2. Détermination de la résolution *in situ* du détecteur

Pour connaître la plage de canaux potentiellement affectée par la présence d'une source surfacique de polonium-210, nous avons estimé la résolution en énergie du détecteur à partir de l'observation de la cible de calibration en or et du pic de  $^{244}\text{Cm}$  mesuré après le *sol* 175. Celle-ci est inférieure à 250 keV (11 canaux), mais nous avons gardé cette valeur de façon à prendre en compte les variations de pression/température ou de la distance cible-détecteur.

### 6.2.3. Tri des différentes cibles par catégorie

Les cibles ont été réparties en trois catégories : celles exposées à l'atmosphère et susceptibles d'être affectées par la présence de  $^{210}\text{Po}$  (signal brut : surface des roches, des sols, aimants, soit ~130h de données), celles non exposées, servant de blanc (signal blanc : roches creusées à l'aide du RAT (*Rock Ablation Tool*), tranchées dues au passage des roues, soit ~123h de données), et les observations atmosphériques (17 heures), seules susceptibles de détecter le radon.

### 6.2.4. Analyse statistique différentielle des spectres

Le bruit de fond sur toute la gamme d'énergie au-delà de l'énergie maximale caractéristique du fer (4 MeV) a été estimé de deux manières : à partir de la mesure des blancs d'une part, et en ajustant par une fonction simple le spectre obtenu en additionnant toutes les données non atmosphériques d'autre part (soit 252 heures de données). Les seuils de détection à 95% et 97,5% ont été calculés à partir de la formule de McCroan (cf. ISO standard 11929-1:2000 : "*Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements*"). Cette règle de décision supposant que la variance du bruit est celle d'un bruit de Poisson, nous avons vérifié que le bruit mesuré était statistiquement indiscernable d'un bruit de Poisson à l'aide d'un test  $\chi^2$ .

On trouve finalement que :

- le signal net (= signal brut - signal blanc) dépasse le seuil de détection à 95% avec les deux estimations du bruit ;

- la même procédure fait ressortir la contamination au curium-244 avant qu'elle n'apparaisse très clairement, ce qui donne confiance en la démarche ;
- l'anomalie provient surtout des spectres acquis lorsque l'instrument inspecte les aimants de capture de la poussière, ce qui *a posteriori* paraît normal vu que les descendants du radon sont fixés à la poussière et que les sols et roches en sont peu recouverts aux endroits analysés ; lorsque l'on retire ces spectres du signal brut, le signal net reste positif, mais reste inférieur au seuil de détection (le dépôt de polonium-210 sur la surface est plus faible, comme attendu) ;
- le signal net atmosphérique est positif (c'est-à-dire que le niveau du signal est sensiblement plus élevé lorsque l'instrument pointe vers l'atmosphère), mais il est inférieur au seuil de détection. Il est néanmoins possible d'en déduire une limite supérieure d'activité volumique. Notons qu'une légère erreur a été commise dans la publication : le temps d'intégration des spectres retenus (spectres de "qualité") est de 17 heures et non pas de 18,5 heures. Nous apportons les corrections nécessaires ci-dessous en termes de limite supérieure.

Notons par ailleurs qu'une anomalie statistique, moins nette, apparaît à l'énergie du polonium-218 sur les spectres obtenus dans les RAT (roches creusées) : une hypothèse avancée est qu'à la suite de longues heures d'abrasion, la surface de la roche est électriquement chargée, ce qui attire à la manière d'un électret la fraction chargée des descendants (le polonium-214 n'a pas pu être mesuré car son énergie caractéristique se situe au-delà de l'énergie de coupure des spectres). Ceci nécessite néanmoins que la surface reste chargée suffisamment longtemps, et que sa charge soit négative. Pour une fraction chargée de 100%, un volume de collecte de 5,2 L (soit une demi-sphère de 14 cm de rayon) rempli de  $^{218}\text{Po}$  en équilibre avec une activité de radon à  $0,5 \text{ Bq.m}^{-3}$  (valeur plus réaliste que celle supposée au moment de la rédaction de l'article) suffirait à rendre compte du signal mesuré.

### 6.2.5. Détermination du rendement de détection de l'instrument et de l'activité des radio-isotopes recherchés

Le rendement de détection de l'instrument a été déterminé pour une source surfacique ( $^{210}\text{Po}$ ) et une source volumique ( $^{222}\text{Rn}$ ) de manière analytique et par simulation à l'aide du code de transport multi-particules MCNPX, avec une représentation assez réaliste de la géométrie. Les deux approches conduisent au même résultat. Deux effets peuvent cependant entraîner une sous-estimation de celui-ci (et donc une sous-estimation de l'activité réelle en  $^{210}\text{Po}$ ) : la légère réduction du champ de vue causée par le clapet, et les films en nid d'abeille utilisés pour collimater les détecteurs, qui réduisent la surface sensible.



On obtient les activités suivantes.

- Sur les aimants :  $A(^{210}\text{Po}) = (4,6 \pm 2,4) \times 10^{-3} \text{ Bq.cm}^{-2}$  intégrée sur une épaisseur de 1,5 à 3  $\mu\text{m}$  (selon la taille des poussières collectées).
- Sur les sols et les roches :  $A(^{210}\text{Po}) < 3,1 \times 10^{-4} \text{ Bq.cm}^{-2}$ , avec un signal net correspondant à une activité de  $1,1 \times 10^{-4} \text{ Bq.cm}^{-2}$ .
- Dans l'atmosphère, l'erreur sur le temps d'intégration évoquée ci-dessus conduit aux modifications suivantes (voir l'article pour les notations):  $(S+B) = 9,54 \text{ cph}$  au lieu de 8,77 cph et  $\sigma_s = 0,75 \text{ cph}$  au lieu de 0,69 cph, d'où un signal net  $S = (S+B) - B = 9,54 - 8,99$  soit 0,55 cph (au lieu de la valeur négative -0,22 cph), ce qui conduit à une limite supérieure d'activité de radon  $S_{\text{max}} = S + 1,645 \times \sigma_s = 1,82 \text{ cph}$  au lieu de 1,18 cph. En prenant en compte le rendement de détection, cela donne une limite supérieure de **25 Bq.m<sup>-3</sup>** au lieu de 16 Bq.m<sup>-3</sup>. Cela reste bien au-dessus des concentrations obtenues au niveau de la surface par les simulations, donc n'est pas problématique. Il est même intéressant de voir que le niveau de bruit de fond est supérieur lorsque l'instrument pointe vers l'atmosphère : une partie de ce signal provient peut-être du radon. Le signal net S trouvé correspondrait à une activité de radon de 7,6 Bq.m<sup>-3</sup>, mais si l'on prend en compte la présence de <sup>218</sup>Po et que l'on suppose un facteur d'équilibre de 1 entre <sup>222</sup>Rn et <sup>218</sup>Po, on peut diviser cette activité par un rapport ~2, d'où une activité équivalente de 3,8 Bq.m<sup>-3</sup>. Cette remarque est proposée à titre indicatif, car le signal net n'est pas statistiquement différent de 0.

### 6.3. Le polonium-210 : traceur du cycle de la poussière

On voit sur le modèle en boîtes représenté sur la figure 6.4 qu'en régime stationnaire, ou en moyenne, l'activité totale de polonium-210 fixé sur la poussière qui a séjourné dans l'atmosphère au cours du dernier siècle (soit quelques fois la demi-vie du plomb-210 de 22,3 ans) est égale au flux moyen de radon. Cette poussière est soit sans cesse remise en suspension, auquel cas son activité en polonium-210 est maximale, ou bien elle séjourne sur le sol pendant une certaine période  $\tau_{\text{sol}}$  et est remplacée dans l'atmosphère par des particules ayant elles-mêmes été isolées pendant une durée  $\tau_{\text{sol}}$ , auquel cas l'activité en polonium-210 de la poussière dépend du rapport entre le temps de résidence dans l'atmosphère  $\tau_{\text{atmo}}$  et le temps de "repos"  $\tau_{\text{sol}}$  pendant lequel l'activité en polonium-210 décroît. La poussière garde donc ainsi la mémoire de son séjour dans l'atmosphère.

En d'autres termes, plus la radioactivité de la poussière liée aux descendants du radon est faible, plus le réservoir mobilisable de poussière participant aux échanges avec l'atmosphère est grand.

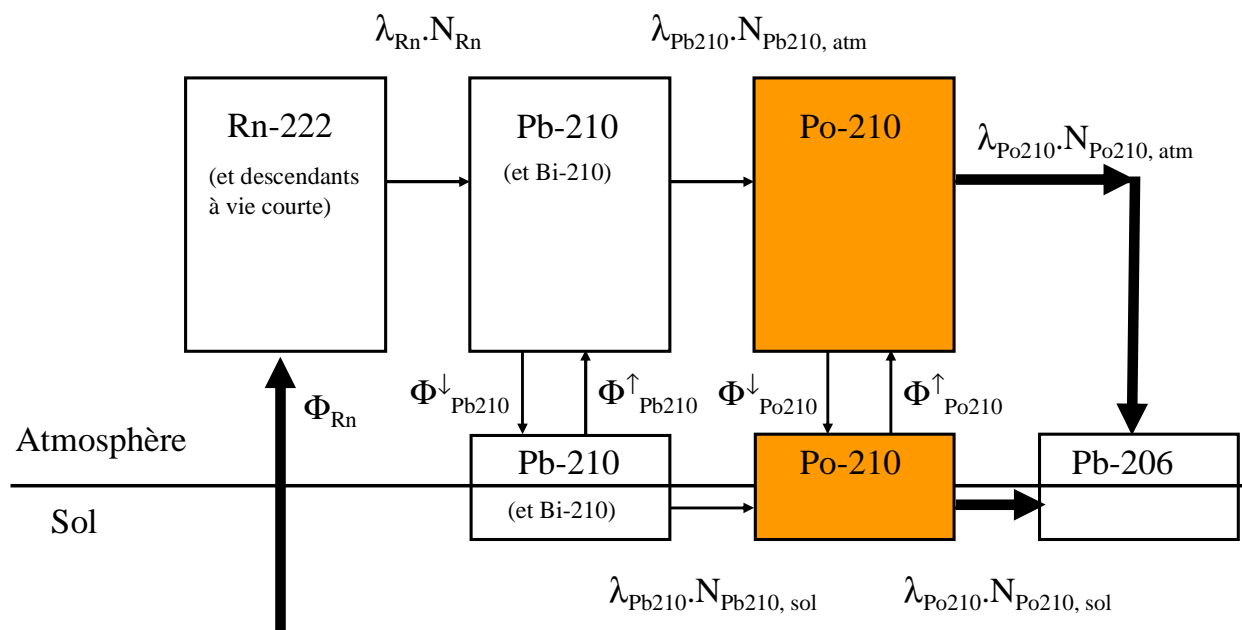


Figure 6.4 : Modèle en boîtes du radon et de ses descendants dans l'atmosphère et sur la surface. Plomb-210 et polonium-210 sont fixés à la poussière. A l'équilibre, l'activité de polonium-210 intégrée sur tout le réservoir de poussière mis en suspension est égale au flux total de radon. Présentation inspirée du modèle terrestre de Lambert *et al.* (1982).

Précisons la relation entre activité en plomb-210 (l'activité en polonium-210 ne reflétant que celle en plomb-210), capacité du réservoir, et temps caractéristiques de séjour dans l'atmosphère et sur le sol par un modèle simple de réservoir, représenté sur la figure 6.5. En moyenne, l'aérosol reste un temps  $\tau_{atmo}$  dans l'atmosphère, puis un temps  $\tau_{sol}$  sur le sol avant d'être remis en suspension.

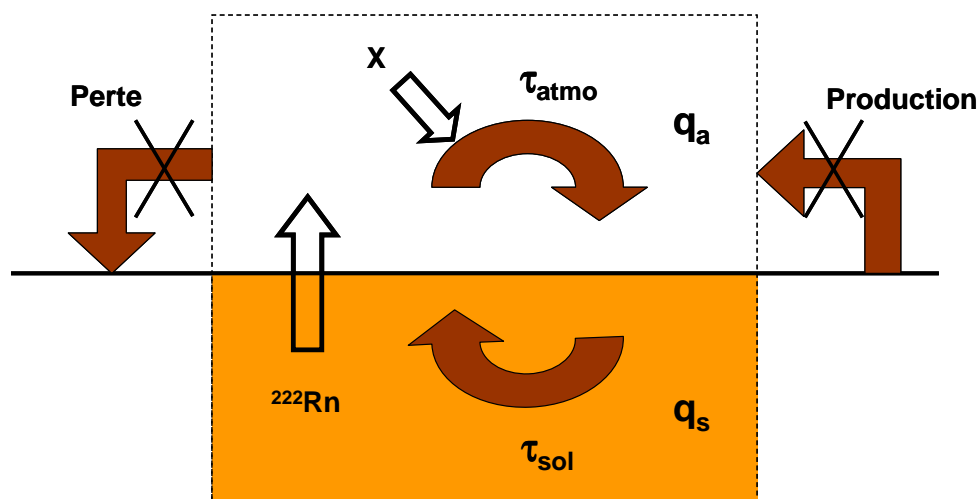


Figure 6.5 : Modèle de recyclage du réservoir de poussière : chaque particule séjourne pendant un temps  $\tau_{atmo}$  dans l'atmosphère, où elle s'enrichit en plomb-210 (avec un taux d'attachement  $X$  égal au flux de radon), puis reste au sol, isolée du radon, pendant un temps  $\tau_{sol}$ . Les paramètres  $q_a$  et  $q_s$  représentent, respectivement, les quantités de poussière présentes dans l'atmosphère et sur le sol.

Faisons d'abord quelques hypothèses simplificatrices. Nous supposons que :

- la poussière est brassée dans l'atmosphère toute entière, de façon à circuler dans des zones où la concentration en radon peut être différente : à cause des nombreuses tempêtes de poussières régionales, voir globales, et des nombreux *dust devils* balayant la surface, l'hypothèse d'une redistribution globale est tout à fait raisonnable à l'échelle de quelques décennies (d'autres mesures ont montré que la poussière possédait des caractéristiques assez identiques sur toute la planète) ;
- la poussière est caractérisée par un taux d'attachement  $X$  unique. En réalité, celui-ci dépend de la granulométrie, mais cette hypothèse est valable si l'on considère un aérosol monodispersé. De plus, la mesure effectuée sur un échantillon est *a priori* une moyenne sur toute la distribution granulométrique ;
- toutes les particules sont caractérisées par des temps moyens de résidence  $\tau_{atmo}$  et  $\tau_{sol}$  identiques. Comme précédemment, ces temps dépendent de la granulométrie : les particules les plus fines restent en suspension plus longtemps, mais ne sont pas mises en suspension très efficacement. De nouveau, si l'aérosol est monodispersé, cette hypothèse est justifiée, et l'on raisonne de toutes manières en termes de moyenne. Ces premières hypothèses reviennent à considérer les particules de poussière comme indiscernables les unes des autres, hormis par leur niveau de radioactivité (c.à.d. par leur "position" dans le cycle) ;
- le système est fermé, c'est-à-dire que :
  - 1) il n'y a pas de production nette d'aérosol sur une échelle de temps de quelques décennies (un même réservoir est remis en suspension de manière cyclique) : vu les taux d'érosion, cette hypothèse tient bien sûr beaucoup plus sur Mars que sur Terre, où l'aérosol atmosphérique (en particulier marin et anthropique) est en permanence régénéré et donc "vierge" de radioactivité au moment de sa mise en suspension (pas d'effet mémoire) ;
  - 2) il n'y a pas de perte nette (des particules qui quitteraient définitivement le système) : en réalité, il y a probablement une perte nette lorsque le polonium-210 se dépose avec la poussière et la glace au niveau des pôles, mais cette perte doit être compensée par une production nette.

On peut alors décrire le système par plusieurs équations de conservation. L'activité totale déposée sur le sol et en suspension dans l'atmosphère (en Bq) est égale au taux d'attachement (en atome.s<sup>-1</sup>), lui-même égal au flux moyen global de radon (en atome.s<sup>-1</sup>) :

$$A_{sol}({}^{210}\text{Pb}) + A_{atmo}({}^{210}\text{Pb}) = \langle a_s \rangle q_s + \langle a_a \rangle q_a = X = \Phi({}^{222}\text{Rn}) \quad (6.2)$$

où  $\langle a_s \rangle$  et  $\langle a_a \rangle$  sont les activités massiques moyennes en plomb-210 des particules déposées sur le sol et dans l'atmosphère (en Bq.kg<sup>-1</sup>),  $q_s$  et  $q_a$  les masses des réservoirs correspondants.

On a de plus :

$$\frac{q_a}{q_s} = \frac{\tau_a}{\tau_s} \quad (6.3)$$

Les équations d'évolution de l'activité massique  $a$  en  $^{210}\text{Pb}$  d'un aérosol (en  $\text{Bq.kg}^{-1}$ ) sont simplement :

- pendant la phase de croissance (dans l'atmosphère) :

$$\frac{da}{dt} = \lambda \frac{X}{q_a} - \lambda a = \lambda \frac{\Phi}{q_a} - \lambda a \quad (6.4)$$

- pendant la phase de décroissance (au sol) :

$$\frac{da}{dt} = -\lambda a \quad (6.5)$$

$X/q_a$  est le taux d'attachement par unité de masse (en  $\text{atome.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ) et  $\lambda$  la constante de désintégration du plomb-210. En partant d'un aérosol initialement "vierge" puis en suivant son parcours, et en appelant  $a_n$  et  $a'_n$  les activités massiques au moment du dépôt et de la remise en suspension après  $n$  cycles complets ( $n$  entier partant de zéro), on montre que :

$$a_n = a(n(\tau_a + \tau_s) + \tau_a) = \frac{\Phi}{q_a} (1 - e^{-\lambda \tau_a}) + a(n(\tau_a + \tau_s)) e^{-\lambda \tau_a} \quad (6.6)$$

Or :

$$a(n(\tau_a + \tau_s)) = a((n-1)(\tau_a + \tau_s) + \tau_a) e^{-\lambda \tau_s} \quad (6.7)$$

D'où :

$$a_n = \frac{\Phi}{q_a} (1 - e^{-\lambda \tau_a}) + \underbrace{a((n-1)(\tau_a + \tau_s) + \tau_a)}_{a_{n-1}} e^{-\lambda(\tau_a + \tau_s)} \quad (6.8)$$

Par récurrence, on montre donc que :

$$a_n = \frac{\Phi}{q_a} (1 - e^{-\lambda \tau_a}) e^{-\lambda(\tau_a + \tau_s)n} + \frac{\Phi}{q_a} \frac{(1 - e^{-\lambda \tau_a})}{(1 - e^{-\lambda(\tau_a + \tau_s)})} \quad (6.9)$$

et :

$$a'_n = a((n+1)(\tau_a + \tau_s)) = a_n e^{-\lambda \tau_s} \quad (6.10)$$

Donc pour  $n \rightarrow \infty$ , lorsque le régime permanent est atteint :

$$a_{\infty} = \frac{\Phi}{q_a} \frac{(1 - e^{-\lambda \tau_a})}{(1 - e^{-\lambda(\tau_a + \tau_s)})} \quad (6.11)$$

et :

$$a'_{\infty} = a_{\infty} e^{-\lambda \tau_s} \quad (6.12)$$

On peut alors distinguer plusieurs cas limites :

- si  $\tau_s \gg 1/\lambda$ , c.à.d. si le temps de séjour au sol est beaucoup plus long que la vie moyenne du plomb-210 (soit 32 ans), l'aérosol a perdu toute sa radioactivité au moment de sa remise en suspension (il redevient "vierge") :

$$\begin{cases} a'_{\infty} \approx 0 \\ a_{\infty} \approx \frac{\Phi}{q_a} (1 - e^{-\lambda \tau_a}) \approx \frac{\Phi}{q_a} \lambda \tau_a \end{cases} \quad (6.13)$$

sachant que l'on a bien sûr, dans tous les cas,  $\tau_a \ll 1/\lambda$  et donc que  $a_{\infty} \ll 1$  (sauf si  $q_a$  est très faible, c.à.d. que tout le plomb-210 atmosphérique vient se déposer sur une petite quantité de poussières);

- si  $\tau_s \ll 1/\lambda$ , c.à.d. si tout le réservoir est recyclé sur des temps bien plus courts que 32 ans, alors on a :

$$\begin{cases} a'_{\infty} \approx a_{\infty} \\ a_{\infty} \approx \frac{\Phi}{q_a} \frac{\tau_a}{\tau_a + \tau_s} = \frac{\Phi}{q_a} \frac{q_a}{q_a + q_s} = \frac{\Phi}{q_{total}} \end{cases} \quad (6.14)$$

Dans ce cas, la poussière est à peu près homogène vis-à-vis de sa teneur en plomb-210 et une mesure de  $a_{\infty}$  et la connaissance de  $\Phi$  permettent de déterminer la capacité du réservoir de poussière  $q_{total}$ .

Bien sûr, ce que l'on mesure est en réalité la valeur moyenne  $\langle a_a \rangle$ . Si l'on assimile valeur moyenne de la population et valeur moyenne temporelle (ce qui revient à dire que l'échantillon mesuré inclut des particules représentatives de toute la "population atmosphérique"), et sachant que l'activité évolue de manière exponentielle entre les deux extrêmes  $a'_{\infty}$  et  $a_{\infty}$ , on a :

$$\begin{aligned}
\langle a_a \rangle &= \overline{a_a} = \frac{1}{\tau_a} \int_{(n-1)(\tau_a + \tau_s) + \tau_a}^{n(\tau_a + \tau_s)} a_a(t) dt \\
&= \frac{1}{\tau_a} \int_0^{\tau_a} \left[ (a_\infty e^{-\lambda \tau_s} - \frac{\Phi}{q_a}) e^{-\lambda t} + \frac{\Phi}{q_a} \right] dt \\
&= \frac{\Phi}{q_a} + \frac{1}{\tau_a \lambda} \left[ (a_\infty e^{-\lambda \tau_s} - \frac{\Phi}{q_a}) (1 - e^{-\lambda \tau_a}) \right]
\end{aligned} \tag{6.15}$$

Ainsi, on voit que si l'on mesure  $\langle a_a \rangle$ ,  $\Phi$  et  $q_a$  et que l'on estime  $\tau_a$ , on peut déduire  $\tau_s$  et donc  $q_s$  et  $q_{total}$  d'après la relation (6.3). Dans les deux cas limites précédents, on trouve :

- si  $\tau_s \gg 1/\lambda$  :

$$\langle a_a \rangle \approx \frac{\Phi}{q_a} \left( 1 - \frac{1 - e^{-\lambda \tau_a}}{\lambda \tau_a} \right) \xrightarrow{\lambda \tau_a \rightarrow 0} 0 \tag{6.16}$$

Par exemple, si on connaît  $\Phi$ ,  $q_a$  et que l'activité mesurée est beaucoup plus faible que le rapport des deux, cela implique qu'on a effectivement  $\tau_s \gg 1/\lambda$  et donc que le réservoir de poussière est grand ;

- si  $\tau_s \ll 1/\lambda$ , on retrouve bien sûr :

$$\langle a_a \rangle \approx a_\infty \approx a'_\infty \approx \frac{\Phi}{q_a} \frac{\tau_a}{\tau_a + \tau_s} = \frac{\Phi}{q_{total}} \tag{6.17}$$

Ce modèle simple montre de manière quantitative comment flux de radon, activité moyenne en plomb-210 (ou polonium-210) de la poussière, temps de résidence et capacité du réservoir de poussières sont reliés. On voit donc qu'il est intéressant de connaître à la fois le flux global moyen de radon et la radioactivité de la poussière pour estimer la capacité du réservoir de poussière mis en suspension et voir si le recyclage de la poussière est vigoureux ou non.

## 6.4. Estimation du flux global moyen de radon

Inversement, connaissant la capacité de ce réservoir ( $q_{total}$ ) et l'activité en  $^{210}\text{Po}$  de la poussière ( $\langle a_a \rangle$ ), et en supposant les hypothèses précédentes valables, on peut estimer le flux global moyen de radon ( $\Phi$ ). Pour cela, nous nous sommes basés sur les mesures d'opacité réalisées par la caméra MOC (*Mars Orbiter Camera*) pendant les tempêtes de 1999 (Cantor *et al.*, 2001). Nous

supposons que pendant ces tempêtes, tout le réservoir de poussière disponible est mis en suspension. Comme ces événements sont assez fréquents par rapport à la vie moyenne du plomb-210 (32 ans), on suppose donc que l'on se trouve dans le cas  $\tau_s \ll 1/\lambda$ . Les mesures MOC ont conduit à une épaisseur globale équivalente de 2,6 à 4,0  $\mu\text{m}$  de poussière. En prenant la moyenne (3,3  $\mu\text{m}$ ) et sachant que l'activité de  $^{210}\text{Po}$  ( $4,6 (\pm 2,4) \times 10^{-3} \text{ Bq.cm}^{-2}$ ) a été mesurée sur une épaisseur de 1,5 à 3  $\mu\text{m}$ , nous en avons déduit une activité totale en  $^{210}\text{Po}$  non supporté de 5,1 ( $\pm 2,6$ ) à 10,1 ( $\pm 5,3$ )  $\times 10^{-3} \text{ Bq.cm}^{-2}$ , ce qui correspond à une densité de flux de radon globale, moyenne, de 5 à 10  $\times 10^{-3} \text{ atome.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , soit encore 50 à 100  $\text{atome.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Supposons maintenant que l'activité en polonium-210 mesurée soit bien représentative de l'ensemble de la poussière atmosphérique, et que le flux de radon soit en réalité de 250  $\text{atome.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , comme peuvent le suggérer les résultats préliminaires du GRS (soulignons au passage que les deux estimations sont du même ordre de grandeur). Dans ce cas, le réservoir de poussière serait plutôt équivalent à une couche globale de poussière 2,5 à 5 fois plus grande que celle mesurée par MOC, soit  $\sim 8$  à 17  $\mu\text{m}$  (en prenant la valeur moyenne de 3,3  $\mu\text{m}$ ). Il est intéressant de noter que les mesures d'opacité réalisées lors des tempêtes globales de 1977 conduisent à une charge atmosphérique 6 à 8 fois supérieure à celle observée par MOC. En prenant en compte cette autre estimation du réservoir de poussière, le flux de radon déduit des mesures de polonium-210 devient supérieur à la valeur (très préliminaire) déduite des mesures de  $^{214}\text{Bi}$ . Dans tous les cas, les mesures de polonium-210 semblent impliquer un réservoir de poussière assez limité durant ces dernières décennies.

Nous n'avons pas analysé les spectres de l'APXS de *Spirit* car celui-ci semble présenter des variations assez importantes du gain, d'où la difficulté de localiser précisément la plage de canaux éventuellement affectés par le polonium. De plus, et peut-être en relation avec cela, le dernier canal du MCA, dans lequel sont stockés tous les coups supérieurs à une certaine énergie, change de position sur le spectre, et se retrouve parfois à la limite de l'énergie qui nous intéresse. Ralf Gellert nous a néanmoins envoyé quelques spectres obtenus sur les aimants (*Capture* et *Filter Magnets*) et une première analyse assez grossière (en utilisant la même calibration que l'APXS d'*Opportunity*) montre, d'une part, un niveau de bruit de fond à peu près identique à celui mesuré par *Opportunity*, mais également une anomalie statistique aux canaux correspondants à l'énergie du polonium. Il serait donc intéressant d'approfondir l'analyse, voire d'obtenir de nouveaux spectres sur les aimants tant que *Spirit* est encore opérationnel. Cela permettrait de vérifier l'hypothèse d'homogénéité de la poussière et d'affiner l'analyse présentée ci-dessus, si par ailleurs le flux de radon peut être mesuré par *Mars Odyssey*. Une différence significative entre les deux niveaux de signal pourrait indiquer des différences régionales dans l'histoire de la poussière.

## 6.5. Comparaison avec les mesures terrestres et lunaires

Sur Terre, à la différence de Mars, la remise en suspension est négligeable, de sorte que les déséquilibres entre différentes paires d'isotopes ( $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  ou  $^{222}\text{Rn}/^{210}\text{Pb}$ ) peuvent être utilisés pour mesurer le temps de résidence de l'aérosol atmosphérique (e.g., Papastefanou, 2006). Pour cette raison, on peut aussi penser que la poussière martienne est relativement plus radioactive en plomb-210 que l'aérosol terrestre (relativement à l'intensité du flux de radon), car la couche de poussière remise en suspension périodiquement sur une échelle de temps de quelques décennies n'excède probablement pas, sur Mars, quelques dizaines de microns d'épaisseur. Par contraste, le sol terrestre est enrichi en plomb-210 sur une épaisseur de plusieurs centimètres (Figure 6.6). Le profil de ce radioélément est approximativement exponentiel lorsque le sol n'est pas remanié, ce qui reflète la genèse des dépôts, et constant lorsque le sol a été travaillé (Matissof *et al.*, 2002). L'analyse de ces profils, comme de ceux du césium-137 provenant des essais nucléaires aériens et des retombées de Tchernobyl, ou encore du beryllium-7 cosmogénique, permet donc, sur Terre, d'étudier les mécanismes d'érosion des sols. Les roches désertiques présentent aussi des traces de polonium-210, provenant du dépôt de plomb-210 formé dans l'atmosphère par la décroissance du radon (Hodge *et al.*, 2005).

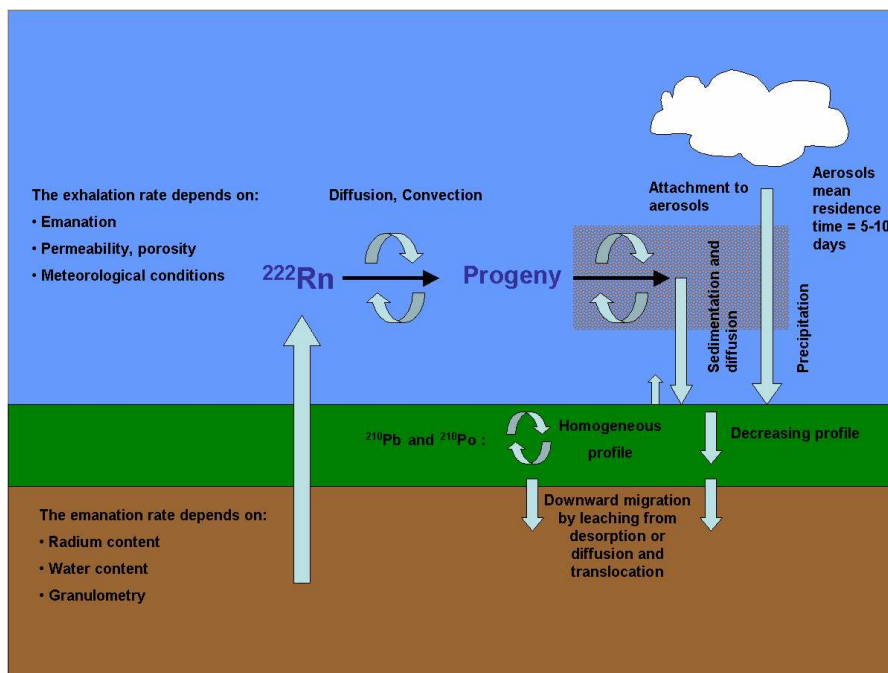


Figure 6.6 : Cycle du radon et de ses descendants dans l'atmosphère terrestre

Sur Terre, la densité de flux moyenne globale de radon des terres continentales non gelées est d'environ  $7000 \text{ atome.m}^2.\text{s}^{-1}$  (Lambert *et al.*, 1982). Le flux martien estimé des mesures de polonium-210 représente donc seulement environ 1% du flux terrestre. Si un flux de  $250 \text{ atome.m}^2.\text{s}^{-1}$  s'avère correct, on obtiendrait alors un rapport d'environ 3,5%. La première raison de cet écart est la différence de teneur en uranium de la croûte superficielle. La teneur en thorium est en effet un



ordre de grandeur inférieure dans la croûte martienne que dans la croûte terrestre. Il est donc fort probable que les teneurs en uranium soient dans un rapport similaire. Ramené à teneur en uranium constante, la valeur du taux d'exhalaison martien représente alors 35% de la valeur continentale terrestre, ce qui n'est pas négligeable. Cette différence peut s'expliquer par un facteur d'émanation plus réduit, avec les conclusions que l'on peut tirer sur la teneur en eau comme sur l'altération passée des roches et la migration des précurseurs du radon. Les différences de température viennent aussi augmenter cet écart. Certes, nous avons vu que malgré l'effet de l'adsorption, la longueur de diffusion, l'un des trois termes affectant le taux d'exhalaison, est de l'ordre du mètre (voire de quelques mètres en présence d'eau adsorbée dans des régions assez chaudes, ou lorsque les pores sont larges), c.à.d. comparable à la longueur de diffusion du radon dans les sols terrestres (typiquement de 1 à 2 mètres), et ce, grâce à la plus faible pression qui augmente significativement le coefficient de diffusion. Mais d'après notre modèle, la longueur de diffusion diminue aussi assez rapidement avec la latitude, et la diffusion est même bloquée au delà de  $\pm 60^\circ$  de latitude. Par conséquent, les différences de température entre Mars et la Terre peuvent aussi être à l'origine de l'écart observé.

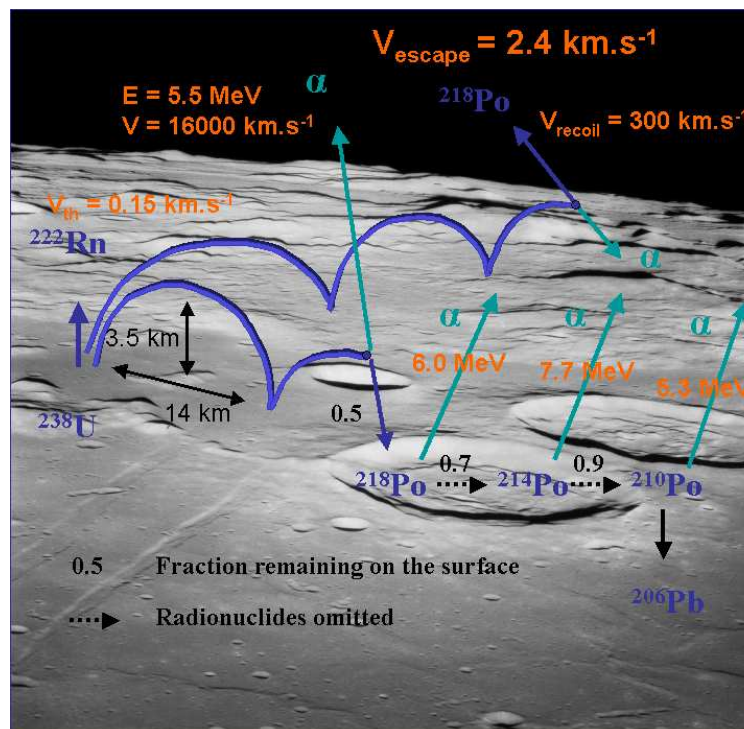


Figure 6.7 : "Cycle" du radon et de ses descendants dans l'exosphère lunaire

Si le facteur d'émanation semble plus faible sur Mars que sur Terre, il apparaît néanmoins supérieur au facteur d'émanation lunaire. En effet, lorsque l'on compare nos données aux mesures de radon effectuées sur la Lune, en particulier par les spectromètres alpha des modules *Apollo 15* et *16*, on trouve des différences de flux significatives, que viendront peut-être confirmer les mesures du spectromètre alpha de la mission *Sélène*. Comme rappelé dans l'introduction, le signal radon n'est

pas uniforme sur la surface de la Lune, mais les mesures d'*Apollo 15* indiquent une limite supérieure d'activité de  $1 \times 10^{-3} \text{ Bq.cm}^{-2}$  à 5,5 MeV (Gorenstein et Bjorkholm, 1972, 1973), qui correspond à une densité de flux maximale de radon de  $10 \text{ atome.m}^2.\text{s}^{-1}$ , inférieur d'au moins un facteur 5 à la valeur martienne (facteur 5 obtenu avec la valeur basse de nos estimations)<sup>10</sup>. Cette valeur de  $10 \text{ atome.m}^2.\text{s}^{-1}$  est inférieure à l'activité moyenne de polonium-210 à la surface de la Lune, de  $(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ Bq.cm}^{-2}$ . Le déséquilibre  $^{222}\text{Rn}/^{210}\text{Po}$  observé (le rapport  $^{222}\text{Rn}/^{210}\text{Po}$  devrait être inférieur à 1), peut s'expliquer par une variation temporelle du flux de radon, par le fait qu'une partie du radon exhalé, après plusieurs sauts balistiques, pénètre à nouveau dans le sol à une profondeur d'où il n'est pas détectable (Le Roulley, 1975), ou bien par les incertitudes de mesure. Comme indiqué sur la figure 6.7, le système {radon + descendants} n'est pas fermé dans l'exosphère lunaire, puisqu'une fraction du polonium-218, du plomb-214 et du plomb-210 peut s'échapper de l'attraction lunaire grâce leur énergie de recul (la vitesse thermique du radon est, elle, inférieure à la vitesse de libération). Nous avons déterminé qu'en plus de la perte de 50% du polonium-218, au maximum ~30% du plomb-214 et ~20% du plomb-210 implanté dans la surface pouvaient s'échapper, la probabilité décroissant d'un radioélément à l'autre à cause de l'implantation de plus en plus profonde (en moyenne) des atomes de recul dans le matériel constituant la surface lunaire. Donc même en considérant un flux de radon en accord avec l'activité de polonium-210 mesuré, de  $(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ Bq.cm}^{-2}$ , on obtiendrait une densité de flux de moins de  $54 \pm 14 \text{ atome.m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cette limite haute correspond à la limite basse du flux de radon martien estimée plus haut. Certes, les incertitudes de ces deux limites se recoupent, mais nous avons vu que la densité de flux de radon martien estimée à partir des mesures polonium semble bien être inférieure à sa "vraie" valeur ( $250 \text{ atome.m}^2.\text{s}^{-1}$ , estimée à partir des données GRS). D'autre part, la teneur en thorium de la surface lunaire, quoique très variable, est en moyenne un facteur ~3 supérieure à la valeur martienne : 1,7 ppm vs. 0,62 ppm (Prettyman *et al.*, 2006; Taylor *et al.*, 2006). Un phénomène doit donc expliquer le fait que même avec presque trois fois moins d'uranium, le flux de radon sur Mars est au moins aussi grand que le flux lunaire (voire supérieur d'un facteur 25, en considérant la valeur de  $10 \text{ atome.m}^2.\text{s}^{-1}$  pour la Lune et de  $250 \text{ atome.m}^2.\text{s}^{-1}$  pour Mars). Il s'agit très probablement d'une différence de facteur d'émanation, la surface martienne ayant été beaucoup plus altérée et étant vraisemblablement plus humide aux basses et moyennes latitudes (le flux aux hautes latitudes étant, lui, faible). Comme nous l'avons vu, la présence d'eau peut aussi réduire l'adsorption du radon.

Pour conclure, il semble donc que vis-à-vis du radon, Mars représente un cas intermédiaire entre la Terre et la Lune. Les différences observées peuvent s'expliquer par des différences de teneur en uranium (mais sur ce point, la valeur martienne est plus faible), des différences de température ou d'adsorption, mais aussi et surtout par des différences de facteur d'émanation, principalement gouvernées par la teneur en eau du sol.

<sup>10</sup> A. Crofts (2007) indique une valeur de  $40 \text{ atome.m}^2.\text{s}^{-1}$  obtenue par *Lunar Prospector*, mais cette valeur n'est pas citée dans les publications relatives au spectromètre alpha de cette mission (Lawson *et al.*, 2001, 2005). Quoiqu'il en soit, cette valeur reste inférieure à la valeur basse de notre estimation du taux d'exhalaison martien.

# Chapitre 7 : La mesure du radon et de ses descendants à la surface de Mars

Dans ce chapitre, nous affinons le dimensionnement de l'instrument NITON dont le développement en phase A a été financé par le CNES et qui a été proposé dans le cadre de l'appel d'offre pour la mission *Mars Science Laboratory*. L'objectif de NITON est de mesurer la concentration de radon et de deux de ses descendants, le polonium-218 et le polonium-214, voire le polonium-210, à la surface de Mars. Nous déterminerons les performances de l'instrument en termes de limite de détection, en fonction de la surface de détection et de la durée d'intégration, pour une géométrie de référence simple. Le calcul de la limite de détection implique au préalable la détermination du rendement géométrique de l'instrument et du niveau de bruit attendu. Ce dernier sera estimé en se basant sur les mesures de bruit réalisées par l'APXS d'*Opportunity*. Nous indiquerons comment le bruit pourrait être diminué *in situ*. Enfin, à partir des résultats du modèle de transport incluant l'attachement et le dépôt des descendants à vie courte, nous simulerons la réponse de l'instrument et décrirons comment le signal sera analysé pour décorrélérer le signal utile et le bruit.

## 7.1. Présentation de l'instrument NITON

L'instrument NITON, dont une description technique plus détaillée peut être trouvée dans le *proposal* soumis à la NASA pour la mission MSL (Sabroux *et al.*, 2004b), consiste en un assemblage de deux jeux de détecteurs silicium de type PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*) : le premier ensemble de détecteurs est destiné à mesurer les radioéléments émetteurs alpha présents dans l'atmosphère, et le second, orienté vers le sol, est destiné, d'une part, à mesurer les dépôts des descendants sur la surface et, d'autre part, à obtenir une mesure atmosphérique redondante (dans le volume qui sépare le sol des détecteurs). La figure 7.1 propose une vue d'artiste de l'instrument. L'utilisation ou non de collimateurs est discutée plus bas. La chaîne d'amplification, de digitalisation et de stockage des données, développée et intégrée par l'entreprise Albedo Technologies, est représentée sur la figure 7.2. Un détecteur de compensation, destiné à mesurer le bruit de fond et à rejeter une partie de ce bruit par un système d'anticoïncidence, est placé derrière chacun des détecteurs. Le troisième type de détecteur qui y figure, destiné à mesurer les variations de densité de l'atmosphère par le suivi de la dégradation en énergie d'une source radioactive placée en vis-à-vis peut être supprimé si les variations de densité, qui déterminent la portée des particules alpha et donc le volume capable, sont mesurées par ailleurs à l'aide de capteurs de pression et de température. La calibration en énergie de chaque détecteur est réalisée à l'aide de plusieurs radioéléments directement implantés dans le cristal de silicium, et émettant des particules alpha à des énergies distinctes. La masse de l'ensemble est d'environ 210 g (110 g pour la partie mécanique

et détecteurs, et 100 g pour la partie électronique), et la puissance consommée par l'électronique inférieure à 800 mW.

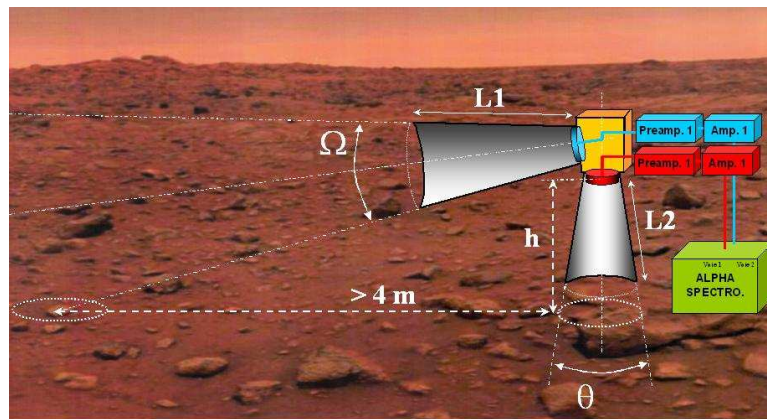


Figure 7.1 : Vue d'artiste de l'instrument NITON, avec ses deux ensembles de détecteurs.

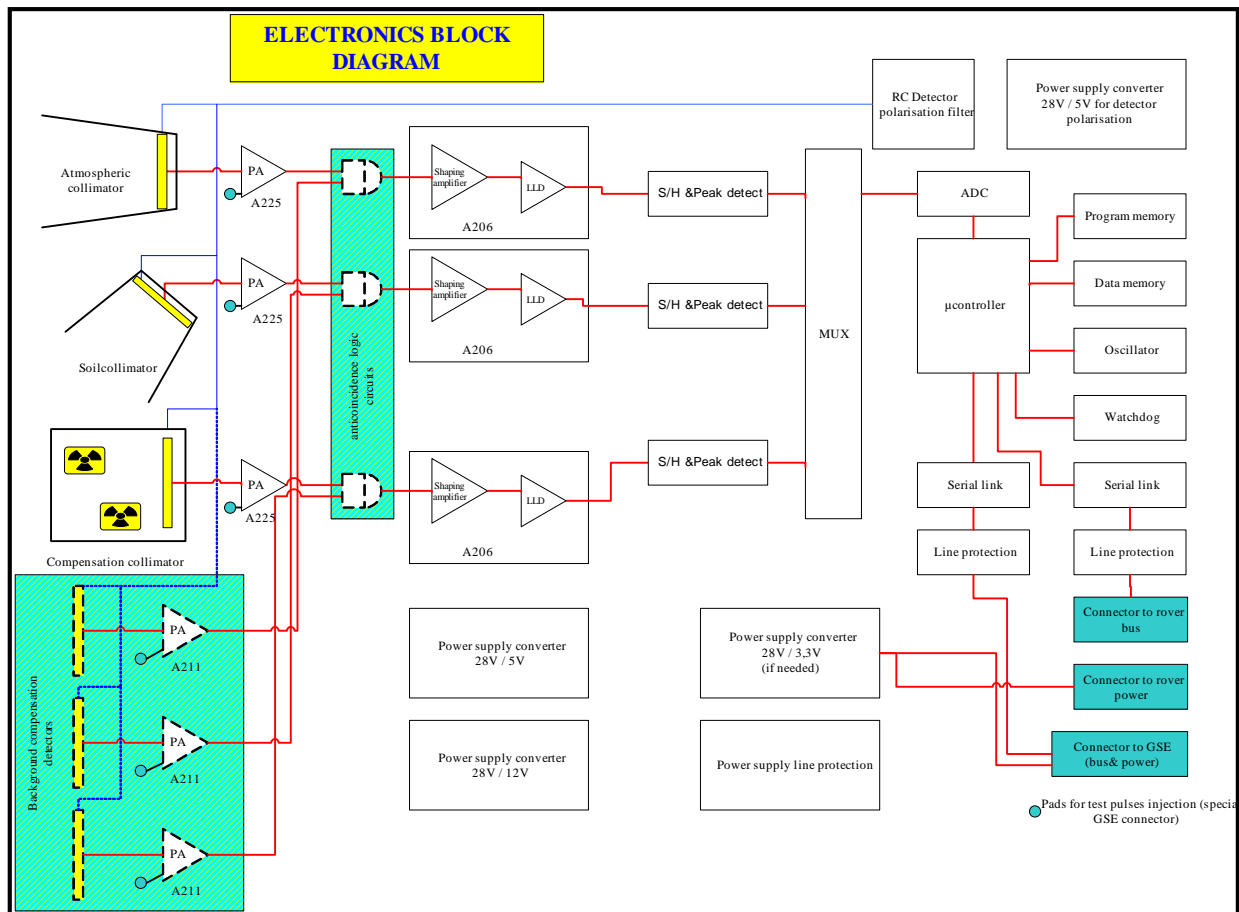


Figure 7.2 : Diagramme électronique de l'instrument NITON (source : Albedo Technologies).

Dans ce mémoire, nous nous attachons uniquement à déterminer la surface de détection (c.à.d. le nombre de détecteurs) nécessaire à la mesure du niveau de signal attendu, étant donnée une estimation *a priori* du bruit de fond. Ne connaissant pas les contraintes "géométriques" de la plateforme sur laquelle l'instrument sera embarqué, nous nous contenterons d'une description simplifiée

de la géométrie, en ne faisant intervenir que la hauteur  $h$  de l'instrument par rapport au sol, et en supposant que le champ faisant face aux détecteurs est libre. Une description plus réaliste de l'instrument est représentée sur la figure 7.3 : chaque série de détecteurs (détecteurs atmosphériques et détecteurs sol) contient six PIPS de surface unitaire  $600 \text{ mm}^2$ . Chaque détecteur sol possède un détecteur de compensation, mais les détecteurs atmosphériques, regroupés en trois paires de détecteurs placés dos à dos, peuvent directement, par cette configuration, faire office de système de réjection. Lorsque la configuration définitive des détecteurs dans l'ensemble du système sera connue, la simulation de la réponse de l'instrument pourra être effectuée à partir des mêmes outils de simulation que ceux présentés dans ce chapitre.

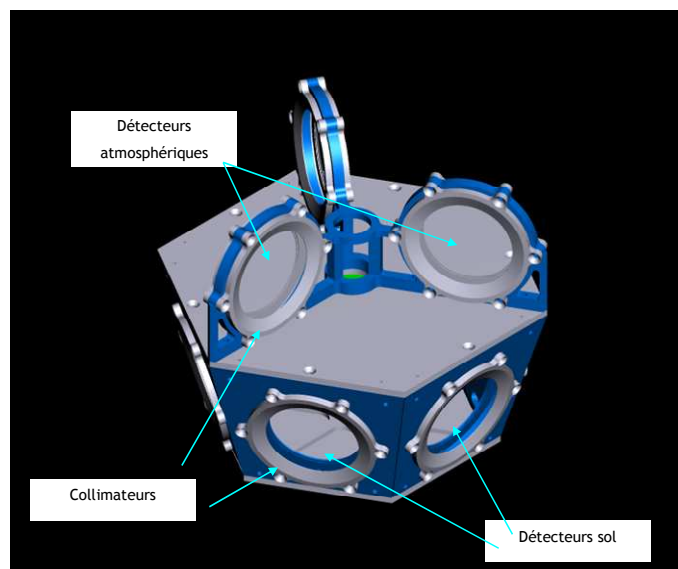


Figure 7.3 : Schéma du support des détecteurs (source : Albedo Technologies).

## 7.2. Détermination de la limite de détection de l'instrument

### 7.2.1. Définition

La performance d'un système de mesure peut être caractérisée par sa limite de détection (ou limite de détection *a priori*), qui est à distinguer du seuil de décision et de la limite supérieure du mesurande (ou limite de détection *a posteriori*). Ces concepts, dont la définition rigoureuse a été établie par Currie (1968), peuvent être définis à partir des notions de risques de première espèce (risque  $\alpha$ ) et de deuxième espèce (risque  $\beta$ ). Nous reprenons ici les définitions données par Millies-Lacroix (1994), basées sur celles de Currie (1968).

L'observation d'événements résultant d'une mesure entraîne généralement un processus de décision qui est l'objet de deux sources d'erreurs :

- la première est de décider qu'il y a présence de la grandeur vraie cherchée alors qu'elle est absente, avec une probabilité  $\alpha$  de décider à tort (erreur de première espèce);
- la seconde est de décider qu'il n'y a pas présence de la grandeur vraie cherchée alors qu'elle est présente, avec une probabilité  $\beta$  de décider à tort (erreur de deuxième espèce).

Les quantités  $1-\alpha$  et  $1-\beta$ , appelées niveaux de confiance, correspondent aux probabilités de ne pas commettre d'erreurs de première espèce et de seconde espèce, respectivement. Cet aspect correspond à une décision prise *a posteriori*, après examen des résultats bruts de la mesure.

Le seuil de décision (SD, ou  $L_c$ , pour *Critical Level*), utilisé au chapitre 6 pour établir la présence de polonium-210, est utilisé en tant que critère de détection :

- si la grandeur observée est  $< SD$ , il n'y a pas eu de détection de la grandeur vraie recherchée ;
- si la grandeur observée est  $\geq SD$ , il y a eu détection de la grandeur vraie recherchée.

La limite supérieure d'un mesurande (que Millies-Lacroix appelle limite de détection *a posteriori*) correspond à la plus forte valeur observée que pourrait avoir la grandeur vraie recherchée lorsque le critère de décision a déclaré sa non-détection (valeur observée  $< SD$ ). Currie (1968) en donne une expression analytique que nous avons utilisée pour fixer la limite supérieure de concentration de radon à la surface de Mars (chapitre 6).

La limite de détection est, quant à elle, une quantité définie *a priori* pour caractériser les performances d'un instrument et d'un protocole de mesure lors de son élaboration. « *Etant donné des conditions expérimentales de mesure bien définies, on doit tenter d'évaluer une limite inférieure à partir de laquelle toute grandeur observée supérieure à cette limite entraîne systématiquement la décision de détection. Ceci conduit à une estimation a priori des possibilités de détection d'un appareillage déterminé. La limite de détection (LD) correspond alors à la plus faible valeur que devrait avoir la grandeur vraie recherchée pour pouvoir être systématiquement déclarée détectée (valeur observée  $\geq SD$ ) avec une probabilité donnée, pour des conditions opératoires spécifiées (géométrie de mesure, durée d'analyse, etc.)* » (Millies-Lacroix, 1994). Il s'agit donc de déterminer, pour la configuration et l'instrument de mesure envisagés, le plus petit signal vrai qui peut être détecté avec une probabilité  $1-\beta$  (typiquement 95%), sachant par ailleurs que le risque de déclarer à tort la présence d'un signal réel alors qu'il ne s'agit que d'un bruit est de  $\alpha$  (typiquement 5%). La figure 7.4 illustre les concepts de seuil de décision et de limite de détection pour des signaux gaussiens.

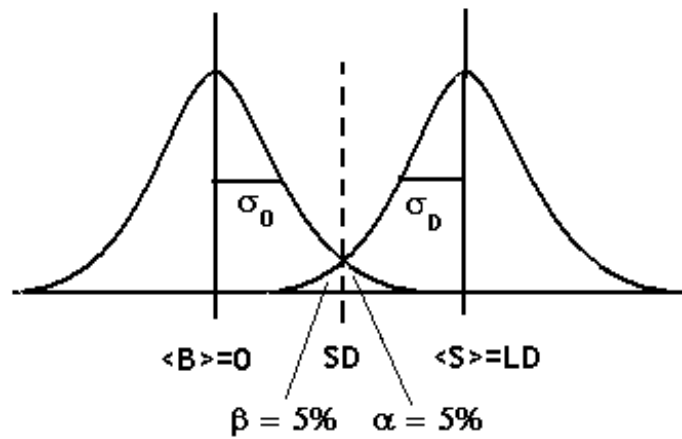


Figure 7.4 : Illustration du seuil de décision, de la limite de détection et des risques d'erreur  $\alpha$  et  $\beta$ . Les signaux représentés correspondent au signal net ( $S = (S+B)-B$ ), de moyenne  $S = LD$  et  $S = 0$  (c.à.d. avec et sans signal utile), le signal utile étant dans le premier cas fixé à la limite de détection. Les paramètres  $\sigma_0$  et  $\sigma_D$  correspondent aux variances associées.

Dans un protocole de mesure où l'on dispose de manière indépendante d'une mesure du bruit (blanc) et d'une mesure du signal brut (bruit + signal utile), la limite de détection (LD) est donnée par la formule suivante (Currie, 1968) :

$$LD = \eta(E) MDA = \frac{k^2}{N_{S+B} \cdot t_{S+B}} + 2k \sqrt{b(E) \times \left( \frac{1}{N_{S+B} \cdot t_{S+B}} + \frac{1}{N_B \cdot t_B} \right)} \quad (7.1)$$

où :

$\eta(E)$  = rendement de détection (par exemple, exprimé en coups. $h^{-1}/Bq.m^{-3}$ , ou cph/ $Bq.m^{-3}$ ) ;

$MDA$  = *Minimum Detectable Activity* (en  $Bq.m^{-3}$ ) ;

$N_{S+B} \cdot t_{S+B}$  = nombre de détecteurs  $\times$  durée d'intégration du signal brut (S + B) ;

$N_B \cdot t_B$  = nombre de détecteurs  $\times$  durée d'intégration du blanc (B) ;

$k = k_\alpha = k_\beta$  = coefficients qui fixent les niveaux de risque d'erreur de type  $\alpha$  et  $\beta$ , ici supposés égaux (voir figure 7.4) ;

$b(E)$  = estimation du niveau moyen de bruit (par exemple, exprimé en cph).

Les conditions d'application de cette formule sont les suivantes :

- (S+B) et (B) doivent être gaussiens ( $B > 100$ ) ;
- on a une connaissance *a priori* du niveau de bruit moyen ( $\langle B \rangle_{cph} = b(E)$ ) ;
- on suppose qu'il est possible de mesurer le niveau de bruit (dont la moyenne  $b(E)$  est estimée *a priori*) indépendamment du signal brut.

Le nombre de détecteurs  $N_B$  ou  $N_{B+S}$  correspond en réalité à une surface de détection,  $N = 1$  représentant la surface de référence pour laquelle le niveau de bruit  $b(E)$  est estimée (en l'occurrence, nous considérons les 5,46  $cm^2$  de l'APXS comme référence).  $N_B$  et  $N_{B+S}$  ne sont donc pas

forcément des nombres entiers. L'augmentation du nombre de détecteurs (ou de la surface de détection) a le même effet qu'une augmentation comparable du temps d'intégration, si tous les détecteurs ont le même rendement géométrique de détection. Une fois que le préfacteur de l'expression (7.1) devient négligeable ( $k^2 \ll N_{S+B} \cdot t_{S+B}$ ), l'expression est symétrique en  $N_{S+B} \cdot t_{S+B}$  et  $N_B \cdot t_B$ . Par la suite, nous supposons  $N_{S+B} \cdot t_{S+B} = N_B \cdot t_B = N \cdot t$ , ce qui est le cas si chaque détecteur possède un détecteur de compensation utilisé pour estimer (et pour réduire) le bruit. En réalité, avec la configuration actuelle, les détecteurs atmosphériques possèdent un système d'anticoïncidence mais ne sont pas associés à un détecteur de bruit de fond, vu que les deux faces de chaque paire de détecteurs sont exposées à l'atmosphère et mesurent donc le signal brut S+B. L'ajout d'un deuxième détecteur de bruit de fond derrière chaque détecteur atmosphérique pourrait constituer une évolution de l'instrument.

Le rendement de détection  $\eta$  et le niveau moyen de bruit  $b$  dépendent de la plage d'énergie  $E$  considérée, d'où les notations  $\eta(E)$  et  $b(E)$ .

La limite de détection peut être exprimée, soit en unité de comptage (comme dans l'expression (7.1)), soit directement dans l'unité physique de la grandeur mesurée. Dans ce dernier cas, on parle parfois d'activité minimale détectable (ou MDA). Par la suite, nous utiliserons indifféremment le terme de limite de détection ou de MDA, en gardant à l'esprit que nous nous intéressons à la grandeur physique, et donc que le rendement de détection doit être pris en compte.

Pour déterminer la MDA en fonction de la surface des détecteurs et du temps d'intégration (produit  $N \times t$ ), il est donc nécessaire de déterminer le rendement de détection de l'instrument et le niveau de bruit.

### **7.2.2. Détermination du rendement de détection pour des géométries simples**

Nous sommes en présence de deux types de sources : des sources de type volumique (radon-222, polonium-218 et polonium-214 en suspension), et des sources de type surfacique (polonium-218, polonium-214 et polonium-210 déposés sur des surfaces, principalement la surface du sol). De plus, chacun de ces éléments émet des particules alpha à une énergie caractéristique. Le rendement de détection dépend donc du type de source et du radioélément considéré.

Le rendement géométrique a été déterminé de manière analytique, numérique et expérimentale, et la comparaison des résultats montre la validité des trois méthodes. Pour des géométries simples, le calcul analytique, purement géométrique, est le plus rapide et le plus facile à mettre en œuvre. Pour des géométries plus complexes, le calcul numérique devient nécessaire. En plus des paramètres géométriques, il prend en compte les phénomènes physiques de dispersion et de pouvoir



d'arrêt des particules alpha dans le CO<sub>2</sub> et dans le silicium du détecteur. En outre, la simulation numérique permet d'obtenir un spectre en énergie, alors que le calcul analytique ne fournit qu'un flux total intégré sur tout le spectre (comptage). Il faut néanmoins s'assurer de la convergence des calculs. La comparaison avec des résultats expérimentaux reste donc nécessaire pour valider l'approche numérique, au moins pour quelques cas tests. Cette validation sera présentée plus loin. Pour le moment, intéressons-nous uniquement à l'expression analytique du rendement de détection géométrique.

### 7.2.2.1. Approche analytique

#### 7.2.2.1.1. Rendement géométrique pour une source alpha volumique

Considérons un volume de mesure (ou volume capable) hémisphérique, dans lequel le champ est libre. La probabilité pour que la particule alpha émise lors de la désintégration d'un atome de radon situé en un point P de l'espace soit détectée est donnée, en approximation "champ lointain", par la relation :

$$f(P) = \eta_{\text{int}} \frac{d\Omega(P)}{4\pi} = \frac{\eta_{\text{int}}}{4\pi} \times \frac{S \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi}{r^2} \quad (7.2)$$

où  $\eta_{\text{int}}$  est l'efficacité intrinsèque de détection,  $d\Omega(P)$  est l'angle solide sous lequel la surface du détecteur est vue par un observateur placé en P, et S est la surface du détecteur.  $(r, \theta, \varphi)$  sont les coordonnées sphériques du point P dans un repère ayant pour origine le centre du détecteur.

Le flux  $\Phi$  de particules détectées, intégré sur la totalité du volume capable V, c.à.d. intégré sur une plage d'énergie donnée, s'écrit donc :

$$\Phi = \eta_{\text{int}} \cdot \int_{P \in V} f(P) \cdot dA(P) = \frac{\eta_{\text{int}} \cdot A \cdot S}{4\pi} \iint \cos^2(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot r_{\text{max}}(\theta, \varphi) d\theta \cdot d\varphi \quad (7.3)$$

où  $dA(P)$  est l'activité au point P et A l'activité par m<sup>3</sup>, supposée homogène sur l'ensemble du volume capable ;  $r_{\text{max}}(\theta, \varphi)$  représente la profondeur du volume capable dans la direction  $(\theta, \varphi)$ . Pour un détecteur ayant une efficacité intrinsèque de détection d'environ 100 % (ce qui est généralement le cas pour un détecteur alpha au silicium), ouvert sur l'atmosphère et sans collimateur, on obtient donc :

$$\Phi = 3600 \times \frac{S \times R}{4} \quad (7.4)$$

où  $\Phi$  est exprimé en coups.h<sup>-1</sup>.Bq<sup>-1</sup>.m<sup>3</sup> (ou cph/Bq.m<sup>3</sup>). La relation entre rendement de détection et rayon R du volume capable est donc linéaire.

Le rayon R de la demi-sphère sondée dépend de la densité du milieu et de l'énergie de la particule alpha émise, et donc de la nature de l'isotope considéré. Ce qui rend possible la mesure du radon par l'instrument choisi est la faible densité de l'atmosphère martienne (R est environ 50 à 100 fois plus grand sur Mars que sur Terre). Pour une pression caractéristique de 7 mbar de CO<sub>2</sub> et une température de 200 K (conditions nocturnes), on a :  $R_{\max} (^{222}\text{Rn}) = 2,75 \text{ m}$  et  $R_{\max} (^{218}\text{Po}) = 3,10 \text{ m}$  (cf. figure 7.5). Ainsi, lorsque le signal est intégré de l'énergie de désintégration  $E_{\max}$  jusqu'à 0, ou de manière équivalente, lorsque le volume capable s'étend de  $R = 0$  à  $R = R_{\max}$ , on obtient les rendements de détection suivants (par cm<sup>2</sup> de surface de détection) :

$$\Phi(^{222}\text{Rn}) = 0,25 \text{ cph/Bq.m}^{-3} / \text{cm}^2$$

$$\Phi(^{218}\text{Po}) = 0,28 \text{ cph/Bq.m}^{-3} / \text{cm}^2$$

Donc pour N détecteurs de surface  $S = 600 \text{ mm}^2$  :

$$\Phi(^{222}\text{Rn}) = 1,5 \times N \text{ cph/Bq.m}^{-3}$$

$$\Phi(^{218}\text{Po}) = 1,7 \times N \text{ cph/Bq.m}^{-3}$$

Pour un facteur d'équilibre de 1 entre <sup>222</sup>Rn et <sup>218</sup>Po (les activités en <sup>222</sup>Rn et <sup>218</sup>Po sont à l'équilibre), on obtient donc le rendement suivant :

$$\Phi(E < 5,5 \text{ MeV}) = 3 \times N \text{ cph/Bq.m}^{-3}$$

$$\Phi(5,5 \text{ MeV} < E < 6,0 \text{ MeV}) = 0,2 \times N \text{ cph/Bq.m}^{-3}$$

Ces valeurs sont plus élevées le jour, car la densité de l'air est plus faible et donc la portée  $R_{\max}$  des particules alpha plus grande.

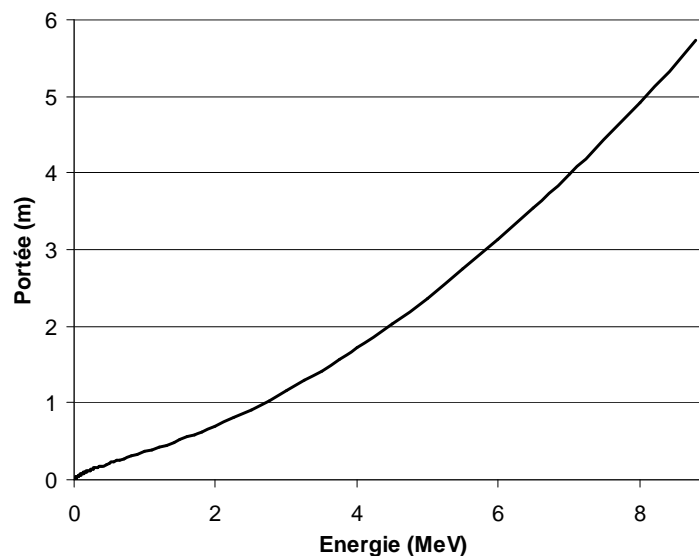


Figure 7.5 : Portée des particules alpha en fonction de leur énergie, pour T = 200 K et P = 7 mbar de CO<sub>2</sub>, calculée à l'aide de SRIM 2003.

En présence d'un collimateur de type tronconique, et sans prendre en compte l'effet dit de pénombre, le rendement de détection s'écrit :

$$\Phi = \frac{\eta_{\text{int}} \cdot S \cdot R}{\pi} \int_0^{\varphi_m} \cos(\varphi) \cdot \left[ \frac{\theta_m(\varphi)}{2} + \frac{\sin(2\theta_m(\varphi))}{4} \right] \cdot d\varphi \quad (7.5)$$

où  $\varphi_m$  est le demi-angle d'ouverture du collimateur. L'angle  $\theta_m(\varphi)$  est donné par la relation :

$$\theta_m(\varphi) = \arccos\left(\frac{\cos(\varphi_m)}{\cos(\varphi)}\right) \quad (7.6)$$

La figure 7.6 donne le rapport entre rendement de détection avec collimateur et rendement de détection sans collimateur, en fonction du demi-angle d'ouverture du collimateur.

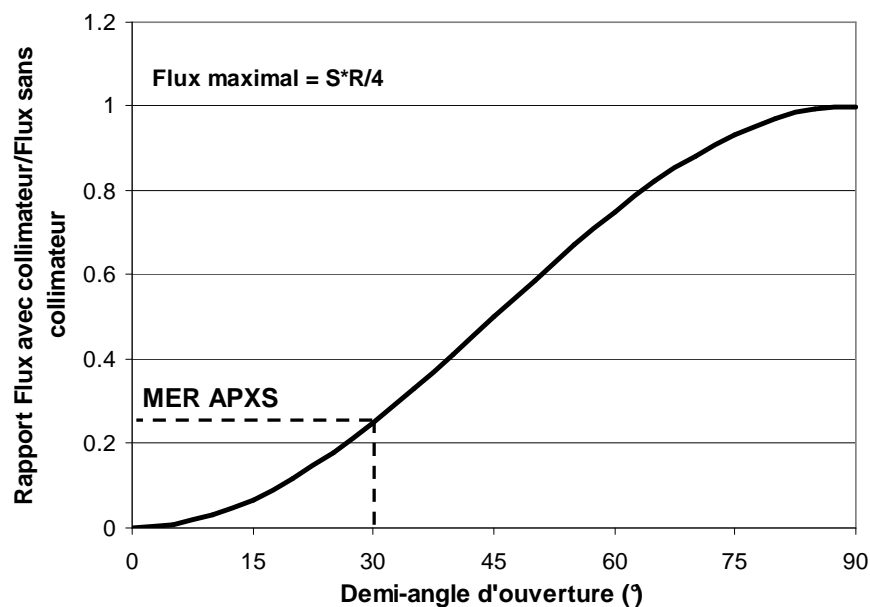


Figure 7.6 : Effet de l'ajout d'un collimateur tronconique sur le rendement de détection : rapport flux avec collimateur/flux sans collimateur (le flux sans collimateur étant donné par l'expression (7.4)) en fonction du demi-angle d'ouverture du collimateur. Le rendement de détection de l'APXS est donné à titre indicatif.

Il est intéressant de noter qu'en eux-mêmes, les détecteurs alpha de l'APXS des robots *Spirit* et *Opportunity* pourraient faire office de détecteur radon s'ils étaient pointés vers l'atmosphère (voir chapitre 6). Néanmoins, on voit sur la figure 7.6 que leur angle d'ouverture est assez réduit (environ 30°), ce qui dégrade leur performance vis-à-vis d'une telle mesure. Il apparaît donc important d'ouvrir le champ de vision au maximum, d'autant plus que la présence d'un collimateur n'a pas nécessairement un effet positif sur la réduction du bruit cosmique. La présence d'un collimateur masquant le sol pour les détecteurs atmosphériques vient plutôt de la nécessité d'isoler le signal atmosphérique du signal "déposé".

### 7.2.2.1.2. Rendement géométrique pour une source alpha surfacique.

Le rendement géométrique d'un détecteur dans le cas d'une source alpha surfacique a été déterminé de manière analytique pour une configuration simple, à savoir pour un détecteur parallèle à la surface de dépôt. A nouveau, pour une configuration plus réaliste, par exemple inclinée par rapport à l'horizontale, le recours à une simulation numérique serait nécessaire. La probabilité pour que la particule alpha émise par un atome déposé sur la surface cible  $\Sigma$  soit détectée s'écrit de nouveau :

$$f(P) = \eta_{\text{int}} \frac{\Omega(P)}{4\pi} \quad (7.7)$$

Pour une géométrie cible/détecteur circulaires, centrés autour du même axe,  $\Omega(P)$  est donné par la relation :

$$\Omega(\rho) = h \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^b \frac{r \cdot dr \cdot d\varphi}{(\rho^2 + h^2 + r^2 - 2 \cdot \rho \cdot r \cdot \cos(\varphi))^{3/2}} \quad (7.8)$$

où  $b$  est le rayon du détecteur et  $h$  la distance détecteur-cible. Le flux de particules alpha détectées s'écrit donc, pour une source homogène d'activité surfacique  $A_s$  :

$$\Phi = \int_{P \in \Sigma} f(P) \cdot dA_s(P) = \eta_{\text{int}} \cdot \int_{P \in \Sigma} \frac{\Omega(\rho)}{4\pi} \cdot A_s(P) \cdot \rho \cdot d\rho \cdot d\theta = \eta_{\text{int}} \cdot \frac{A_s}{2} \cdot \int_0^R \Omega(\rho) \cdot \rho \cdot d\rho \quad (7.9)$$

où  $R$  est le rayon de la cible, qui dépend de l'angle d'ouverture du collimateur (figure 7.7). Le flux  $\Phi$  peut être obtenu par intégration numérique. Une simulation du rendement de l'APXS d'*Opportunity* à l'aide du code MCNPX est en accord avec les résultats analytiques avec une erreur relative de moins de 4%.

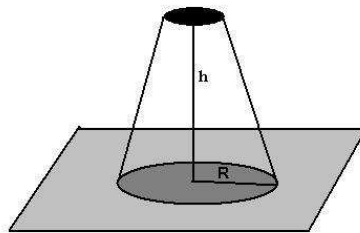


Figure 7.7 : Géométrie détecteur - surface cible retenue pour l'approche analytique.  $R$  est ici le rayon de la source surfacique (et non pas la portée des particules alpha). Le cône représente l'effet du collimateur (l'effet de pénombre n'étant pas pris en compte). L'atmosphère joue elle-même un rôle de collimateur dont l'angle d'ouverture dépend de la hauteur  $h$ , de l'énergie des particules et de la densité du gaz.

La figure 7.8 montre l'influence de l'angle d'ouverture du collimateur (sans prendre en compte l'effet de pénombre) sur le rendement de détection géométrique. Les calculs montrent que pour un angle d'ouverture donné, le rendement est indépendant de la hauteur  $h$  (la réduction de l'angle solide  $\Omega(P)$  étant compensé par l'augmentation de la surface au sol, lorsque  $h$  augmente). Ceci suppose que les particules alpha ont une portée infinie. Dans les faits, pour une hauteur  $h$  donnée, même sans collimateur, il existe un angle maximal par rapport à l'axe du détecteur au-delà duquel les particules alpha émises depuis la surface n'ont pas assez d'énergie pour atteindre le détecteur. Ainsi, pour les conditions précédentes (7 mbar, 200K) et pour l'isotope  $^{210}\text{Po}$ , le demi-angle maximal est de  $67^\circ$  pour une hauteur  $h = 1$  m et de  $79^\circ$  pour  $h = 50$  cm. Augmenter la hauteur du détecteur réduit donc légèrement son rendement de détection. De plus, cela décale le spectre vers des énergies plus basses, là où le bruit est plus élevé. Cependant, augmenter la hauteur permet de s'affranchir de certaines inhomogénéités de la cible visée, la surface de celle-ci étant plus grande.

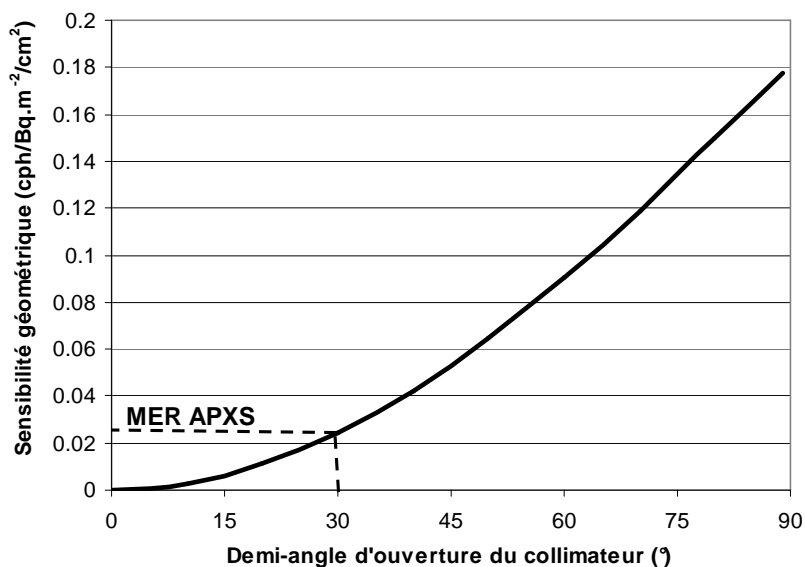


Figure 7.8 : Rendement géométrique de détection pour une source surfacique, en fonction de l'ouverture du collimateur, exprimé en cph par Bq.m<sup>2</sup> d'activité et par cm<sup>2</sup> de détecteur. La valeur est indépendante de la hauteur  $h$ , tant que la surface est homogène. Cette figure peut aussi être utilisée pour étudier l'influence de la hauteur, de la densité du gaz et de l'énergie initiale des particules alpha sur le rendement de détection. Pour une hauteur, une énergie et une densité de gaz données, il suffit de calculer la portée de la particule alpha et le demi-angle de collimation "atmosphérique" ( $=\arccos(h/R_{\max})$ ), et de lire sur la figure la valeur du rendement correspondante. La valeur caractéristique des APXS MER (ramenée à 1 cm<sup>2</sup>) est également représentée.

Pour une hauteur  $h = 1$  m et une densité caractéristique de CO<sub>2</sub> de  $16 \times 10^{-6}$  g.cm<sup>-3</sup>, on trouve pour le polonium-214 (la principale source surfacique) un demi-angle d'ouverture de  $79^\circ$  et un rendement de détection de  $0,15$  cph/Bq.m<sup>-2</sup>/cm<sup>2</sup>, soit pour  $N$  détecteurs de surface  $S = 600$  mm<sup>2</sup> :

$$\Phi(^{214}\text{Po}) = 0,9 \times N \text{ cph/Bq.m}^{-2}$$

On voit sur la figure 7.8 que la configuration de l'APXS des rovers MER n'était pas optimale pour la détection des descendants du radon. Cependant, les résultats obtenus à partir de l'analyse des spectres alpha de l'APXS d'*Opportunity* permettent de dire qu'avec un angle d'ouverture suffisamment élevé (au moins supérieur à celui de l'APXS), des activités de  $^{210}\text{Po}$  de l'ordre de  $10^{-4} \text{ Bq.cm}^{-2}$  pourraient être mesurées au bout de quelques centaines d'heures d'intégration.

#### 7.2.2.2. Approche numérique

##### 7.2.2.2.1. Comparaison approche analytique/approche numérique et validation des simulations MCNPX par comparaison avec des données expérimentales.

L'approche analytique assez simple développée plus haut, purement géométrique, a été validée en comparant ses résultats aux résultats de trois codes de transport basés sur des méthodes Monte-Carlo, pour une configuration hémisphérique :

- le code MERCURE (CEA), code de transport photonique, pour la partie purement géométrique (l'énergie des photons peut être fixée de telle sorte qu'il n'y ait aucune atténuation) : erreur relative de  $\approx 1\%$  sur le flux total de particules alpha ;
- le code Parcours Alpha (Albedo Technologies), qui prend en compte le pouvoir d'arrêt du  $\text{CO}_2$  : erreur relative de  $\approx 8\%$  sur le flux total de particules alpha ; ce code a l'avantage de pouvoir être utilisé facilement et rapidement pour étudier l'effet de la forme et de l'angle du collimateur ;
- le code MCNPX 2.4.0 (LANL), code de transport Monte Carlo multi-particules, qui prend en compte non seulement le pouvoir d'arrêt du  $\text{CO}_2$ , mais aussi les effets de dispersion (*straggling*) et de diffusion (*scattering*) : erreur relative de  $\approx 6\%$  sur le flux total de particules alphas.

L'écart obtenu avec MCNPX peut probablement s'expliquer par un pouvoir d'arrêt du  $\text{CO}_2$  (qui est fonction de l'énergie) sensiblement différent de celui utilisé pour fixer la portée des particules alpha dans l'approche analytique (fournie par SRIM 2003), également par le fait que celle-ci est fixée à sa valeur moyenne  $R_{\text{max}}$  alors qu'il s'agit en réalité d'une moyenne statistique (ce que MCNPX simule), et enfin par la prise en compte des phénomènes physiques de transport. Les écarts sont de toute manière du même ordre de grandeur que les erreurs intrinsèques de ces codes.

Pour la configuration source surfacique à une distance  $h = 1 \text{ m}$ , l'écart entre la simulation MCNPX et le calcul analytique est  $\sim 1\%$ .

Enfin, une comparaison calcul analytique/simulation numérique/mesure expérimentale a été réalisée à partir d'une configuration plus complexe, imposée par le dispositif expérimental. Une

activité connue de radon-222 a été injectée dans l'enceinte BACCARA (IRSN/DSU/SERAC), de forme cylindrique (1 m<sup>3</sup>) et remplie de CO<sub>2</sub> à 10 mbar (voir figure 7.9). La mesure de l'activité a été réalisée à l'aide d'un détecteur PIPS de 450 mm<sup>2</sup>. La modélisation du dispositif telle qu'elle a été implémentée dans le code MCNPX 2.4.0 est représentée sur la figure 7.9. Le choix d'une couronne (plutôt que d'un détecteur de même surface que le PIPS) permet de tirer parti de la symétrie cylindrique et d'améliorer la statistique de comptage. Le flux de particules alpha stoppé dans le silicium est ensuite ramené à une surface équivalente à celle du PIPS (450 mm<sup>2</sup>).

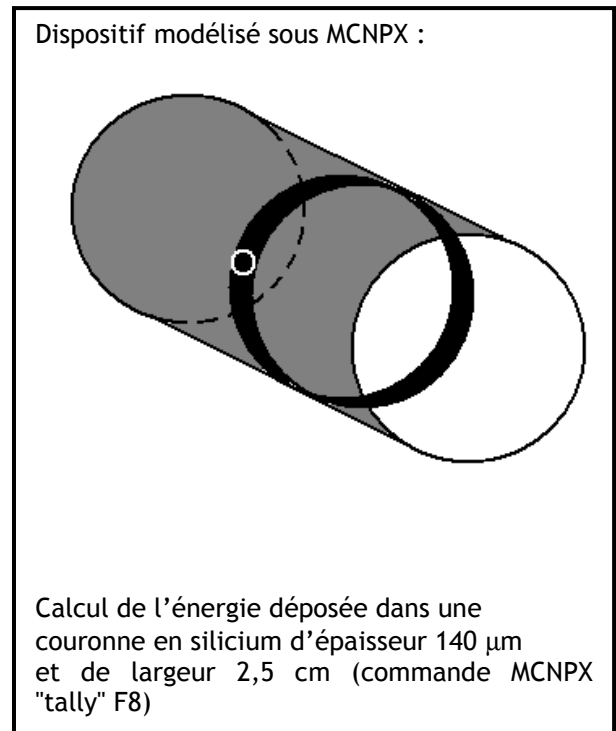
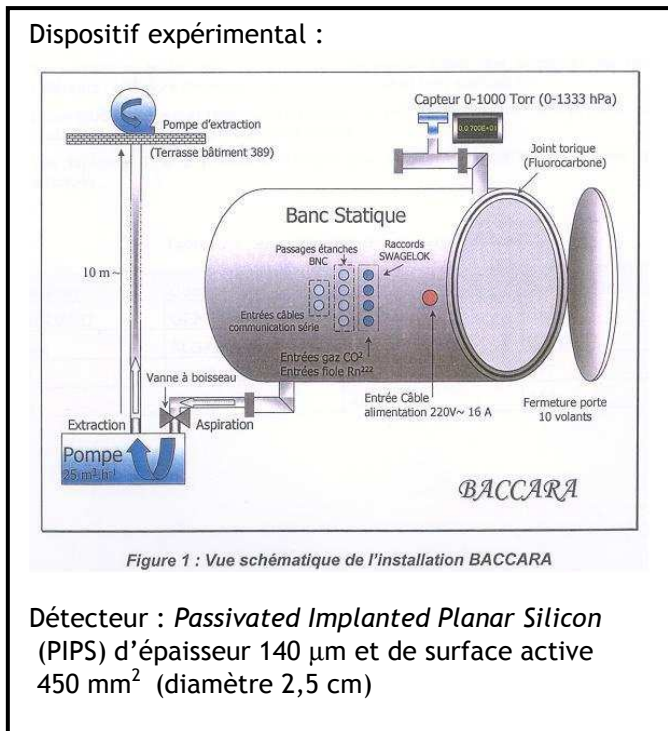


Figure 7.9 : Schéma de l'enceinte BACCARA où ont été réalisés les tests de détecteur et schéma du modèle utilisé dans la simulation MCNPX.

Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 7.10. Le spectre radon expérimental (courbe rose) a été obtenu après suppression de la contribution du <sup>218</sup>Po (courbes bleu clair et violette). Le pic représenté par la courbe violette, qui correspond au <sup>218</sup>Po volumique et au <sup>218</sup>Po déposé sur les parois du cylindre, a été estimé à partir du pic de <sup>214</sup>Po correspondant (non représenté), en supposant les deux isotopes en équilibre. Le spectre obtenu par simulation numérique (spectre de droite) a été corrigé pour prendre en compte la décroissance de l'activité du radon pendant la durée de l'expérience. En intégrant la totalité du spectre, on obtient le rendement total de détection.

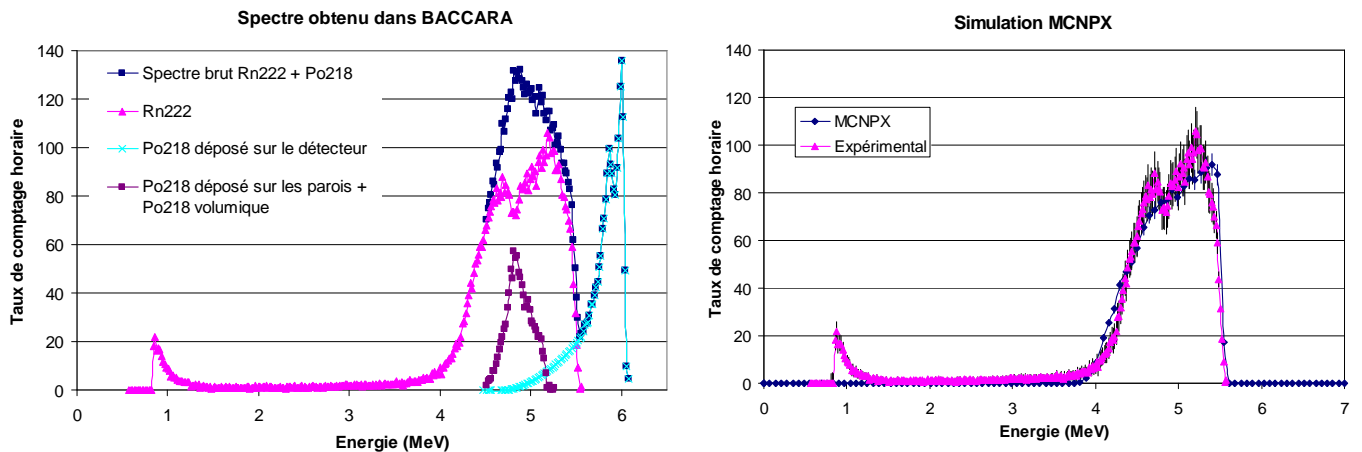


Figure 7.10 : A gauche : spectres expérimentaux, avec dépôt de  $^{218}\text{Po}$  et spectre radon corrigé. A droite : comparaison avec spectre radon obtenu par simulation MCNPX (les barres d'erreur expérimentales n'incluent pas l'incertitude liée à la soustraction du spectre  $^{218}\text{Po}$  du spectre total, qui est d'ailleurs la principale source d'incertitude). Pression  $\text{CO}_2 = 10 \text{ mbar}$ , température =  $20^\circ \text{C}$ .

Des calculs analytiques prenant en compte la configuration cylindrique, non détaillés ici, ont également permis d'estimer ce rendement total. Les résultats révèlent une très grande cohérence entre les trois approches, ayant comme écarts relatifs :  $\varepsilon_{\text{analytique}/\text{exp}} = 5 \%$  et  $\varepsilon_{\text{analytique}/\text{MCNPX}} = 2 \%$ . Ceci permet de valider à la fois l'approche analytique, lorsque celle-ci est possible, et la simulation numérique, utilisée lorsque la géométrie est plus complexe, ou bien lorsque l'on veut intégrer l'effet de pénombre non pris en compte dans l'approche analytique, si collimateur il y a.

#### 7.2.2.2.2. Détermination du rendement de détection de l'instrument à l'aide de MCNPX

Outre la possibilité d'étudier des géométries complexes, l'utilisation de MCNPX a aussi l'avantage de fournir directement la dépendance en énergie de la réponse de l'instrument, alors que l'approche analytique se limite à une valeur intégrée du flux de particules alpha au niveau des détecteurs.

La géométrie de l'instrument NITON et des source prises en compte dans la simulation MCNPX est représentée sur la figure 7.11.



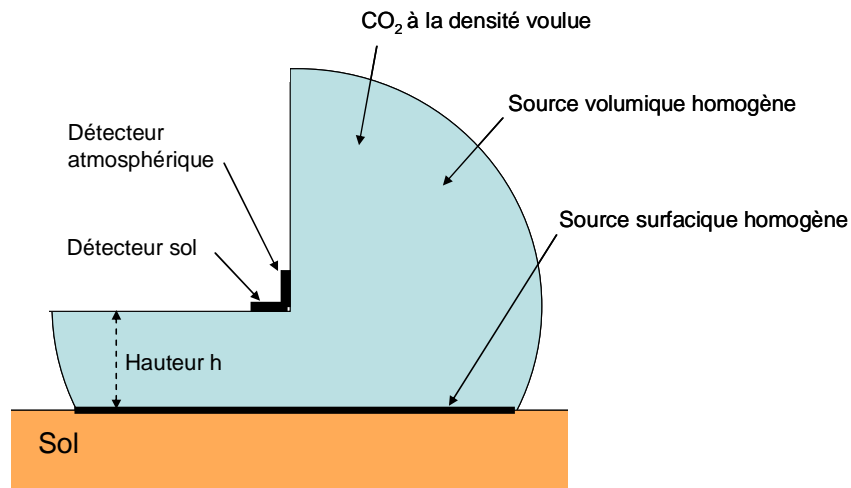


Figure 7.11 : Représentation des détecteurs et des sources modélisés sous MCNPX

La source volumique, supposée homogène, est représentée par une sphère remplie de  $\text{CO}_2$  à la densité souhaitée. Le rayon de la sphère est fixé à la valeur  $R_{\text{max}}$  déterminée par SRIM 2003. Les particules alpha sont émises de manière aléatoire dans ce volume et suivies individuellement jusqu'à ce que leur énergie devienne inférieure à un certain seuil (fixé à 500 keV). Si elles atteignent l'un des deux détecteurs, elles y déposent ce qu'il leur reste d'énergie. Leur énergie initiale dépend de l'isotope considéré.

La source surfacique, également supposée homogène, est représentée par un disque interceptant la sphère. Les deux types de simulation (volumique ou surfacique) sont étudiés séparément, de manière à isoler la contribution de chaque type de source dans le spectre global. Chaque simulation doit être reproduite pour les quatre radioéléments étudiés (le volume de la sphère étant différent pour chaque énergie de la particule alpha émise).

La surface des détecteurs est arbitraire, puisque les résultats peuvent ensuite être normalisés par  $\text{cm}^2$  de surface. Elle doit être suffisamment grande pour obtenir une statistique convenable au bout d'un temps de simulation raisonnable, mais suffisamment petite par rapport à  $h$  ou  $R_{\text{max}}$  pour ne pas perturber la symétrie du dispositif. Connaissant le volume de la source volumique, ou l'aire de la source surfacique, le flux (par canal d'énergie) peut être normalisé en  $\text{cph/Bq.m}^{-3}$  ou en  $\text{cph/Bq.m}^{-2}$ .

Nous présentons sur les figures 7.12 et 7.13 quelques exemples de résultats de simulation pour une source volumique de radon (en fonction de la densité) et pour un dépôt de  $^{214}\text{Po}$  (pour une densité donnée). MCNPX étant une méthode Monte Carlo, les résultats sont par nature discrets. Les courbes représentées sur les figures 7.12 et 7.13 sont obtenues par un ajustement des résultats de MCNPX avec des fonctions polynômiales.

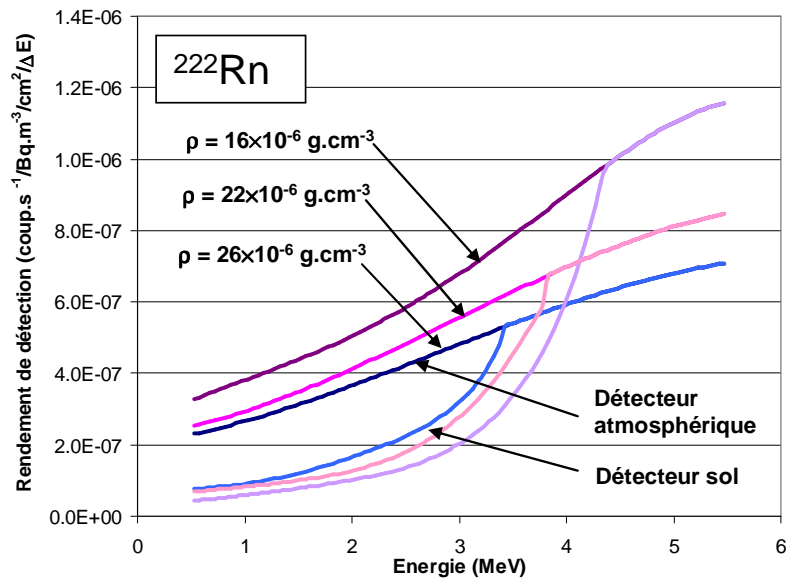


Figure 7.12 : Rendement de détection (ou fonction de densité de probabilité de détection) du détecteur atmosphérique et du détecteur sol vis-à-vis du radon-222, en fonction de la densité  $\rho$  du gaz ( $\text{CO}_2$ ), et pour une hauteur  $h = 1$  m. Le rendement est exprimé en coup/seconde par  $\text{Bq.m}^3$  d'activité, par  $\text{cm}^2$  de surface de détection et par largeur de canal (avec  $\Delta E = 50$  keV). En partant de l'énergie initiale de la particule alpha ( $E_{\text{max}} = 5,5$  MeV), les courbes pour les deux catégories de détecteurs sont tout d'abord identiques, puis se séparent en-deçà de l'énergie  $E = E_{\text{max}} - \Delta E$ , où  $\Delta E$  correspond ici à la perte d'énergie dans une épaisseur  $h$  de gaz à la densité considérée. Ceci traduit simplement le fait que les deux détecteurs observent une même demi-sphère de rayon  $h$ , puis diffèrent l'un de l'autre à cause de la présence du sol qui réduit le rendement de détection du détecteur sol. Le changement de courbure sur les spectres atmosphériques est dû à la présence du sol qui restreint le champ de vision.

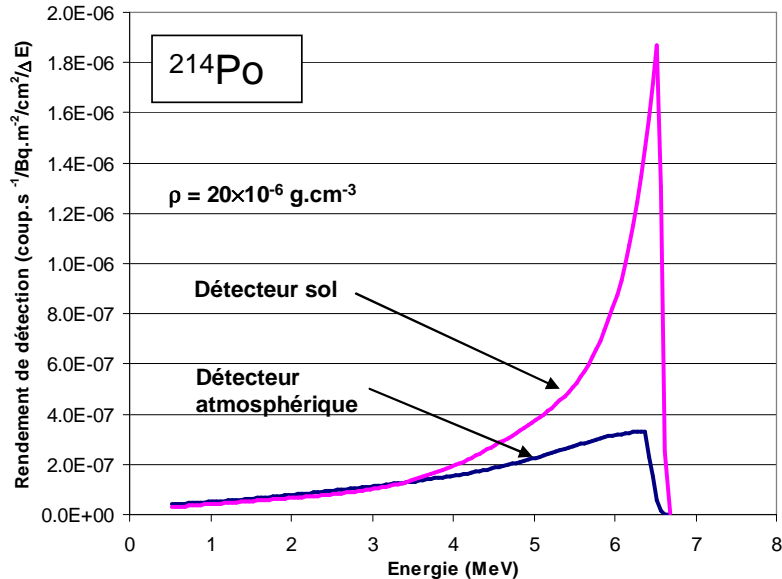


Figure 7.13 : Rendement de détection du détecteur sol et du détecteur atmosphérique vis-à-vis d'une source surfacique de  $^{214}\text{Po}$  ( $E_{\text{max}} = 7,7$  MeV), pour une hauteur  $h = 1$  m. L'unité est identique, à la différence près qu'elle est exprimée par  $\text{Bq.m}^2$  d'activité. La largeur de canal est toujours  $\Delta E = 50$  keV. La signature spectrale vis-à-vis des dépôts est plus "nette" que la signature spectrale d'une source volumique. Les descendants du radon déposés sur la surface sont donc plus facilement mesurables que le radon ou que ces mêmes isotopes en suspension dans l'atmosphère. Un collimateur est nécessaire pour supprimer la signature du  $^{214}\text{Po}$  (déposé) vu par le détecteur atmosphérique (courbe bleue), de façon à dissocier complètement la contribution du  $^{214}\text{Po}$  déposé et du  $^{214}\text{Po}$  en suspension. L'ajout d'un tel collimateur aura pour effet de réduire le rendement de détection "volumique" représenté sur la figure 7.12. La limite supérieure du pic dépend de la densité du gaz et de la hauteur des détecteurs.

### 7.2.3. Bruit de fond

Les valeurs déterminées au paragraphe précédent n'ont de sens que si elles sont comparées à l'amplitude du bruit mesuré par l'instrument. Dans cette partie, nous faisons l'inventaire des sources possibles de bruit et estimons l'amplitude du bruit de fond à partir de l'analyse des spectres alpha de l'APXS d'*Opportunity*.

#### 7.2.3.1. Les sources possibles de bruit

##### 7.2.3.1.1. Bruit propre

Les détecteurs PIPS Canberra choisis ont un bruit "intrinsèque" d'environ 0,05 c.p.h./cm<sup>2</sup> sur la plage de 3 à 8 MeV, donc pour une surface de détection de 600 mm<sup>2</sup> et un nombre N de détecteurs, on peut estimer le niveau de bruit sur cette plage à :

$$B = 0,06 \times N \text{ c.p.h./MeV}$$

Même pour une activité volumique de radon de seulement 0,1 Bq.m<sup>-3</sup>, ce bruit est inférieur au signal [<sup>222</sup>Rn+<sup>218</sup>Po] d'un facteur ~5. Notons que l'intégration du bruit de fond de l'APXS obtenu en laboratoire (en l'absence de cible), sur Terre, donne un bruit de fond d'environ 10 cph (coups/heure) sur une plage d'énergie semblable (Ralf Gellert, communication personnelle), pour une surface de détecteur de 5,46 cm<sup>2</sup>, soit un facteur 36 au-dessus du bruit intrinsèque donné ci-dessus. La cause de cet écart est inconnue, mais la rétrodiffusion des alphas sur les parois de la cavité de l'APXS (malgré la présence d'un film de collimation), ou la présence des sources de curium-244 à proximité des détecteurs, sont des explications possibles. Des impuretés radioactives (descendants de l'uranium ou du thorium) contenues dans les matériaux entourant le détecteur peuvent également être source de bruit (il faudra d'ailleurs veiller à choisir pour NITON des matériaux présentant des niveaux d'activité les plus faibles possibles). Entre 4,5 MeV et 6,2 MeV, c'est-à-dire à des énergies où le signal rétrodiffusé est absent, le bruit de fond de l'APXS en laboratoire est de 2,2 cph, ce qui est toujours bien au-dessus de la valeur spécifiée par le constructeur. Pour comparaison, sur la plage de 4,5 à 6,2 MeV, le bruit de fond mesuré *in situ* (sur Mars) est de 12 cph, et n'a pas augmenté au cours des 175 premiers sols qui ont pu être analysés. Le bruit de fond *in situ* provient donc pour l'essentiel de l'environnement radiatif régnant à la surface de Mars. L'utilisation du bruit de fond mesuré par l'APXS comme bruit de fond de référence conduit peut-être à une surestimation de l'ordre de ~2/10 du bruit de fond "réel" (purement radiatif).

Les basses températures atteintes la nuit permettent de réduire le bruit thermique. Le jour, l'élévation de température entraîne une augmentation de ce bruit par rapport à sa valeur nocturne.

### 7.2.3.1.2. Bruit "extrinsèque" : environnement radiatif à la surface de Mars

La radioactivité alpha naturelle provenant des roches (émetteurs alpha de la chaîne de l'uranium-238 et du thorium-232 supportés) constitue l'une des sources de bruit, mais seuls les détecteurs tournés vers sol seront affectés par ce signal parasite. De plus, cette source est "épaisse" (plusieurs dizaines de microns), de sorte que le signal est "dilué" sur toute la gamme d'énergie entre 0 et ~9 MeV. En se référant aux teneurs en thorium mesurées par le spectromètre gamma de *Mars Odyssey*, on peut estimer l'activité alpha provenant de l'uranium-238, du thorium-232 et de leurs descendants, supposés en équilibre séculaire. Pour une teneur en thorium de 0,62 ppm, un rapport thorium/uranium de 3,8, une densité des roches de  $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ , on trouve que l'activité combinée de l'uranium, du thorium et de leurs 12 descendants qui émettent en alpha (avec une énergie moyenne de 5,6 MeV, correspondant à une portée de  $22 \mu\text{m}$ ), s'élève à environ  $1,9 \text{ Bq.m}^{-2}$ , ce qui, à l'aide des figures 7.5 et 7.8, peut être converti en un taux de comptage d'environ  $2,3 \text{ cph/cm}^2$  de détecteur. Au-delà de 4,5 MeV, c'est-à-dire sur la plage pour laquelle la mesure du radon et de ses descendants est la plus sensible, la contribution de cette radioactivité est négligeable par rapport au niveau de bruit de fond ambiant. En effet, on n'observe pas de différence statistique significative entre le niveau de bruit mesuré par l'APXS lorsqu'il est posé sur les roches et lorsqu'il pointe vers l'atmosphère (le bruit de fond est même légèrement plus élevé dans ce dernier cas). Notons cependant que cette source de bruit ne peut pas être rejetée par le système d'anticoïncidence (destiné à éliminer les protons). Elle n'est pas négligeable en amplitude par rapport à l'activité de  $^{214}\text{Po}$  déposé (voir figure 7.22), mais est spectralement beaucoup plus "diluée".

La source principale de bruit provient sûrement des particules chargées – essentiellement  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^{2+}$  – de type GCR (Galactic Cosmic Rays) et SEP (Solar Energetic Particles) qui parviennent à traverser l'atmosphère martienne peu dense. Ces particules s'accompagnent de tout un cortège de particules secondaires qui résultent de leur interaction avec les constituants de l'atmosphère et de la surface. Vu son épaisseur (quelques dizaines de microns), le détecteur au silicium est peu sensible, voire insensible, à la plupart de celles-ci (pions, muons, électrons secondaires, rayons gamma, rayons X). Un simple seuil en énergie en sortie d'amplificateur permet d'éliminer tout le bruit basse énergie et d'éviter la saturation du convertisseur Analogue/Digital (temps mort).

Les seules particules qui peuvent déposer quelques MeV par ionisation dans le détecteur, et donc affecter la plage d'énergie qui nous intéresse, sont les protons et les particules alpha primaires (on peut négliger les particules chargées plus lourdes). Les particules alpha primaires peuvent également produire des particules alpha secondaires (par résonance nucléaire ou par rétrodiffusion Rutherford) ou bien même des protons secondaires, avec des énergies caractéristiques des atomes constitutifs de l'atmosphère ou de la surface avec lesquels elles interagissent. C'est sur ces interactions que sont basées les méthodes de mesure des spectromètres alphas (APXS *Pathfinder*, APXS MER) et spectromètres protons (APXS *Pathfinder*). Néanmoins, le flux de ces particules secondaires est très inférieur au flux de particules alphas incident. On peut donc les négliger.

Concernant les particules chargées du vent solaire, en l'absence de SPE (Solar Particles Event), celles-ci ne sont pas suffisamment accélérées dans le milieu interplanétaire. Elles sont donc à basse énergie et peuvent facilement être rejetées. En revanche, au cours d'un SPE, notamment d'un Gradual Proton Event, le flux de protons atteignant la surface est si élevé (environ 0,1 proton/cm<sup>2</sup>.s.MeV) que même avec un système de réjection, le bruit risque d'être trop élevé pour les détecteurs atmosphériques. Lorsque ce genre d'événement se produit (détectable par l'unité d'anticoïncidence), les mesures obtenues de jour par les détecteurs atmosphériques devront donc peut-être être écartées.

Il est bien sûr possible d'estimer par des codes de transport le flux incident de protons et de particules alpha primaires à la surface de Mars connaissant le profil incident au sommet de l'atmosphère. Le *Langley Research Center* (NASA) met par exemple à disposition du public sur le site du SIREST (*Space Ionizing Radiation Environments and Shielding Tools*) un module « *Environment MARS* » destiné à de telles études (mais il est actuellement en maintenance et indisponible). Nous préférons cependant nous baser sur une mesure *in situ* du bruit de fond vu par un détecteur alpha similaire à celui que nous envisageons d'utiliser (détecteur PIPS), à savoir l'APXS des MER, même si l'influence des matériaux entourant le détecteur (par leur interaction avec l'environnement radiatif) n'est pas appréhendable et serait peut-être différent sur une autre plate-forme.

Un autre point qu'il faudra approfondir par la suite est l'importance des collisions entre les neutrons secondaires, ou les protons, et les noyaux du silicium des détecteurs ou des matériaux constituant leur support, qui peuvent donner lieu à des réactions nucléaires de transmutation – réactions de type (p,α), (n,p) ou (n,α) telles que <sup>28</sup>Si(n,α)<sup>25</sup>Mg ou <sup>27</sup>Al(n,α)<sup>24</sup>Na – aboutissant à l'émission de particules chargées ionisantes (particules alpha ou protons) qui peuvent contribuer au bruit radiatif (les atomes de recul étant, eux, essentiellement freinés par collisions nucléaires).

#### 7.2.3.2. Estimation du niveau de bruit de fond

Comme on peut le voir sur la figure 6.1.a., l'APXS des MER contient en réalité deux séries de détecteurs : la première série (voie 1), exposée à la cible, est utilisée pour mesurer le spectre rétrodiffusé; la seconde (voie 2) est placée en arrière de la voie 1, et est destinée à l'origine à la mesure du bruit de fond ambiant. Malheureusement, les spectres de la voie 2 ne possèdent aucun pic qui permette d'en vérifier la calibration. Or, on remarque que celle-ci varie fortement, ce qui peut se voir au décalage du dernier canal au cours du temps. Nous avons donc préféré estimer le bruit de fond à partir de la voie 1 de l'APXS d'*Opportunity* – malgré la présence du signal rétrodiffusé couvrant la plus grande partie du spectre – car nous en avons déterminé la calibration. Nous avons suivi la procédure suivante :

- bien que ne connaissant pas la calibration de la voie 2, nous avons pu déterminer à partir de ces spectres qu'une loi en puissance décrivait bien la dépendance en énergie du bruit de fond. Nous avons donc retenu ce type de loi pour ajuster le bruit de fond de la voie 1 ;

- en comparant les spectres APXS obtenus en laboratoire (avec roche et sans roche), que Ralf Gellert – *co-Investigator* de l'instrument – nous a fournis, nous avons pu déterminer que le signal rétrodiffusé ne s'étend pas au-delà d'environ 4,5 MeV (canal 175). Ceci est confirmé par la comparaison entre spectres atmosphériques et spectres avec roche obtenus *in situ* : les deux catégories de spectres diffèrent en deçà de 4,5 MeV. Par conséquent, entre 4,5 MeV et 6,2 MeV, les spectres sont essentiellement affectés par le bruit de fond ambiant (environnement radiatif) ;
- Pour agrandir cette plage d'énergie, nous avons utilisé les spectres atmosphériques entre 3,8 MeV (où commence à se faire sentir la présence d'argon dans le spectre rétrodiffusé) et 4,5 MeV ;
- Nous avons extrapolé le bruit à plus basse énergie en ajustant le signal obtenu précédemment (entre 3,8 MeV et 6,2 MeV) à l'aide d'une fonction puissance : nous voyons sur la figure 7.14 que celle-ci recoupe parfaitement le bruit à basse énergie, à gauche du pic de carbone ;
- Nous avons vérifié à l'aide de quelques spectres de *Spirit*, que nous avons pu calibrer, que le profil du signal au-delà de 4,5 MeV était bien le même que celui d'*Opportunity* (figure 7.15).

Le bruit  $b(E)$ , qui dépend de l'intervalle d'énergies que l'on intègre, est donc estimé entre  $E$  et  $E_{\max}$  à partir de la relation suivante :

$$b(E(R)) = \int_{E(R)}^{E_{\max}} [\alpha + \beta(E')^\gamma] dE' \quad (7.10)$$

De manière équivalente, il dépend du rayon  $R$  du volume que l'on intègre, vu que  $E$  et  $R$  sont reliés par la courbe de Bragg (figure 7.5).

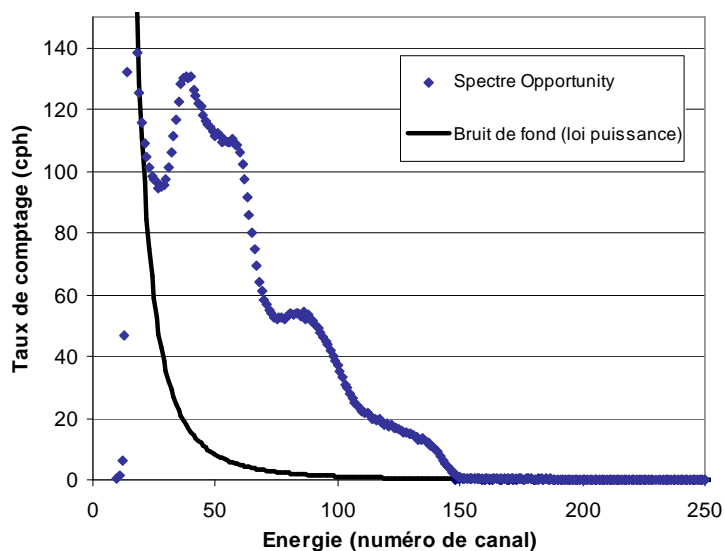


Figure 7.14 : Spectre "typique" obtenu par l'APXS d'Opportunity et extrapolation du bruit de fond (déterminé sur la plage de canaux [148-256]) aux basses énergies à l'aide d'une loi puissance suggérée par l'allure des spectres de la voie 2.

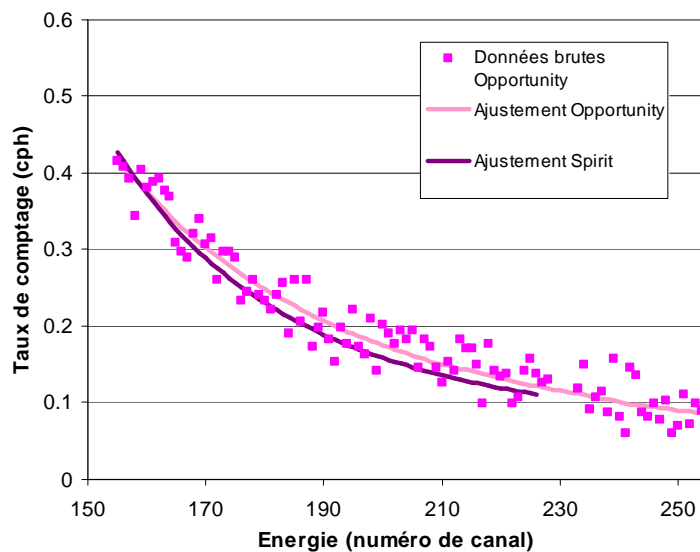


Figure 7.15 : Comparaison entre le signal mesuré par les APXS de *Spirit* et d'*Opportunity* au-delà de 4,5 MeV.

#### 7.2.4. Calcul de la limite de détection

Dans le paragraphe 7.2.2., nous avons vu que le rendement de détection était sensible non seulement à la géométrie du système de détection, mais aussi à la densité du gaz, au radioélément considéré, et au fait que la source soit volumique ou surfacique. De plus, certains de ces paramètres évoluent au cours du temps. Pour calculer la limite de détection de l'instrument, nous préférons donc nous limiter à un cas plus simple, avec une densité constante. D'autre part, nous ne considérons que la limite de détection vis-à-vis d'une source volumique, celle-ci étant plus délicate à mesurer, donc plus critique. Nous détaillons plus loin une méthode qui permettra d'étudier plus finement les performances de l'instrument dans sa configuration finale, en prenant en compte tous les paramètres.

Nous considérons un détecteur ouvert sur un volume hémisphérique de rayon  $R$ , lié à  $E$  par la formule de Bragg, avec une densité de  $\text{CO}_2$  de  $18 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$ . Le rendement de détection est donné par l'équation (7.4), que l'on multiplie par un facteur 2,5 pour prendre en compte le facteur d'équilibre entre le radon, le polonium-218 et le polonium-214 obtenu par la simulation. Plus on élargit l'intervalle d'intégration  $[E, E_{\text{max}} = 5,5 \text{ MeV}]$ , plus le rendement de détection s'améliore, mais plus le bruit intégré augmente, comme on le voit sur la figure 7.14. Or, le bruit augmente aux basses énergies beaucoup plus que ne le fait le rendement de détection  $\eta(E)$ , ce qui fait qu'il existe un rayon optimal  $R_{\text{opt}}$  au-delà duquel il n'est plus "rentable" d'intégrer le signal. En supposant  $N_{S+B} \cdot t_{S+B} = N_B \cdot t_B$ , la limite de détection (exprimée en unité physique) devient :

$$MDA(E) = \frac{1}{\eta(E)} \left[ \frac{k^2}{N \cdot t} + 2k \sqrt{\frac{2 b(E)}{N \cdot t}} \right] \quad (7.11)$$

Cette relation illustre bien la compétition qu'il y a entre augmentation du rendement  $\eta(E)$  et augmentation du bruit  $b(E)$ . Sur la figure 7.16, on a tracé le produit  $N \times t$  nécessaire à détecter une MDA de  $0,5 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$  en fonction du rayon  $R$  du volume capable, et ceci pour un niveau de confiance de 95% ( $k = 1,645$ ). Le rayon optimal  $R_{\text{opt}}$  correspond au minimum de la courbe. Il dépend très peu de la MDA que l'on veut atteindre. On trouve :  $R_{\text{opt}} \approx 1,2 \text{ m}$ . Les calculs suivants ont été réalisés avec  $R = R_{\text{opt}}$ , ce qui revient à dire que le signal n'est intégré que de 3,75 MeV à 5,5 MeV.

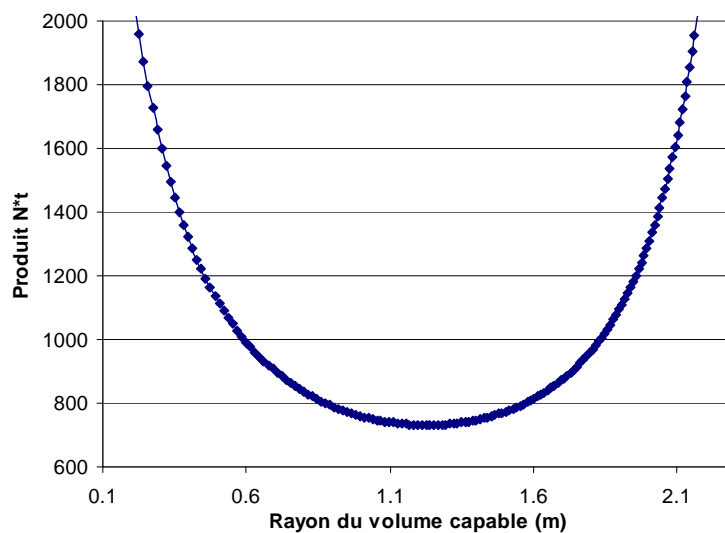


Figure 7.16 : Produit  $N \times t$  nécessaire pour détecter une activité de  $0,5 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$  en fonction de l'intervalle d'énergie intégré (ou du rayon du volume capable), pour un niveau de risque de 5%.

La figure 7.17 montre l'évolution de la MDA (ou limite de détection exprimée en  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ) en fonction du produit  $N \times t$ <sup>11</sup>.

<sup>11</sup> Rappelons que  $N = 1$  correspond à une surface de détection égale à celle de l'APXS des MER, soit  $5,46 \text{ cm}^2$ .



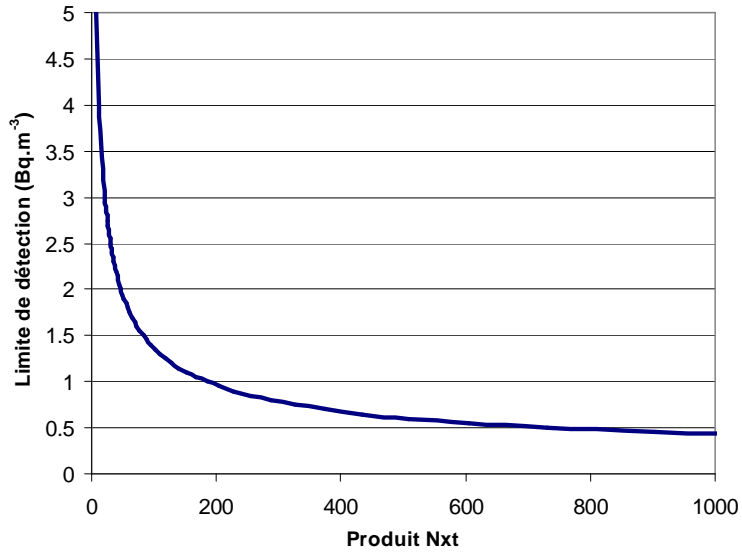


Figure 7.17 : Evolution de la limite de détection (ou MDA) en fonction du produit  $Nxt$  pour  $R = 1,2$  m et  $k = 1,645$ .

L'objectif est de pouvoir effectuer 8 points de mesure pour décrire le cycle diurne comme en météorologie terrestre, c'est-à-dire d'avoir des temps d'intégration de 3,08 heures. Or, on peut aussi envisager accumuler la mesure sur plusieurs jours consécutifs, pour une plage horaire donnée, si les conditions météorologiques sont semblables. La figure 7.18 représente l'évolution de la limite de détection en fonction du produit  $N \times Sol$  ("*Sol*" indiquant le nombre de jours martiens intégrés), pour une plage d'intégration de 3,08 heures.

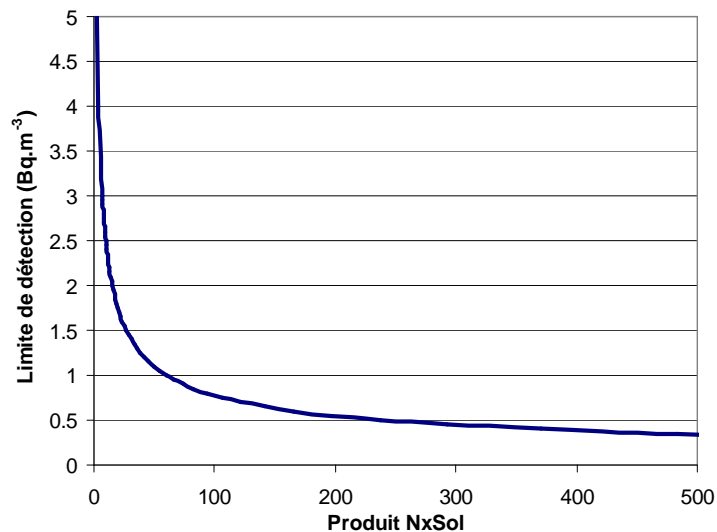


Figure 7.18 : Evolution de la limite de détection (ou MDA) en fonction du produit  $N \times sol$  pour  $R = 1,2$  m et  $k = 1,645$ .

Tableau 7.1 : Produits  $N \times t$  et  $N \times \text{sol}$  (avec  $\Delta t = 3,08\text{h}$ ) nécessaires pour atteindre la limite de détection spécifiée. Avec la configuration de NITON retenue, on a  $N \approx 10$ .

| Activité ( $\text{Bq.m}^{-3}$ ) | $N \times t$ | $N \times \text{sol}$ |
|---------------------------------|--------------|-----------------------|
| 1,4                             | 95           | 31                    |
| 1,2                             | 129          | 42                    |
| 1                               | 185          | 60                    |
| 0,8                             | 287          | 93                    |
| 0,6                             | 509          | 165                   |
| 0,4                             | 1141         | 370                   |
| 0,2                             | 4545         | 1476                  |

Notons que si le bruit de fond est réduit par anticoïncidence, la limite de détection ainsi calculée est améliorée pour deux raisons : d'une part, elle décroît en  $\sqrt{b(E)}$  et, d'autre part, le rayon  $R_{\text{opt}}$  (donc  $\eta(E)$ ) augmente lorsque  $b(E)$  diminue.

### 7.3. Niveau d'activité attendu

L'activité moyenne de radon (moyenne annuelle) obtenue avec le scénario "standard" 2A à la surface de Mars est représentée sur la figure 7.19. Le tableau 7.1 indique qu'une activité moyenne de  $0,4 \text{ Bq.m}^{-3}$ , avec  $N = 10$ , pourra être détectée (au sens de la limite de détection, avec  $\alpha = \beta = 5\%$ ) au bout de 114 heures, soit moins de 5 jours. La troisième colonne du tableau 7.1 indique le nombre de *sols* d'observation nécessaires pour décrire le cycle diurne avec 8 plages de mesure, en supposant que le cycle diurne ne varie guère au cours de cette période.

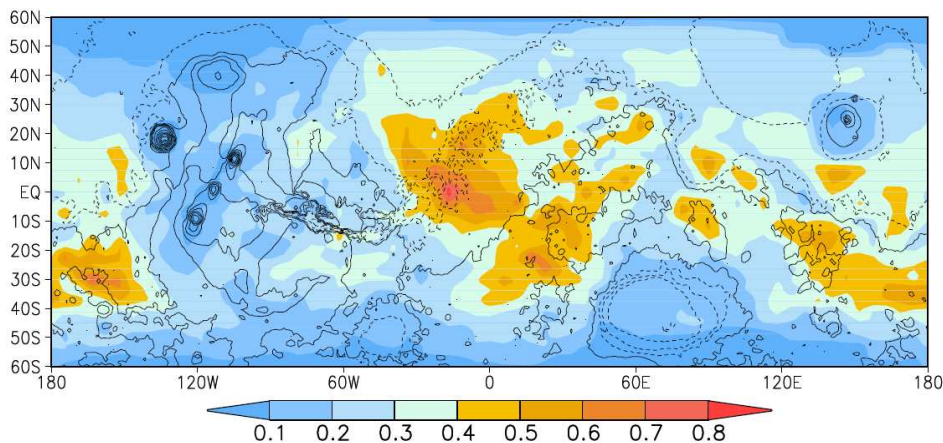


Figure 7.19 : Cartographie de la concentration de radon à  $z = 5$  (moyenne annuelle) en  $\text{Bq.m}^{-3}$ .

Rappelons cependant que les variations diurnes d'activité sont importantes (contraste jour/nuit d'un facteur 3 à 4) : le niveau d'activité est plus facile à détecter de nuit que de jour, malgré un rendement de détection légèrement plus faible (la densité du gaz étant plus grande la nuit). Décrire

tout le cycle diurne dépend donc de la capacité à mesurer le niveau d'activité obtenu en fin d'après-midi. Pour  $N = 10$  et  $t = 3,08h$ , la limite de détection est abaissée à  $0,2 \text{ Bq.m}^{-3}$  au bout de  $\sim 150 \text{ sols}$ , pour  $t = 6,16h$ , au bout de  $\sim 75 \text{ sols}$ , etc. Notons que le rendement de détection utilisé a été calculé pour une densité constante (conditions "nocturnes" de 210 K et 7 mbar).

Dans le chapitre 3, nous avons décrit le modèle d'attachement et de dépôt des descendants du radon. La figure 7.20 montre les résultats du modèle 1D obtenus pour une opacité atmosphérique de 0,1 (atmosphère "claire"), donc avec une fraction libre relativement importante. Nous voyons sur cette figure que le fait que la surface représente un "puits" pour les descendants conduit à un déséquilibre entre les profils de  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  et  $^{214}\text{Po}$  ( $^{218}\text{Po}$  est supposé en équilibre avec  $^{222}\text{Rn}$  dans l'atmosphère pour les raisons évoquées dans le chapitre 3, mais son dépôt est néanmoins calculé) et qu'une activité relativement importante est rabattue sur la surface, ce qui rend la mesure du  $^{214}\text{Po}$  plus facile. Le profil vertical dépend des conditions de turbulence et diffère donc entre le jour et la nuit (sur la figure 7.20, entre 5h et 17h). Alors que l'activité de radon est maximale en fin de nuit, le dépôt de  $^{214}\text{Po}$  est maximal quelque temps après, entre 6h et 9h30, comme l'indique la figure 7.22, où nous avons supposé que l'activité de  $^{214}\text{Po}$  était instantanément en équilibre avec la densité de flux de  $^{214}\text{Pb}$  et de  $^{214}\text{Po}$  (en  $\text{atome.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). En réalité, il faudrait inclure un modèle de croissance de l'activité basé sur les équations de Bateman pour prendre en compte l'effet "retard" de l'activité de surface par rapport au flux. Ceci constituera une amélioration future du modèle. Dans ce dernier cas, les pics d'activité de  $^{222}\text{Rn}$  et de  $^{214}\text{Po}$  seraient plus asynchrones.

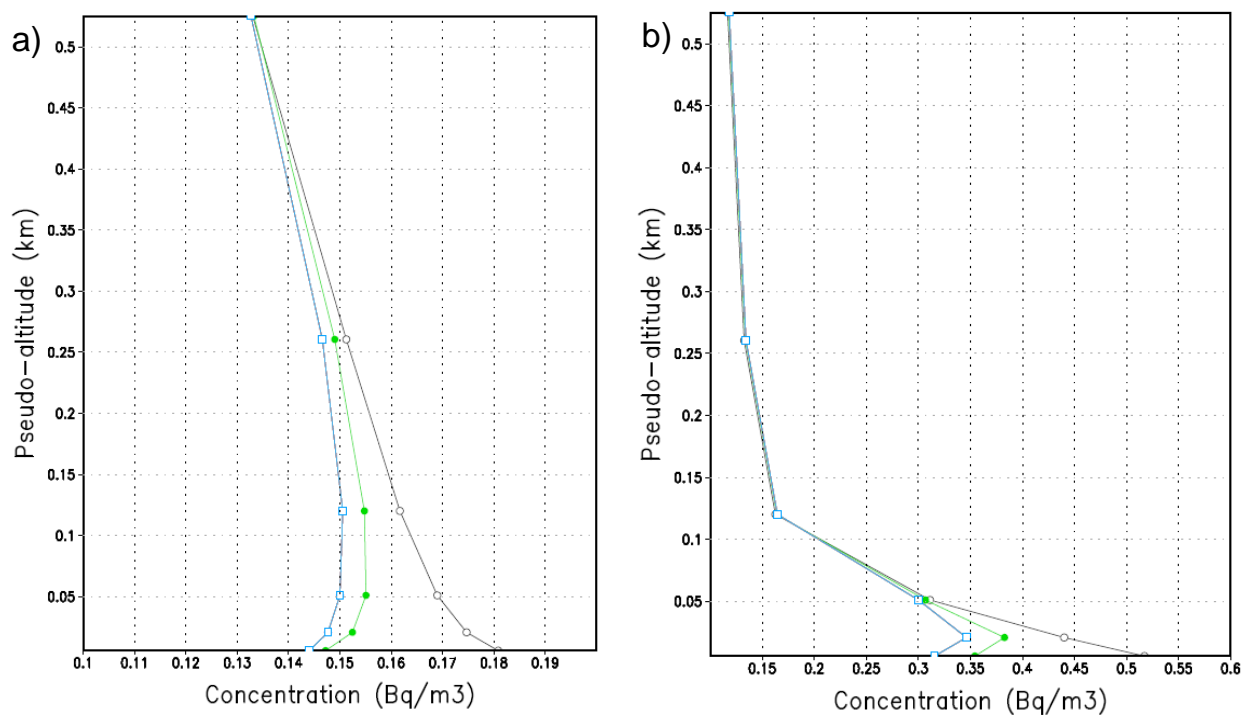


Figure 7.20 : Profil vertical de radon (noir), de plomb-214 (vert) et de polonium-214 (bleu) dans l'atmosphère : a) profil pendant la journée (vers 17h), b) profil nocturne (vers 5h). La différence d'activité entre les profils, intégrée sur la hauteur, correspond à l'activité déposée sur la surface.

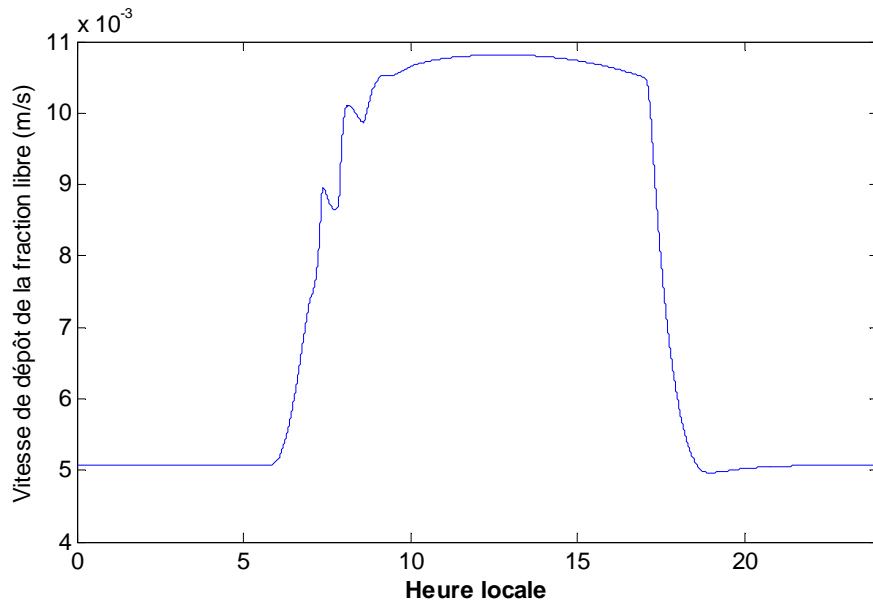


Figure 7.21 : Variations diurnes de la vitesse de dépôt de la fraction libre des descendants du radon (en  $\text{m.s}^{-1}$ ).

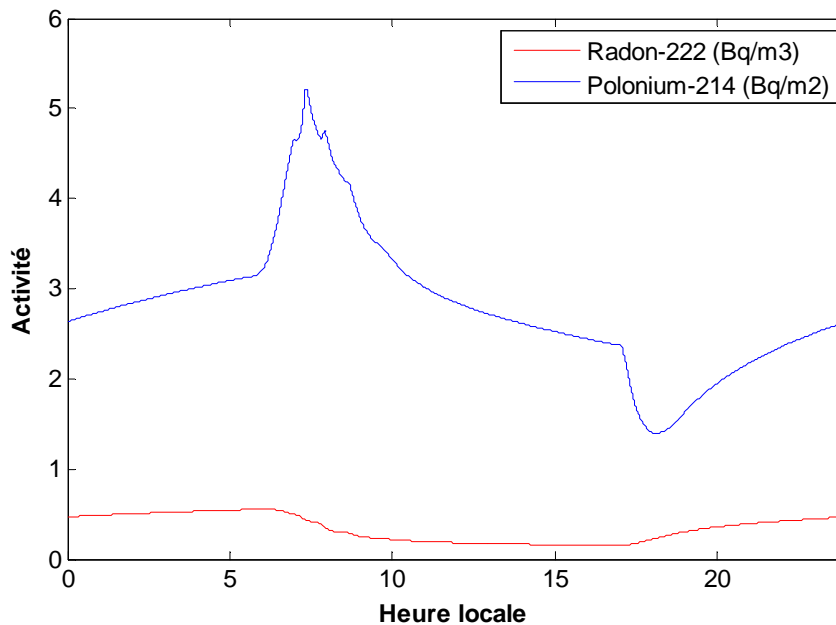


Figure 7.22 : Profil diurne d'activité volumique de radon-222 et d'activité surfacique de polonium-214 (prise égale à la somme des flux de  $^{214}\text{Pb}$  et de  $^{214}\text{Bi}$  divisés par leur demi-vie). Le dépôt (flux vers la surface) est égal au produit de la vitesse de dépôt et de la concentration, ce qui explique qu'il soit maximal en début de matinée : en effet, la concentration de radon dans l'atmosphère proche de la surface est maximale en fin de nuit, mais la vitesse de dépôt est alors faible ; lorsque la turbulence se développe en début de matinée, cette vitesse augmente rapidement (figure 7.21), alors que la concentration proche de la surface est encore importante ; ensuite, la concentration diminue par dilution due à la convection, d'où la diminution du dépôt malgré une vitesse de dépôt toujours importante. En fin d'après-midi, le minimum est atteint lorsque la vitesse de dépôt chute et que la concentration de radon dans l'atmosphère (proche de la surface) est minimale.

## 7.4. Simulation de la réponse de l'instrument

Connaissant à présent le rendement de détection et la densité dont il dépend (qui est calculée par le GCM), le niveau de bruit et l'activité du radon et de ses descendants dans le volume autour de l'instrument et sur la surface, nous pouvons simuler la réponse de l'instrument, c.à.d. simuler les spectres qu'il mesurerait réellement si le taux d'exhalaison obtenu était correct.

Voici comment fonctionne le programme de simulation des spectres.

- La géométrie de l'instrument est celle représentée sur la figure 7.11 (avec  $h = 1\text{ m}$ ), à la différence près que le détecteur atmosphérique ne "voit" pas la surface, contrairement au schéma (il ne mesure que les radioéléments en suspension).
- L'utilisateur prescrit :
  - la surface de détection pour le détecteur sol et le détecteur atmosphérique ;
  - le nombre de plages de mesure par jour (*sol*) ;
  - le nombre de *sols* d'observation ;
  - un coefficient de réduction du bruit (facultatif).
- Pour chaque plage de mesure, la densité moyenne et les activités moyennes sont calculées à partir des fichiers de sortie du modèle 1D, et les profils de rendement de détection (volumique et surfacique) de chaque isotope correspondant à la densité moyenne sont chargés (ex : courbes des figures 7.12 et 7.13).
- Pour chaque plage de mesure, le nombre total théorique de particules alpha mesurées est calculé pour chaque radioélément et pour chaque détecteur selon :

$$\Phi_i = \Delta t \times n_{sol} \times S \times \eta_{i,tot} \times C_i \quad (7.12)$$

où  $n_{sol}$  est le nombre de *sols* de mesure,  $S$  est la surface du détecteur,  $C_i$  la concentration (volumique ou surfacique) de l'isotope considéré et  $\eta_{i,tot}$  le rendement total de détection (c.à.d. l'intégrale de la fonction de densité de probabilité) de l'isotope  $i$ .

- Le nombre effectif de particules mesurées est obtenu à l'aide d'un tirage aléatoire à partir d'une loi de Poisson dont le paramètre est égal au nombre total théorique déterminé ci-dessus.
- Les coups sont répartis de manière aléatoire dans les canaux des deux détecteurs en suivant la fonction de densité de probabilité (pdf).
- De même, on procède à un tirage aléatoire du bruit et les coups correspondants sont répartis aléatoirement dans les canaux en suivant la pdf du bruit (loi puissance). Le nombre de coups est proportionnel à la surface de détection (après normalisation par la surface de l'APXS).
- Les spectres utiles et de bruit sont sommés pour donner le spectre brut.
- On simule de nouveau un spectre "blanc" (bruit seulement) pour le soustraire du spectre brut et obtenir le spectre net.

Le profil diurne de concentration utilisé est pour le moment fixe (on suppose donc qu'il ne varie pas pendant  $n_{\text{sol}}$  sols). On pourra bien sûr par la suite prendre en fichier d'entrée l'évolution du profil diurne telle que simulée par le modèle 1D pendant les  $n_{\text{sol}}$  sols et à la saison désirés.

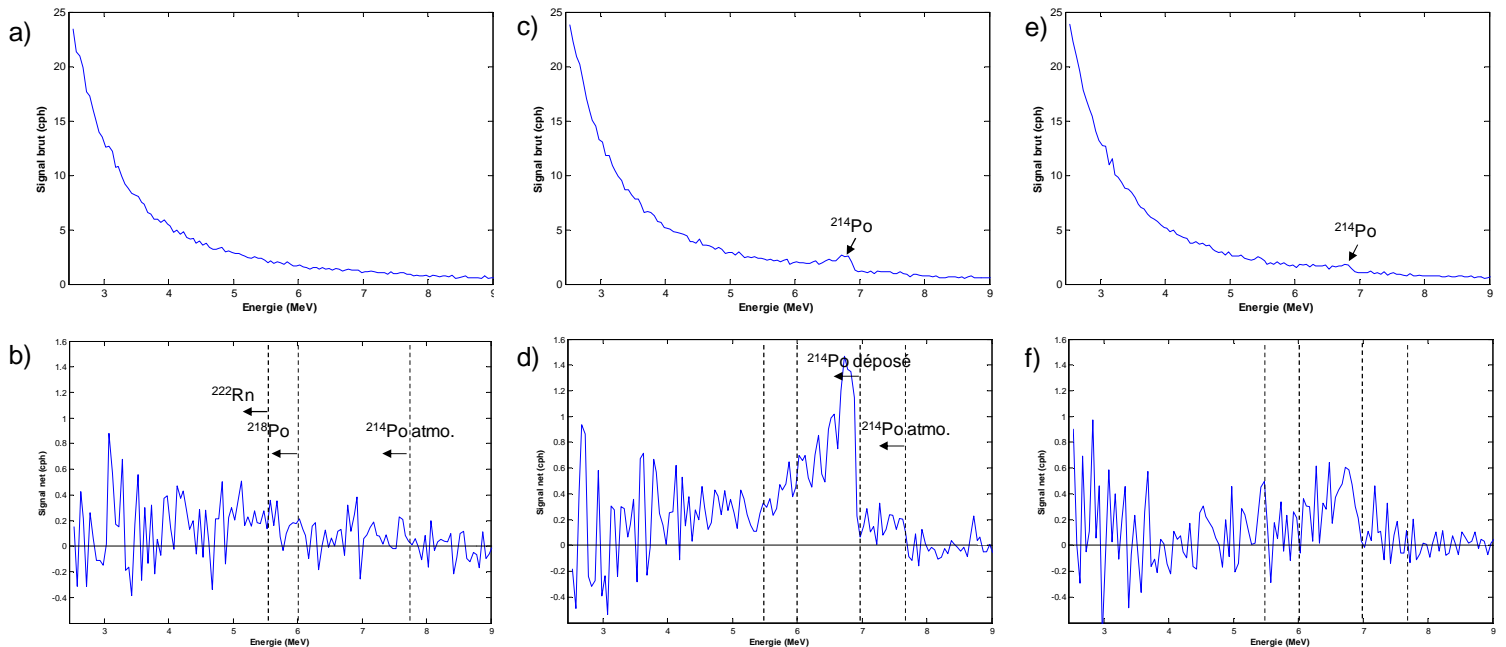


Figure 7.23 : Spectres simulés avec une plage d'intégration de 3h pendant une durée de 50 sols (en coups/heure). Première ligne : spectres bruts; deuxième ligne : spectres nets. Première colonne : détecteur atmosphérique en fin de nuit ; deuxième colonne : détecteur sol en début de matinée (plage horaire où l'activité de polonium-214 est maximale) ; troisième colonne : détecteur sol en fin d'après-midi (plage horaire où l'activité de polonium-214 est minimale). Les lignes en tirets marquent la limite supérieure des différentes plages d'intérêt : celle du radon en dessous de 5,5 MeV, celle du polonium-218 en suspension en dessous de 6 MeV, celle du polonium-214 déposé en dessous de 7 MeV, celle du polonium-214 en suspension en dessous de 7,7 MeV.

On voit sur la figure 7.23 que, de manière générale, le signal du polonium-214 ressort bien plus nettement que le signal de radon et de polonium-218 atmosphérique. Il ressort d'autant plus que son énergie est plus élevée que celle des autres radioéléments, et se trouve donc localisée dans une région où le bruit de fond est plus faible (on observe même la contribution du polonium-214 atmosphérique dans l'encart d)). En comparant les encarts d) et f), on voit que l'on observe bien les variations diurnes du signal de polonium-214. Les signatures de radon et de polonium-218 sur le détecteur atmosphérique sont moins marquées spectralement, et plus faibles en intensité, mais le signal net est clairement positif au niveau des énergies du radon et du polonium-218 (un test statistique, qui sera implémenté ultérieurement, pourrait le montrer). Il y aurait donc certainement détection, mais avec une incertitude assez grande sur la valeur mesurée (de manière générale, l'incertitude est d'environ 50% lorsque le signal net est égal à la limite de détection). On observe sur tous les spectres des variations plus grandes du signal net à basse énergie, ce qui est la conséquence d'un bruit de moyenne (et donc de variance) plus élevée.

Pour étudier l'influence de la réduction du bruit sur les performances de l'instrument, nous pouvons effectuer des simulations en appliquant un facteur de réduction au bruit (réduction uniforme sur toute la plage d'énergie). Les spectres de la figure 7.24 sont obtenus pour un facteur = 10.

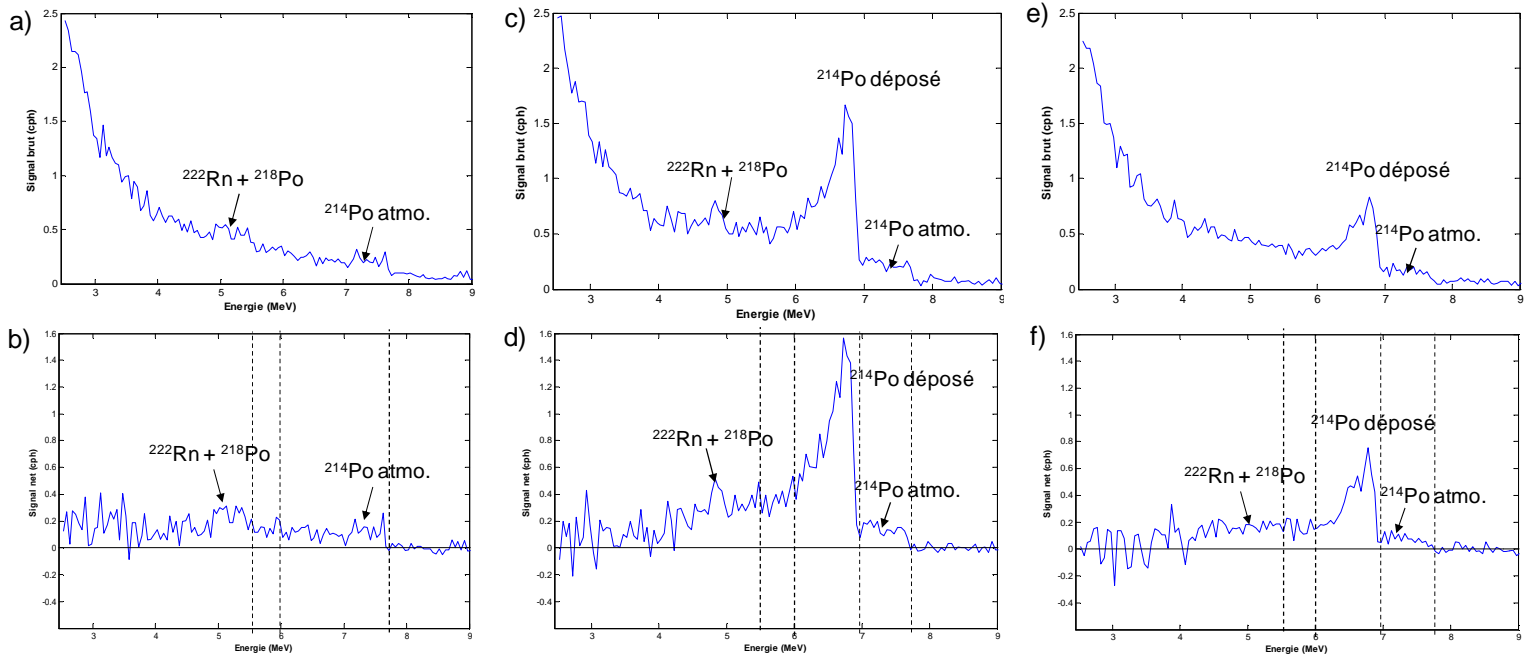


Figure 7.24 : Mêmes spectres que précédemment, mais avec un bruit de fond réduit d'un facteur 10. On distingue maintenant, très nettement, sur le spectre du détecteur sol les "pics" du polonium-214 (déposé et atmosphérique) et leurs variations diurnes. On voit aussi clairement apparaître la contribution des signaux de radon et de polonium-218 (les signaux nets sont positifs sur une large plage d'énergie), même si leur signature spectrale reste, par nature, moins marquée. Sur les spectres du détecteur sol, l'analyse du pic de  $^{214}\text{Po}$  déposé peut se faire directement par un ajustement du pic avec sa forme théorique. L'analyse du  $^{222}\text{Rn}$  et du  $^{218}\text{Po}$  nécessite encore une analyse statistique, et donc une mesure fiable du niveau du bruit. Elle impose aussi une déconvolution du pic de  $^{214}\text{Po}$ , plus particulièrement dans le cas du détecteur sol.

Nous voyons sur les figures 7.23 et 7.24 que la mesure du  $^{214}\text{Po}$  déposé, et de ses variations diurnes, n'est pas très problématique. En revanche, celle du  $^{222}\text{Rn}$  et du  $^{218}\text{Po}$  nécessite une longue durée d'intégration et une mesure fiable du bruit de fond, ou bien une bonne réjection de ce bruit. Pour décrire le cycle diurne correctement à partir de ces deux isotopes, il faut, soit allonger le nombre de journées de mesure de façon à conserver une fréquence d'échantillonnage "élevée" (par ex. 3h), mais avec l'inconvénient d'obtenir un profil moyenné sur une longue période, soit diminuer la fréquence d'échantillonnage (par ex. 4/jour, soit une période d'intégration de 6h), de façon à obtenir un profil moyen caractéristique d'une période plus courte, mais avec une moins bonne résolution temporelle. Pour conserver la possibilité d'effectuer les deux types d'analyse, il est préférable de stocker les données dans un nombre de registres égal au nombre maximal de plages de mesure souhaitées.

Par la suite, nous pourrions utiliser les simulations présentées ci-dessus pour estimer la limite de détection de l'instrument dans sa configuration réelle, et tester différentes méthodes de déconvolution des spectres, que nous n'avons pas eu le temps de développer mais dont nous pouvons d'ores et déjà dégager les grandes lignes. Lorsque la qualité des spectres ne permet pas de faire des ajustements analytiques des pics, on peut déconvoluer les signaux émis par les différents isotopes en tirant profit :

- des différentes plages d'énergie sur lesquelles leur spectre s'étale, en partant des énergies les plus élevées :
  - estimation du niveau de bruit de fond au-delà de 7,7 MeV et aux basses énergies (où le signal radon est faible), puis interpolation du bruit sur le reste du spectre à l'aide d'une loi qui peut être déduite des spectres mesurés par les détecteurs de compensation (comme nous l'avons fait pour estimer le bruit de fond de l'APXS) ;
  - entre ~7 MeV (pour h = 1m) et 7,7 MeV, estimation de l'activité de  $^{214}\text{Po}$  en suspension dans l'atmosphère ;
  - entre 6 MeV et ~7 MeV, estimation de l'activité de  $^{214}\text{Po}$  déposé, après soustraction de la contribution du  $^{214}\text{Po}$  atmosphérique estimé précédemment et extrapolé sur cette gamme d'énergie à l'aide de son profil caractéristique (c.à.d. de son profil de rendement de détection). La comparaison des deux fournit le facteur d'équilibre du  $^{214}\text{Po}$  ;
  - entre ~5 MeV et 6 MeV, estimation du signal atmosphérique de  $^{222}\text{Rn}$  et  $^{218}\text{Po}$ , après soustraction de la contribution du  $^{214}\text{Po}$  à ces énergies (obtenue comme expliqué ci-dessus) ;
  - en-dessous de ~5 MeV (pour h = 1m), estimation de l'activité de  $^{218}\text{Po}$  déposé, après soustraction de la contribution du  $^{222}\text{Rn}$  et du  $^{218}\text{Po}$  atmosphériques. La comparaison des deux fournit le facteur d'équilibre du  $^{218}\text{Po}$  ;
  - en-dessous de ~4 MeV (pour h = 1m), estimation de l'activité de polonium-210 (qui ne varie pas au cours du temps), après soustraction de la contribution des autres isotopes ;
- du fait que les deux détecteurs fournissent des mesures partiellement redondantes, le détecteur sol mesurant également un certain volume d'air (dont l'épaisseur h sera à ajuster pour optimiser les comparaisons) : ainsi, le rapport des signaux mesurés doit être dans le rapport des rendements de détection déterminés préalablement par simulation numérique ;
- des variations diurnes du signal (à titre d'exemple, le signal obtenu en fin d'après-midi, c.à.d. lorsque la concentration de radon et le dépôt de  $^{214}\text{Po}$  sont minimaux, pourra fournir une limite supérieure du bruit de fond, qui sera ensuite soustraite du signal observé pendant le reste de la journée) ;
- des variations de rendement de détection, et donc du signal net, corrélées avec les variations de densité du  $\text{CO}_2$ .



Comme il est crucial de réduire le bruit de fond pour améliorer la mesure du radon-222 et du polonium-218 (il est en effet impossible d'augmenter indéfiniment la surface des détecteurs), nous décrivons à présent la méthode simple de réjection du bruit qui est envisagée.

## 7.5. Réjection du bruit

### 7.5.1. Bruit basse énergie

Pour éliminer le bruit lié aux particules qui déposent très peu d'énergie dans une fine couche de silicium, un simple seuil d'amplitude en sortie de l'amplificateur suffit. La détermination du seuil LLD (pour *Lower-Level Discriminator*) optimal doit se faire en tenant compte :

- de la diminution du rendement de détection associée,
- des problèmes de saturation possible du convertisseur Analogue/Digital (problèmes de "*dead time*"),
- de la quantité de données stockées.

### 7.5.2. Bruit proton

Les protons possédant une charge de moins que les alphas, ils transfèrent moins d'énergie au matériau absorbant (d'après la loi de Bethe). En conséquence, à même énergie cinétique, un proton parcourt une distance plus grande qu'un alpha dans ce matériau. En plaçant un second détecteur à l'arrière de celui qui effectue la mesure, et en utilisant une électronique d'anticoïncidence (voir figure 7.2) on peut donc rejeter le bruit proton (deux impulsions détectées pendant un même laps de temps ne sont pas comptabilisées – ou bien le sont dans un autre registre mémoire). De manière à réduire la masse, nous avons opté pour une configuration dans laquelle le second détecteur puisse aussi servir à la mesure du signal utile : les deux détecteurs sont ouverts sur l'atmosphère, symétriques, et chacun sert de système de réjection à l'autre. On pourra toujours avoir accès au bruit des détecteurs non rejeté par anticoïncidence en mesurant le bruit des détecteurs accolés aux détecteurs sol. L'inconvénient est que cela réduit le nombre de détecteurs mesurant le bruit non rejeté (c.à.d.  $N_B$  dans la formule 7.1).

Comme l'unité d'anticoïncidence est située en amont du LLD, un événement proton peut être rejeté même s'il ne dépose que peu d'énergie dans le second détecteur.

### 7.5.3. Limites

Cependant, la réjection des protons ne peut pas être totale. En effet, pour une énergie donnée, il existe un angle d'incidence critique au-delà duquel le proton va déposer toute son énergie dans le premier détecteur. A l'aide du code SRIM, nous avons pu déterminer le pouvoir d'arrêt du silicium, ainsi que la distance maximale qu'ils peuvent traverser dans ce matériau, en fonction de l'énergie des protons incidents. La figure 7.25 montre la dépendance de l'angle critique en fonction de l'énergie incidente  $E$  du proton et de l'épaisseur du détecteur silicium. Pour un rayonnement isotrope, on peut en déduire la fraction des protons incidents d'énergie  $E$  qui contribuent au bruit à l'énergie  $E$  (figure 7.26). On voit par exemple que pour une épaisseur de 80  $\mu\text{m}$ , aucun proton d'énergie inférieure à 2,75 MeV ne sera rejeté par anticoïncidence. Il sera donc comptabilisé comme un événement. Pour estimer le nombre d'événements proton qui peuvent être rejetés, il faudrait connaître non seulement le spectre énergétique incident, mais aussi sa dépendance zénitale. Nous pouvons néanmoins remarquer que, comme le flux de protons primaires provient du "ciel", ceux-ci pourront systématiquement être éliminés du signal observé par les détecteurs sol, vu qu'ils traverseront le détecteur de compensation en premier, quel que soit l'angle d'incidence. La conséquence peut cependant être une surestimation du bruit fourni par ce dernier.

Nous voyons sur les figures 7.25 et 7.26 qu'il est préférable d'avoir une épaisseur de silicium la plus faible possible. Celle-ci devra être choisie de manière à mesurer les particules alpha du polonium-214 (46  $\mu\text{m}$  de silicium sont nécessaires pour stopper leur énergie maximale de 7,7 MeV), ainsi que le bruit de fond sur une plage d'énergies au-delà de 7,7 MeV (à définir). Il sera peut-être nécessaire de sacrifier la mesure éventuelle du polonium-212 (de la chaîne du thoron) à 8,78 MeV, pour limiter ce problème.

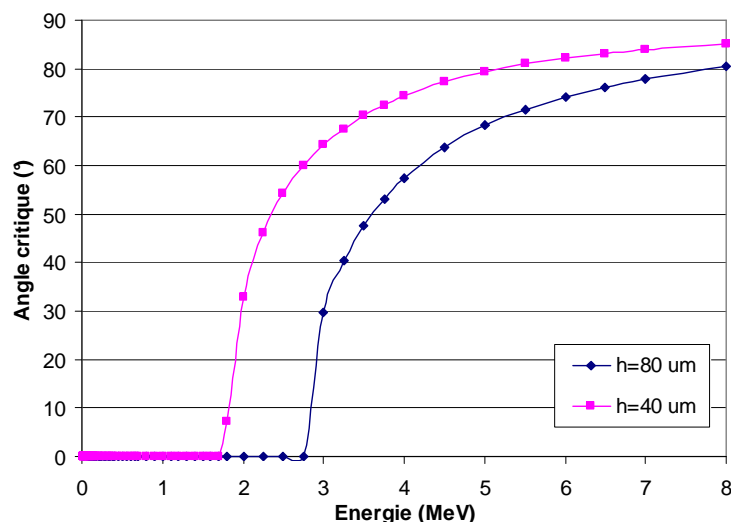


Figure 7.25 : Angle critique au-delà duquel les protons déposent toute leur énergie dans le premier détecteur, en fonction de l'énergie incidente et de l'épaisseur de silicium.

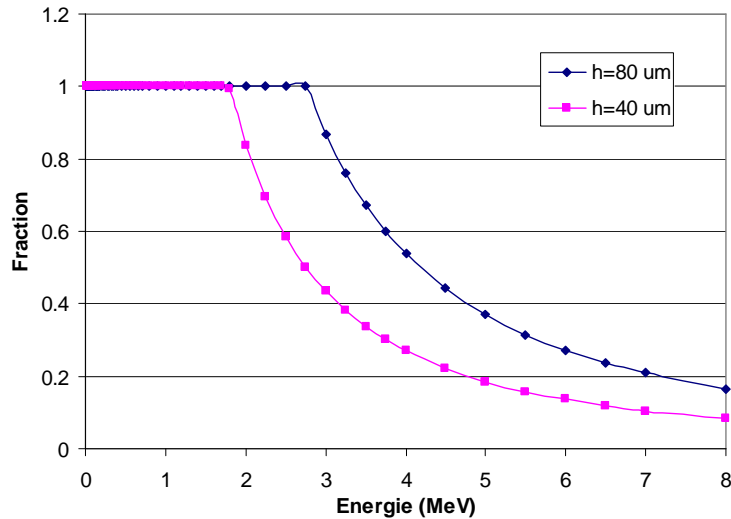


Figure 7.26 : Fraction des protons incidents d'énergie  $E$  qui contribuent au bruit à l'énergie  $E$  (pour un détecteur sans collimateur et un rayonnement isotrope).

Une solution complémentaire à la réjection par anticoincidence, qui pourrait palier au problème évoqué ci-dessus, serait d'effectuer une analyse de la forme des impulsions pour discriminer le type de particules détecté (alpha vs. proton) et ne retenir que les événements correspondant à la détection de particules alpha. Cette solution requiert néanmoins une électronique rapide et donc une consommation électrique plus grande.

Dans tous les cas, il est nécessaire de bien choisir les matériaux constituant la structure du détecteur (de façon à minimiser les réactions de capture neutronique et leur radioactivité propre), et il est vraisemblablement préférable de minimiser la matière se trouvant en vis-à-vis des détecteurs (collimateur ou autres surfaces). Le boîtier dans lequel se trouvent les détecteurs de l'APXS a certes pour effet de stopper les protons et les particules alpha cosmiques les moins énergétiques, mais il ne fait sûrement que décaler en énergie le spectre incident de particules, et induit peut-être un bruit propre de l'instrument – lié à l'activation des matériaux environnants – plus élevé. Ce sujet mérite cependant d'être approfondi. Il est évident, par contre, qu'il faut éviter le dépôt des descendants du radon sur des surfaces se trouvant en vis-à-vis des détecteurs, car ceci compliquerait beaucoup l'analyse des spectres.

## 7.6. Conclusion

Nous avons obtenu les différents paramètres qui déterminent les performances de l'instrument (niveau de bruit de fond, rendement de détection), et estimé la limite de détection du radon (source volumique) en fonction de la surface de détection et du temps d'intégration, pour une géométrie simplifiée. D'autre part, les prédictions du GCM en termes de niveau d'activité et la

modélisation du dispositif de mesure (instrument + source) à l'aide de MCNPX ont abouti au développement d'un programme de simulation de spectres qui permettra, par la suite :

- d'affiner les calculs de limite de détection ;
- de tester la procédure d'analyse et de déconvolution des spectres qu'il reste à détailler ;
- d'optimiser la géométrie de l'instrument et de fixer la surface de détection, une fois définitivement établis les objectifs de la mesure.

Ainsi, on peut distinguer deux types d'objectifs :

- la détermination du flux moyen d'exhalaison et de ses variations saisonnières, pour réaliser une comparaison avec les mesures orbitales de bismuth-214 effectuées par le GRS de *Mars Odyssey* : même avec le faible niveau moyen d'activité estimé, cette mesure n'est pas problématique avec le nombre de détecteurs envisagés. Si le niveau de bruit ne fluctue pas au cours du temps, il suffit d'attendre suffisamment longtemps pour obtenir une bonne estimation du bruit de fond et ainsi diminuer la limite de détection (dans ce cas, le paramètre  $b(E)$  de l'équation 7.1 est bien connu et  $t_b \rightarrow \infty$ );
- l'étude du cycle diurne de radon, pour étudier la dynamique de la couche limite et la dynamique diurne d'adsorption-désorption : cette mesure revient à diviser le temps d'intégration par un facteur qui dépend de la fréquence d'échantillonnage souhaitée (par exemple, 3/24). Il est alors nécessaire d'allonger d'autant le nombre de journées d'observation ou bien de réduire efficacement le niveau de bruit de fond.

Concernant ce dernier point, il reste à évaluer l'importance du bombardement neutronique sur le niveau de bruit de fond.

Enfin, si la "lutte" contre le bruit est importante, on peut également envisager d'améliorer l'efficacité de détection des descendants du radon, qui sont en majorité chargés positivement lors de leur formation, en les piégeant par précipitation électrostatique sur la surface des détecteurs. Leur mobilité dans l'atmosphère martienne en présence d'un champ électrostatique est grande. D'autre part, leur signature spectrale, qui viendrait se superposer aux spectres analysés plus haut, serait alors très fine et très nette, et permettrait en outre d'améliorer la calibration en énergie du MCA. Un modèle de diffusion permettrait alors d'évaluer leur concentration dans l'atmosphère. Les variations diurnes du signal apparaîtraient ainsi très nettement.

# Conclusions

Le modèle de transport du radon développé dans le cadre de cette thèse – modèle de transport par diffusion de concentration uniquement – a nécessité l'étude, expérimentale, numérique ou théorique, des différents paramètres d'entrée et de leur dépendance en fonction de la température, de la pression ou de la teneur en eau. Nous en résumons les principaux résultats.

- Teneur en radium : déduite de la teneur en thorium, en supposant un rapport U/Th constant, elle dépend du degré de fractionnement géochimique de ces deux éléments. Les mesures de thorium et de potassium réalisées par le GRS de *Mars Odyssey* indiquent de faibles variations du rapport K/Th, et une corrélation entre la teneur en ces éléments et l'âge des surfaces, ce qui tend à montrer que le fractionnement n'a pas été très efficace pendant les différentes étapes de l'histoire de Mars. L'hypothèse d'un rapport U/Th constant est donc, en première analyse, justifiée, même si les variations réelles de ce rapport constitueront le point le plus délicat dans l'analyse des spectres  $^{214}\text{Bi}$  de *Mars Odyssey*.
- Facteur d'émanation : nous avons passé en revue l'ensemble des paramètres dont il dépend, en soulignant le rôle tout particulier de l'eau "actuelle" sur la fraction directe de l'émanation, mais aussi, au cours des temps géologiques, son rôle dans l'altération des surfaces minérales et dans le transport des précurseurs du radium, qui ont pour effet d'augmenter la probabilité d'émanation. Nous avons rappelé la dépendance du facteur d'émanation en fonction de la distribution du radium et de la porosité : le premier de ces paramètres, qui détermine la hauteur du palier d'émanation, constitue probablement la plus grande source d'incertitude de la "méthode radon" que nous proposons, et dépend fortement de l'histoire géochimique du terrain considéré; le second paramètre, qui détermine la sensibilité du facteur d'émanation à la teneur en eau, dépend de la granulométrie considérée, et celle-ci peut éventuellement être contrainte par des observations directes (caméra) ou par l'étude des propriétés thermiques du sol. Nous avons déterminé expérimentalement le profil d'émanation de palagonites hawaïennes et montré que l'altération de la surface en conditions aqueuses, acides et oxydantes conduisait à des valeurs élevées du palier d'émanation de nos échantillons (JSC Mars-1). Nous avons rappelé quelques résultats de la littérature qui montrent que le facteur d'émanation dépendait également du niveau d'hydratation des zéolites et des argiles, qui sont de bons candidats pour expliquer les teneurs en hydrogène mesurées dans le sol martien. Ces résultats mériteraient d'être approfondis, et étendus à d'autres minéraux, tels les sulfates. Rappelons que l'émanation de radon n'est sensible qu'à la présence d'eau porale, qu'elle soit sous forme de glace ou d'eau adsorbée. La "méthode radon" est de ce fait complémentaire de la

mesure de l'hydrogène par spectrométrie neutrons ou gamma qui, elle, est sensible à l'hydrogène sous toutes ses formes, indistinctement.

- Diffusion du radon dans la glace : nous avons souligné que le critère important contrôlant l'émanation était, outre l'épaisseur du film d'eau, la différence entre coefficient de diffusion dans l'eau liquide et coefficient de diffusion dans la phase minérale. Pour étendre ce résultat à la glace à basse température, nous avons passé en revue les valeurs disponibles des coefficients de diffusion dans la glace de plusieurs gaz (dont les gaz rares et, pour des raisons évidentes, les gaz à effet de serre  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ) et les différents mécanismes de diffusion, et mis au point une expérience permettant de mesurer ce coefficient pour le radon. Les résultats de ces deux approches tendent à montrer que, jusqu'à hauteur de quelques dizaines de micromètres de glace, l'étape de diffusion au travers de la glace ne semble pas problématique. Cette étude, pour le moment préliminaire, sera à approfondir.
- Coefficient de diffusion en régime transitoire : en utilisant des modèles de milieux poreux réalistes, nous avons pu déterminer la dépendance du coefficient de diffusion en fonction du niveau de saturation, en bon accord avec les corrélations expérimentales existantes, et cela en particulier jusqu'à des niveaux de saturation de l'ordre de 50%, au-delà desquels les résultats dépendent fortement de l'hétérogénéité du milieu. Par des considérations théoriques, nous avons pu déterminer le coefficient de diffusion moléculaire du radon dans du  $\text{CO}_2$ , probablement avec une incertitude de l'ordre de 5%. A l'aide d'un code de marche aléatoire, nous avons pu déterminer le coefficient de diffusion de Knudsen qui, avec le coefficient de diffusion moléculaire, intervient dans la relation de Bosanquet, et ce pour chacun des milieux considérés. Nous avons finalement retenu, pour les simulations, un milieu non consolidé bimodal. La caractérisation des milieux poreux en régime de Knudsen pourra être explorée par la suite, indépendamment de la problématique radon.
- Coefficient d'adsorption : ce coefficient a été déterminé pour le JSC Mars-1 en fonction de la température et en présence de  $\text{CO}_2$ . Nous trouvons que l'effet du  $\text{CO}_2$  est de réduire significativement l'adsorption du radon. L'enthalpie d'adsorption obtenue est en très bon accord avec les données de la littérature. Nous proposons une explication pour la forte réduction du coefficient d'adsorption en fonction de l'humidité observée expérimentalement, et qui a pour effet d'augmenter la longueur de diffusion du radon. Nous avons mis en évidence pour le JSC Mars-1 une corrélation entre coefficient d'adsorption et surface spécifique mesurée par adsorption d'azote, qui nous a permis d'extrapoler nos mesures à la valeur de la surface spécifique du sol martien mesurée par *Viking*.

Nous avons analysé la sensibilité du flux en fonction des paramètres d'entrée du modèle, y compris les paramètres contrôlant le profil thermique du sol, de manière analytique ou à l'aide de la version 1D du modèle. Cette étude pourra être utilisée pour établir des corrélations entre les données "uranium" mesuré par le GRS et les propriétés thermiques, hydrologiques et géologiques des terrains. Avec la version 1D du modèle, nous avons également étudié l'influence de la latitude, de l'inertie thermique, de l'albédo et de l'opacité de l'atmosphère sur le profil diurne et saisonnier de

concentration de radon à la surface de la planète. Cette étude sera utile pour l'interprétation des mesures radon de surface, si celles-ci sont un jour disponibles. Un modèle simple d'attachement et de dépôt des descendants à vie courte du radon a été implémenté pour étudier la contribution du polonium-218 et du polonium-214 aux spectres alpha qui seront mesurés.

Les résultats obtenus avec la version 3D du modèle sont encourageants, au vu des premières mesures de bismuth-214 disponibles. Bien que la comparaison, région par région, montre des disparités importantes, nous obtenons quelques résultats significatifs :

- nous voyons qu'il est facile de reproduire un rapport U/Th apparent similaire à celui observé (en valeur moyenne sur la région  $\pm 60^\circ$ ), avec un flux de radon de l'ordre de 250 atome.m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Ce flux est obtenu pour quelques pourcents d'eau dans le sol, et pour une distribution du radium en surface des grains ;
- nous montrons qu'il n'est pas possible de reproduire le rapport U/Th observé avec un facteur d'émanation plus faible, caractéristique du sol lunaire ;
- nous arrivons à reproduire les principales anomalies de la carte du rapport U/Th apparent, qui sont obtenues par un transport atmosphérique de radon au-dessus de régions où la teneur en uranium est faible (en supposant que celle-ci soit corrélée à la teneur en thorium).

Le modèle permet d'évaluer le flux de radon lorsque le seul mécanisme impliqué est la diffusion. Si certaines régions montrent des anomalies "uranium" que le modèle ne peut reproduire avec des valeurs réalistes des paramètres dont il dépend, cela pourrait être la signature d'une activité de dégazage volcanique ou hydrothermale actuelle. Nous avons vu que l'un des avantages du radon était sa faible dispersion autour des points sources, à cause de sa période de 3,82 jours, de sorte qu'il sera possible de savoir d'où provient l'éventuelle anomalie détectée. On voit donc qu'après l'observation de changements de texture à la surface de Mars grâce aux caméras haute résolution, le radon est probablement le meilleur traceur de l'activité volcanique actuelle, même si la sensibilité et la résolution spatiale des mesures <sup>214</sup>Bi de *Mars Odyssey* sont assez limitées (~1000 km) et ne permettraient d'observer qu'un dégazage important et prolongé, et ce malgré une faible teneur en uranium du sol.

L'analyse des spectres alpha d'*Opportunity* a rendu possible la première mise en évidence du polonium-210 sur la poussière martienne, preuve indirecte de la présence de radon dans l'atmosphère. Une représentation simple du cycle de la poussière a permis de déduire une moyenne globale du flux de radon à partir de la mesure de cette radioactivité et d'une estimation de la capacité du réservoir de poussière. Nous obtenons un flux de 50 à 100 atome.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, qui est proche de l'estimation précédente, et qui est significativement plus élevé que la valeur lunaire, alors que la teneur moyenne en uranium de la surface martienne est vraisemblablement ~3 fois plus faible que celle de la surface lunaire. La différence provient certainement de la présence d'eau dans le

régolithe martien aux basses et moyennes latitudes, et du degré d'altération beaucoup plus grand de celui-ci. A teneur en uranium comparable, le taux d'exhalaison moyen sur Mars représente ~7% à ~35% du taux d'exhalaison des continents terrestres, ce qui est loin d'être négligeable. Mars représente donc un cas intermédiaire entre la Lune et la Terre pour ce qui est de son dégazage de radon.

Nous avons aussi montré qu'en adoptant une démarche inverse, la détermination du flux global moyen de radon par les mesures GRS, combinée aux mesures de polonium-210, permettrait d'estimer la capacité du réservoir de poussière participant aux échanges avec l'atmosphère. Si les résultats obtenus se confirment, cela indiquerait que ce réservoir de poussière n'est pas beaucoup plus important que ce qui est observé pendant les périodes de tempêtes globales de poussière. Il serait intéressant d'affiner les mesures de polonium-210 en étudiant les spectres obtenus par *Spirit*, voire en demandant d'acquérir des spectres de longue durée sur les aimants.

Nous avons proposé plusieurs pistes pour analyser les données  $^{214}\text{Bi}$  de *Mars Odyssey* et confirmer la présence de radon dans l'atmosphère : analyser les contrastes jour/nuit du signal, ainsi que ses variations saisonnières ; regarder si des corrélations apparaissent entre la teneur en  $^{214}\text{Bi}$  mesurée et les facteurs qui affectent l'exhalaison de radon (latitude, teneur en hydrogène, température, inertie thermique, albédo, etc.) ; analyser l'intensité relative des raies du  $^{214}\text{Bi}$  à différentes énergies : si le radon reste confiné dans le sol, on s'attend à ce que la teneur en "uranium" déduite de chaque raie, une fois corrigée de la réponse de l'instrument et des différences de *branching ratio*, reflète les différences d'atténuation des photons liées à des épaisseurs traversées différentes (épaisseurs de sol). Si l'on suppose le profil vertical d'"uranium" homogène dans le sol, on peut ainsi prédire l'intensité relative des raies correspondant au cas où le radon reste piégé dans le sol. Tout écart à ces prédictions correspondrait à une inhomogénéité du profil d'"uranium". Si cet écart s'explique par la présence d'une source en surface, cela serait la signature incontestable du radon atmosphérique. A partir de la mesure de plusieurs raies, il serait même possible d'estimer l'intensité de la source atmosphérique et de décorrélérer le signal atmosphérique du signal provenant du sol, et ainsi d'établir la carte uranium de la surface martienne et la carte des champs atmosphériques de radon. A l'aide du Modèle de Circulation Générale utilisé, et grâce à la relativement dispersion du radon autour de sa zone d'émission, il serait alors possible de dresser la carte du flux de radon, apportant ainsi la première carte des échanges gazeux sol-atmosphère ayant lieu sur Mars. L'étude des variations temporelles de la "signature énergétique" du  $^{214}\text{Bi}$  permettrait en outre d'étudier la dynamique de la couche limite et la circulation générale.

Au moment où nous concluons ce mémoire, plusieurs tendances viennent d'être confirmées par l'équipe GRS. D'une part, la valeur "anormale" du rapport U/Th apparent se confirme : elle serait bien environ 1,6 fois supérieure à sa valeur "standard" (en l'absence de cette précision, nous avons retenu un facteur de 1,85 dans cette étude). D'autre part, les investigateurs du GRS trouvent que la teneur en "uranium", une fois corrigée des différences d'atténuation dans le sol évoquée plus haut,



décroît en fonction de l'énergie (si le radon était totalement confiné dans le sol, la même valeur devrait être obtenue quelle que soit la raie analysée) : ceci va tout à fait dans le sens attendu, à savoir qu'il existe une source inhomogène, décalée vers la surface. Le faisceau d'évidences indiquant la présence de radon dans l'atmosphère, en quantité relativement importante (une fois ramenée à teneur en uranium constante), se consolide donc d'autant.

La présence de plusieurs détecteurs à la surface de Mars mesurant le flux de radon permettrait de compléter cette analyse et d'effectuer une comparaison unique entre mesures *in situ* de dégazage (diffusif ou non diffusif) et mesures orbitales. En validant la comparaison en quelques points de la surface, le modèle de transport de radon dans le sol pourrait être contraint plus précisément sur toute la surface de la planète. La mesure du taux d'exhalaison ne fournit bien sûr qu'un seul observable pour contraindre les paramètres dont il dépend et la distribution verticale de ces paramètres. Par conséquent, s'il est qualitativement possible, avec un seul instrument, de déterminer si oui ou non il y a présence d'eau porale dans les premiers mètres du sous-sol à l'aide du radon, une détermination absolue de la teneur en eau est tributaire du modèle de sol utilisé, comme d'ailleurs toutes les autres techniques de sondage du sous-sol. Mais, avec des détecteurs de radon disposés en réseau à la surface de Mars, et en utilisant la couverture globale du GRS de *Mars Odyssey*, il serait possible d'étudier les variations spatiales et temporelles plus précisément et d'apporter des contraintes supplémentaires sur la teneur en eau porale. En effet, une comparaison entre flux de radon et teneur en hydrogène dans plusieurs régions permettrait de voir si ces deux grandeurs sont corrélées. Une fois les autres paramètres pris en compte (teneur en uranium, météorologie, inertie thermique, albédo), une absence de corrélation signifierait, soit que les teneurs en hydrogène ne sont pas corrélées aux teneurs en eau porale, et sont donc d'une autre nature (minéraux hydroxylés par exemple), soit que les sols des zones étudiées possèdent des structures différentes ; la présence d'une corrélation signifierait au contraire que les variations en hydrogène observées s'expliquent en partie par des variations de la teneur en eau porale. Cette approche est bien sûr d'autant plus performante que le nombre de stations au sol est élevé. L'acquisition de séries temporelles de concentration de radon, couplées à d'autres paramètres météorologiques (vitesse du vent, profil de température), permettrait peut-être de détecter des changements d'exhalaison liés aux échanges de vapeur d'eau entre sol et atmosphère, ceux-ci affectant le profil d'eau sur le premier mètre du sous-sol à un rythme saisonnier, c'est-à-dire sur une profondeur comparable à la longueur de diffusion du radon. Couplée à la mesure des flux de vapeur d'eau, la mesure du radon permettrait alors d'approfondir notre connaissance des processus d'échanges sol-atmosphère.

L'instrument NITON, destiné à cette mesure, a été dimensionné en fonction de contraintes techniques d'une part (masse essentiellement), et de contraintes métrologiques d'autre part (environnement radiatif important à la surface de Mars). L'estimation du niveau de bruit de fond à partir de l'étude des spectres alpha d'*Opportunity*, ainsi qu'une détermination fiable du rendement de détection de l'instrument, ont permis d'étudier l'évolution de la limite de détection en fonction

de la surface de détection et du temps d'intégration. L'objectif fixé est de mesurer des niveaux d'activité de quelques dixièmes de  $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Pour comparer nos données aux mesures orbitales de bismuth-214, qui ont une résolution temporelle pauvre, il est suffisant d'estimer le flux moyen de radon et ses variations saisonnières. Cet objectif peut être atteint même avec le niveau de bruit estimé. Pour étudier la dynamique de la couche limite et la dynamique diurne d'adsorption-désorption, il est en revanche important d'être en mesure de rejeter efficacement les signaux parasites par anticoincidence. Pour décrire complètement le cycle diurne, il est en effet nécessaire d'estimer l'activité minimale de radon obtenue en fin d'après-midi. Nous suggérons une évolution possible de l'instrument, qui permettrait d'améliorer nettement la mesure des descendants à vie courte par précipitation électrostatique sur la surface des détecteurs.

Au cours de la thèse, et en marge des problématiques purement martiennes, nous avons pu nous rendre compte de l'importance qu'il y aurait de poursuivre certaines études abordées dans ce mémoire. En particulier, il serait intéressant d'étudier expérimentalement l'effusion thermique du radon dans des milieux poreux, qui pourrait être un processus non négligeable d'entrée du radon dans les habitations. L'utilisation du radon pour mesurer des coefficients de diffusion en régime de Knudsen semble également appropriée. D'autre part, nous avons vu que les données expérimentales sur les propriétés de transport moléculaire du radon sont très rares, anciennes, et certainement entachées d'erreurs. Il serait intéressant de mesurer le coefficient de diffusion du radon dans plusieurs gaz, en fonction de la température, afin de vérifier expérimentalement les résultats théoriques assez récents sur le potentiel d'interaction du dimère Rn-Rn. Ceci compléterait l'étude de la série homologue des gaz rares dans ce domaine. En particulier, le puits de potentiel relativement important des dimères impliquant le radon permettrait de tester la corrélation de Najafi *et al.* (1983) à basse température réduite, et de voir si la corrélation "gaz polyatomiques" de Bousheri *et al.* (1987) peut être étendue à de telles températures. Enfin, nous avons eu la surprise de constater un important manque de données expérimentales relatives à la diffusion des gaz dans les cristaux de glace, d'où la difficulté de vérifier les résultats théoriques, en particulier les travaux récents de Ikeda-Fukazawa *et al.* (2004b) sur le mécanisme de *bond-breaking*, important pour les "grosses" molécules. Le radon présente un avantage métrologique incomparable, et pourrait donc permettre de tester les théories existantes. Il représente probablement, du fait de sa taille et de son potentiel sphérique, un cas d'étude intéressant. Ceci pourrait avoir d'importantes implications en paléoclimatologie, où l'étude des gaz piégés dans les carottes de glace est primordiale et où certaines conclusions reposent sur le "dogme" de la bulle de gaz considérée comme un système fermé.

# Annexe 1

Nous détaillons dans cette annexe la méthode de résolution de l'équation différentielle de diffusion du radon dans le sol, que nous rappelons ci-dessous :

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial z} \left( D_b \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) - \left( \lambda + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} \right) C_a + \frac{\lambda E \rho_b C_{Ra}}{\beta} \quad (\text{A.1})$$

La méthode est une méthode volumes finis, implicite et du premier ordre. L'équation différentielle est discrétisée sous la forme :

$$\begin{aligned} \beta_{k+1/2}^{(i+1)} \frac{C_{a,k+1/2}^{(i+1)} - C_{a,k+1/2}^{(i)}}{\Delta t} &= \frac{1}{z_{k+1} - z_k} \left[ D_{b,k+1}^{(i+1)} \frac{C_{a,k+3/2}^{(i+1)} - C_{a,k+1/2}^{(i+1)}}{z_{k+3/2} - z_{k+1/2}} \right] \\ &- \frac{1}{z_{k+1} - z_k} \left[ D_{b,k}^{(i+1)} \frac{C_{a,k+1/2}^{(i+1)} - C_{a,k-1/2}^{(i+1)}}{z_{k+1/2} - z_{k-1/2}} \right] \\ &- \left( \lambda \beta_{k+1/2}^{(i+1)} + \frac{\beta_{k+1/2}^{(i+1)} - \beta_{k+1/2}^{(i)}}{\Delta t} \right) C_{a,k+1/2}^{(i+1)} + \lambda E \rho_b C_{Ra} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Les coefficients de diffusion "intercouches"  $D_{b,k}$  (c.à.d. à la frontière de chaque maille) sont déterminés par interpolation linéaire à partir des coefficients de diffusion des deux mailles adjacentes, suivant :

$$D_{b,k} = \frac{1}{z_{k+1/2} - z_{k-1/2}} \left[ D_{b,k+1/2} (z_k - z_{k-1/2}) + D_{b,k-1/2} (z_{k+1/2} - z_k) \right] \quad (\text{A.3})$$

On pose :

$$q_{k+1/2}^{(i+1)} = \frac{(z_{k+1} - z_k)}{\Delta t} \left( 1 + \lambda \Delta t + 1 - \frac{\beta_{k+1/2}^{(i)}}{\beta_{k+1/2}^{(i+1)}} \right) \beta_{k+1/2}^{(i+1)} \quad (\text{A.4})$$

$$p_{k+1/2}^{(i+1)} = \frac{(z_{k+1} - z_k)}{\Delta t} \beta_{k+1/2}^{(i+1)} \quad (\text{A.5})$$

$$d_k^{(i+1)} = \frac{D_{b,k}^{(i+1)}}{(z_{k+1/2} - z_{k-1/2})} \quad (\text{A.6})$$

$$s_{k+1/2} = (z_{k+1} - z_k) \lambda E \rho_b C_{Ra} \quad (\text{A.7})$$

A chaque nouvelle itération, après le calcul du nouveau profil de température, les paramètres  $\beta_{k+1/2}^{(i+1)} = \beta(T_{k+1/2}^{(i+1)})$  et  $D_{b,k}^{(i+1)} = D_b(T_{k+1/2}^{(i+1)})$  sont calculés et les coefficients  $q_{k+1/2}^{(i+1)}$ ,  $p_{k+1/2}^{(i+1)}$  et  $d_k^{(i+1)}$  sont actualisés.

L'équation (A.2) devient :

$$q_{k+1/2}^{(i+1)} C_{a,k+1/2}^{(i+1)} - p_{k+1/2}^{(i+1)} C_{a,k+1/2}^{(i)} = d_{k+1}^{(i+1)} [C_{a,k+3/2}^{(i+1)} - C_{a,k+1/2}^{(i+1)}] - d_k^{(i+1)} [C_{a,k+1/2}^{(i+1)} - C_{a,k-1/2}^{(i+1)}] + s_{k+1/2} \quad (\text{A.8})$$

Au niveau de la couche la plus profonde ( $k = N - 1$ ), on a une condition de flux nul, c.à.d. :

$$d_N^{(i+1)} [C_{a,N+1/2}^{(i+1)} - C_{a,N-1/2}^{(i+1)}] = 0 \quad (\text{A.9})$$

On a donc :

$$q_{N-1/2}^{(i+1)} C_{a,N-1/2}^{(i+1)} - p_{N-1/2}^{(i+1)} C_{a,N-1/2}^{(i)} = -d_{N-1}^{(i+1)} [C_{a,N-1/2}^{(i+1)} - C_{a,N-3/2}^{(i+1)}] + s_{N-1/2} \quad (\text{A.10})$$

D'où :

$$C_{a,N-1/2}^{(i+1)} = \underbrace{\frac{d_{N-1}^{(i+1)}}{q_{N-1/2}^{(i+1)} + d_{N-1}^{(i+1)}}}_{\alpha_{N-1}^{(i+1)}} C_{a,N-3/2}^{(i+1)} + \underbrace{\frac{s_{N-1/2} + p_{N-1/2}^{(i+1)} C_{a,N-1/2}^{(i)}}{q_{N-1/2}^{(i+1)} + d_{N-1}^{(i+1)}}}_{\beta_{N-1}^{(i+1)}} = \alpha_{N-1}^{(i+1)} C_{a,N-3/2}^{(i+1)} + \beta_{N-1}^{(i+1)} \quad (\text{A.11})$$

Les coefficients de la relation de récurrence entre  $C_{a,k+1/2}^{(i+1)}$  et  $C_{a,k-1/2}^{(i+1)}$ , à savoir  $\alpha_k^{(i+1)}$  et  $\beta_k^{(i+1)}$ , sont donc déterminés pour  $k = N - 1$ , à chaque itération, grâce à la première condition limite<sup>12</sup>.

Pour  $k \in [0, N - 2]$ , la relation de récurrence "descendante" (de la surface vers la couche la plus profonde) s'écrit :

$$C_{a,k+3/2}^{(i+1)} = \alpha_{k+1}^{(i+1)} C_{a,k+1/2}^{(i+1)} + \beta_{k+1}^{(i+1)} \quad (\text{A.12})$$

<sup>12</sup> Certaines notations retenues dans cette annexe peuvent porter à confusion : les  $\beta_k^{(i+1)}$  (indices entiers) se réfèrent au coefficient de la relation de récurrence (A.11), alors que les  $\beta_{k+1/2}^{(i+1)}$  (indices décalés de 1/2) se réfèrent au coefficient de porosité corrigée  $\beta$ .

et la forme discrétisée de l'équation différentielle devient :

$$q_{k+1/2}^{(i+1)} C_{a,k+1/2}^{(i+1)} - p_{k+1/2}^{(i+1)} C_{a,k+1/2}^{(i)} = d_{k+1}^{(i+1)} \left[ \alpha_{k+1}^{(i+1)} C_{a,k+1/2}^{(i+1)} + \beta_{k+1}^{(i+1)} - C_{a,k+1/2}^{(i+1)} \right] - d_k^{(i+1)} \left[ C_{a,k+1/2}^{(i+1)} - C_{a,k-1/2}^{(i+1)} \right] + s_{k+1/2} \quad (\text{A.13})$$

Soit :

$$C_{a,k+1/2}^{(i+1)} = \frac{d_k^{(i+1)}}{\underbrace{q_{k+1/2}^{(i+1)} + d_{k+1}^{(i+1)}(1 - \alpha_{k+1}^{(i+1)}) + d_k^{(i+1)}}_{\alpha_k^{(i+1)}}} C_{a,k-1/2}^{(i+1)} + \frac{s_{k+1/2} + p_{k+1/2}^{(i+1)} C_{a,k+1/2}^{(i)} + d_{k+1}^{(i+1)} \beta_{k+1}^{(i+1)}}{\underbrace{q_{k+1/2}^{(i+1)} + d_{k+1}^{(i+1)}(1 - \alpha_{k+1}^{(i+1)}) + d_k^{(i+1)}}_{\beta_k^{(i+1)}}} \quad (\text{A.14})$$

Les coefficients de la relation de récurrence sont donc déterminés par une récurrence "ascendante" (de la couche la plus profonde à la surface) :

$$\alpha_k^{(i+1)} = f(\alpha_{k+1}^{(i+1)}) \quad (\text{A.15})$$

$$\beta_k^{(i+1)} = g(\beta_{k+1}^{(i+1)}) \quad (\text{A.16})$$

Pour calculer les  $C_{a,k}^{(i+1)}$ , il reste à exprimer la condition limite à la surface, que nous rappelons :

$$\begin{aligned} \beta_{1/2}^{(i+1)} \frac{C_{a,1/2}^{(i+1)} - C_{a,1/2}^{(i)}}{\Delta t} &= \frac{1}{z_1} \left[ D_{b,1}^{(i+1)} \frac{C_{a,3/2}^{(i+1)} - C_{a,1/2}^{(i+1)}}{z_{3/2} - z_{1/2}} \right] \\ &\quad - \frac{1}{z_1} \left[ \underbrace{\varepsilon \rho_a(z_1) f(Ri) C_D v_h(z_1)}_{\Psi^{(i+1)}(z_1)} \left( \frac{C_{a,1/2}^{(i+1)}}{\rho_{a,1/2}^{(i+1)}} - C_{\text{atmo}}^{(i+1)}(z_1) \right) \right] \\ &\quad - \left( \lambda \beta_{1/2}^{(i+1)} + \frac{\beta_{1/2}^{(i+1)} - \beta_{1/2}^{(i)}}{\Delta t} \right) C_{a,1/2}^{(i+1)} + \lambda E \rho_b C_{Ra} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

où  $z_1$  correspond à l'altitude du centre de la première maille atmosphérique.

Sachant que l'on a :

$$C_{a,3/2}^{(i+1)} = \alpha_1^{(i+1)} C_{a,1/2}^{(i+1)} + \beta_1^{(i+1)} \quad (\text{A.18})$$

on peut réécrire (A.17) sous la forme :

$$C_{a,1/2}^{(i+1)} = \frac{\Psi^{(i+1)}(z_1)}{\underbrace{q_{1/2}^{(i+1)} + d_1^{(i+1)}(1 - \alpha_1^{(i+1)}) + \Psi^{(i+1)}/\rho_{a,1/2}^{(i+1)}}_{\alpha_0^{(i+1)}}} C_{\text{atmo}}^{(i+1)}(z_1) + \frac{s_{1/2} + p_{1/2}^{(i+1)} C_{a,1/2}^{(i)} + d_1^{(i+1)} \beta_1^{(i+1)}}{\underbrace{q_{1/2}^{(i+1)} + d_1^{(i+1)}(1 - \alpha_1^{(i+1)}) + \Psi^{(i+1)}/\rho_{a,1/2}^{(i+1)}}_{\beta_0^{(i+1)}}} \quad (\text{A.19})$$

$\Psi(z_1)$  se substitue donc à  $d_k^{(i+1)}$  pour  $k=0$ , mais comme précédemment,  $\alpha_0^{(i+1)}$  et  $\beta_0^{(i+1)}$  sont déterminés à partir de  $\alpha_1^{(i+1)}$  et  $\beta_1^{(i+1)}$ .

Connaissant au préalable  $C_{\text{atmo}}^{(i+1)}(z_1)$ ,  $\Psi^{(i+1)}(z_1)$  et  $\rho_{a,1/2}^{(i+1)}$  au temps  $(i+1)$ ,  $C_{\text{atmo}}^{(i+1)}(z_1)$  étant la valeur de la concentration dans la première maille atmosphérique actualisée après la phase d'advection, on peut calculer  $C_{a,1/2}^{(i+1)}$  d'après la relation (A.19), puis tous les  $C_{a,k+1/2}^{(i+1)}$  d'après la relation de récurrence (A.14).

On peut donc résumer les différentes étapes de la méthode de la façon suivante.

- Après le calcul des températures  $T_{k+1/2}^{(i+1)}$ , on actualise  $\beta_{k+1/2}^{(i+1)} = \beta(T_{k+1/2}^{(i+1)})$  et  $D_{b,k}^{(i+1)} = D_b(T_{k+1/2}^{(i+1)})$
- On actualise les coefficients  $q_{k+1/2}^{(i+1)}$ ,  $p_{k+1/2}^{(i+1)}$  et  $d_k^{(i+1)}$ . Si la teneur en eau est variable au cours du temps, on peut aussi recalculer le coefficient  $s_{k+1/2}$  à chaque itération.
- On calcule  $\alpha_{N-1}^{(i+1)}$  et  $\beta_{N-1}^{(i+1)}$ , puis tous les coefficients  $\alpha_k^{(i+1)}$  et  $\beta_k^{(i+1)}$  par récurrence "ascendante", avec une relation de récurrence légèrement modifiée pour  $\alpha_0^{(i+1)}$  et  $\beta_0^{(i+1)}$ .
- On actualise  $\rho_{a,1/2}^{(i+1)}$  et  $\Psi^{(i+1)}(z_1)$ , qui dépendent de paramètres calculés dans le reste du programme. Connaissant  $C_{\text{atmo}}^{(i+1)}(z_1)$ , qui est passé en argument, on en déduit  $C_{a,1/2}^{(i+1)}$ , puis tous les  $C_{a,k+1/2}^{(i+1)}$  par récurrence "descendante".

Si une couche de sol n'est pas homogène, mais composée de deux sous-couches caractérisées par deux jeux de propriétés physiques (constantes au sein de chaque sous-couche), le coefficient de diffusion de la couche hétérogène peut être calculé à partir de la relation :

$$D_{b,k+1/2} = \frac{z_{k+1} - z_k}{\frac{z - z_k}{D_{b,k}} + \frac{z_{k+1} - z}{D_{b,k+1}}} \quad (\text{A.20})$$

la première sous-couche, qui s'étend de  $z_k$  à  $z$ , étant caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_{b,k}$  et la deuxième sous-couche, qui s'étend de  $z_{k+1}$  à  $z$ , étant caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_{b,k+1}$ . Dans notre modèle, nous avons supposé un sol homogène verticalement (sauf en température), mais il faudrait tenir compte de cette correction si l'on envisageait par exemple de modéliser le sol par des couches de perméabilité différentes. Les autres paramètres (teneur en radium, facteur d'émanation) pourraient être calculés de la même manière.

## Annexe 2

Zettwoog *et al.* (1981) ont mesuré le rapport entre l'exhalaison à  $-20^{\circ}\text{C}$  et à  $+20^{\circ}\text{C}$  d'un résidu minier en fonction du niveau de saturation. Avec un modèle simple de diffusion, et connaissant le coefficient de diffusion du radon dans l'eau, il est possible d'en déduire une estimation du coefficient de diffusion du radon à  $-20^{\circ}\text{C}$  dans la glace, lorsque l'échantillon est saturé en eau. Ne connaissant pas précisément la géométrie du dispositif expérimental, ni l'allure de l'échantillon, il ne s'agit bien sûr que d'une estimation assez grossière, mais l'ordre de grandeur est probablement correct car la méthode est assez générale et ne fait appel qu'à des paramètres simples.

Considérons donc un échantillon de hauteur  $h$ , placé dans un volume de mesure comme indiqué sur le schéma B.1.

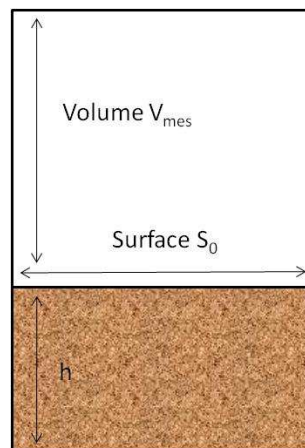


Figure B.1 : Définition des cotes utilisées dans les équations

L'équation de transport en régime transitoire s'écrit ( $C$  étant la concentration de radon dans les pores) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\beta C) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \lambda \beta C + \lambda E \rho_b C_{Ra} \quad (\text{B.1})$$

et dans la chambre de mesure :

$$V_{mes} \left( \frac{\partial C_{mes}}{\partial t} \right) = F(t) S_0 - (\lambda + f) V_{mes} C_{mes}(t) \quad (\text{B.2})$$

avec  $S_0$  la section de l'échantillon,  $f$  le terme de fuite,  $V_{mes}$  le volume de la chambre d'accumulation (sans le volume des pores) et  $F$  la densité de flux d'exhalaison :

$$F(t) = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=h} \quad (\text{B.3})$$

$C_{mes}$  est la concentration de radon mesurée, et telle que :

$$C_{mes}(t) = C(h, t) \quad (\text{B.4})$$

En régime permanent, nous obtenons :

$$C_{mes}(\infty) = C(h, \infty) = -\frac{S_0 D}{(\lambda + f) V_{mes}} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=h} \quad (\text{B.5})$$

La deuxième condition limite (condition de flux nulle) s'écrit :

$$\left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (\text{B.6})$$

La solution de l'équation de transport en régime permanent s'écrit :

$$C(x, \infty) = C_1 \sinh(kx) + C_2 \sinh(k(h-x)) + \frac{\lambda E \rho_b C_{Ra}}{D k^2} \quad (\text{B.7})$$

Avec :

$$k = \frac{1}{l_d} = \sqrt{\frac{\lambda \beta}{D}} \quad (\text{B.8})$$

La condition limite en  $x = 0$  impose :

$$C_2 = \frac{C_1}{\cosh(kh)} \quad (\text{B.9})$$

Et la condition en  $x = h$  implique :

$$C_{mes}(\infty) = -\frac{S_0 D}{(\lambda + f) V_{mes}} (C_1 k \cosh(kh) - C_2 k) = -\frac{S_0 D}{(\lambda + f) V_{mes}} k C_1 \frac{\sinh^2(kh)}{\cosh(kh)} \quad (\text{B.10})$$



Or :

$$C_{mes}(\infty) = C(h, \infty) = C_1 \sinh(kh) + \frac{\lambda E \rho_b C_{Ra}}{D k^2} \quad (\text{B.11})$$

On en déduit donc :

$$C_{mes}(\infty) = \frac{\lambda E \rho_b C_{Ra}}{D k^2} \left( 1 + \frac{(\lambda + f)}{\lambda} \frac{V_{mes} / S_0}{\beta l_d \tanh\left(\frac{h}{l_d}\right)} \right)^{-1} \quad (\text{B.12})$$

Le rapport mesuré par Zettwoog *et al.* (1981) peut donc s'écrire :

$$\frac{[C_{mes}(\infty)]_{liquide}}{[C_{mes}(\infty)]_{glace}} = \frac{\beta_g}{\beta_{liq}} \left( \frac{1 + \frac{\alpha}{\beta_g l_{d,g} \tanh\left(\frac{h}{l_{d,g}}\right)}}{1 + \frac{\alpha}{\beta_l l_{d,l} \tanh\left(\frac{h}{l_{d,l}}\right)}} \right) \approx 400 \quad (\text{B.13})$$

$l_d$  étant la longueur de diffusion dans l'une ou l'autre des phases ( $i = g$  (glace),  $i = l$  (eau liquide)) :

$$l_{d,i} = \sqrt{\frac{D_i}{\lambda \beta_i}} \quad (\text{B.14})$$

Avec en milieu saturé (Van der Spoel, 1998) :

$$\begin{cases} \beta_g = \beta_l = \varepsilon \\ D_{g,l} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{glace/liquide} \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

où  $\varepsilon$  est la porosité et  $\tau$  la tortuosité. On rappelle que  $D_{liquide} = 1,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le coefficient  $\alpha$  inclut les paramètres géométriques et le terme de fuite :

$$\alpha = \frac{(\lambda + f)}{\lambda} \frac{V_{mes}}{S_0} = \frac{(\lambda + f)}{\lambda} h_{mes} \quad (\text{B.16})$$

Il est donc à peu près constant entre les deux séries d'expériences. Le rapport des concentrations liquide/glace est insensible à la valeur de  $\alpha$  pour peu que :

$$\frac{\alpha}{\beta_i l_{d,i} \tanh\left(\frac{h}{l_{d,i}}\right)} \gg 1 \quad (\text{B.17})$$

Ceci est d'autant plus vrai pour  $i=g$ , car la longueur de diffusion dans la glace est très faible. On a d'autre part  $l_{d,l}$  de l'ordre du centimètre. Aussi, si l'on suppose que  $h_{mes} = V_{mes} / S_0 \approx 5$  cm et  $\beta_i \approx 0,5$ , et que la hauteur de l'échantillon  $h > 2 l_{d,i} \approx 2$  cm (d'où  $\tanh(h/l_{d,i}) \approx 1$ ), le rapport des concentrations devient insensible aux paramètres géométriques, et devient égal au rapport des longueurs de diffusion, donc à la racine carrée du rapport des coefficients de diffusion. La valeur déduite du coefficient de diffusion dépend donc peu de la géométrie. Avec les valeurs précédentes (et  $h \approx 5$  cm), on trouve :

$$D_g \approx 6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur ne prend pas en compte l'éventuelle adsorption du radon sur les parois de la chambre de mesure à  $-20^\circ\text{C}$ . La valeur déduite est donc peut-être une limite inférieure.

Notons en passant que si la longueur de diffusion est beaucoup plus grande que la dimension de l'échantillon ( $h/l_d \ll 1$ ), et sachant que  $\cosh(x) \approx 1$  et  $\sinh(x) \approx x$  quand  $x \ll 1$ , on retrouve bien d'après les équations (B.7), (B.9), (B.11) que la concentration est uniforme dans tout l'échantillon ( $C(x,\infty) = C_{mes}(\infty)$ ), et l'équation (B.12) peut s'écrire :

$$C_{mes}(\infty) = \frac{E \rho_b C_{Ra}}{\beta} \left( 1 + \frac{(\lambda + f) h_{mes}}{\lambda \beta h} \right)^{-1} \quad (\text{B.18})$$

Le rapport  $h_{mes} / \beta h$  correspond au rapport entre le volume de la chambre d'accumulation et le volume apparent des pores (incluant le radon dissous et adsorbé).

Dans la formulation mathématique initiale (équations B.1 et B.2), on n'applique le terme de fuite qu'au radon contenu dans le volume de mesure, de sorte que si  $h_{mes} = 0$ , le terme de fuite disparaît (le radon présent dans l'échantillon ne fuit pas du volume). Si l'on applique aussi le terme de fuite au radon contenu dans l'échantillon (ajout d'un terme  $-f C$  dans l'équation B.1), on retrouve, avec  $h/l_d \ll 1$ , l'expression utilisée au chapitre 4 pour l'analyse des résultats de l'expérience d'émanation (équation 4.26).

## Annexe 3

**Calcul des facteurs de thermodiffusion du krypton, du xenon et du radon dans du CO<sub>2</sub> :**

Le facteur de thermodiffusion est calculé à partir de la relation (Hirschfelder *et al.*, 1954) :

$$\alpha_T = (6C_{12}^* - 5) \left( -\frac{S_2}{Q_2} \right) \quad (\text{C.1})$$

avec :

$$S_2 = \frac{m_2}{m_1} \left( \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \right)^{1/2} \frac{\Omega_{22}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \left( \frac{\sigma_{22}}{\sigma_{12}} \right)^2 - \frac{4m_1 m_2 A_{12}^*}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{15m_1(m_2 - m_1)}{2(m_1 + m_2)^2} \quad (\text{C.2})$$

et :

$$Q_2 = \frac{2}{m_1(m_1 + m_2)} \left( \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \right)^{1/2} \frac{\Omega_{22}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \left( \frac{\sigma_{22}}{\sigma_{12}} \right)^2 \left[ \left( \frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) m_2^2 + 3m_1^2 + \frac{8}{5} m_1 m_2 A_{12}^* \right] \quad (\text{C.3})$$

où :

$$A_{12}^* = \frac{\Omega_{12}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \quad (\text{C.4})$$

$$B_{12}^* = 1 + 3C_{12}^* - 3(C_{12}^*)^2 - \frac{(T_{12}^*)^2}{3} \frac{d}{dT} \left( \frac{d \ln \Omega_{12}^{(1,1)*}}{dT^*} \right) \quad (\text{C.5})$$

$$C_{12}^* = 1 + \frac{T_{12}^*}{3} \frac{d \ln \Omega_{12}^{(1,1)*}}{dT^*} \quad (\text{C.6})$$

Les intégrales de collision sont calculées à partir des corrélations semi-empiriques « gaz rares » de Najafi *et al.* (1983), avec les données de Tang et Toennies (2003) pour les potentiels du krypton, du xenon et du radon, et avec les paramètres du CO<sub>2</sub> donnés au chapitre 4. Nous n'avons pas comparé les résultats à ceux qui seraient obtenus avec la corrélation « gaz polyatomiques » de Bousheri *et al.* (1987).



# Annexe 4

## Structure du code de marche aléatoire :

Choix du paramètre  $l_{moy}/a$

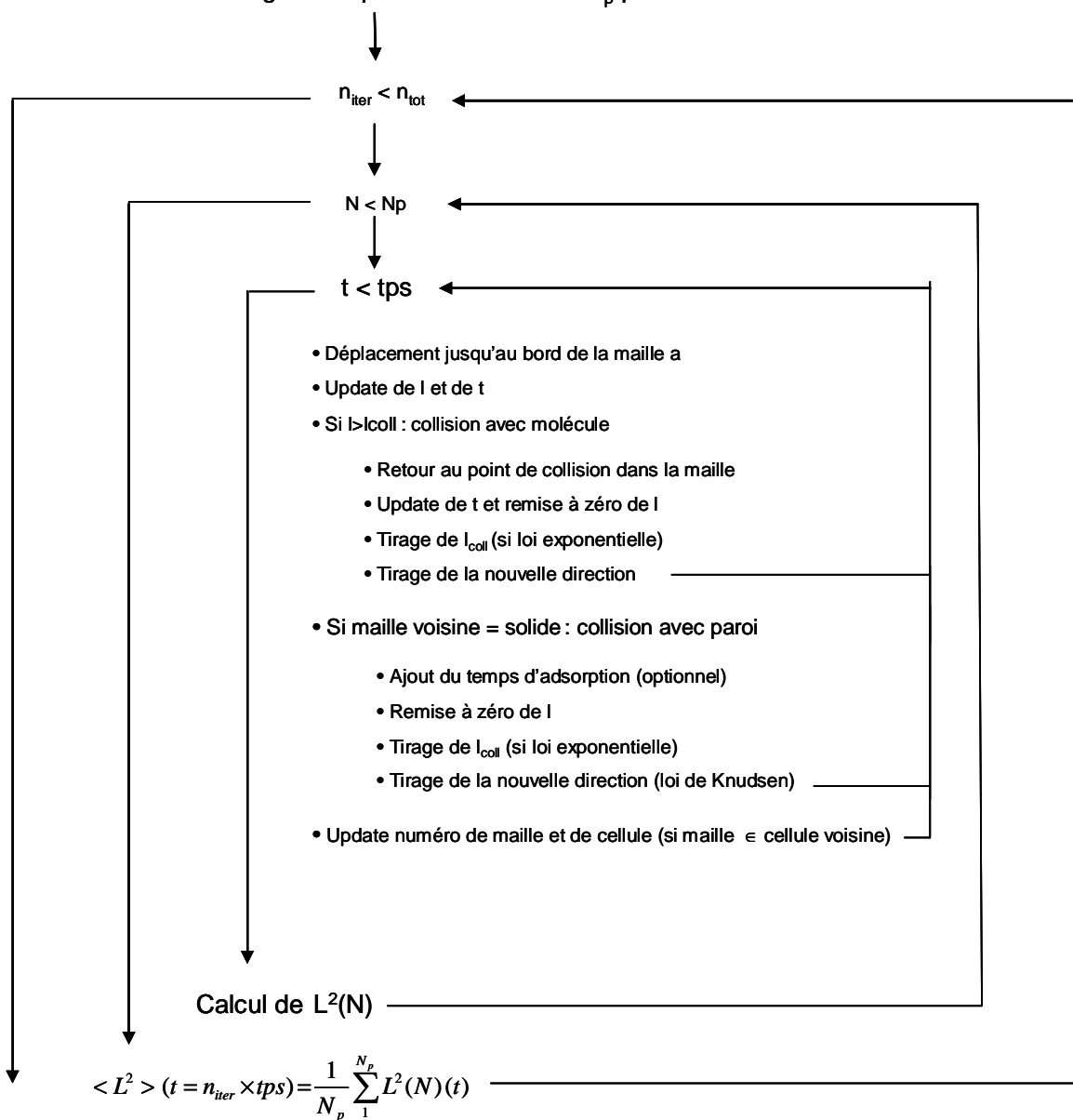
$n_{tot}$  = nombre total d'itérations

Calcul de  $D_m$  et  $v_{th}$  en fonction de la température et de la pression

$tps$  = durée de chaque itération

⇒ Libre parcours moyen  $l_{moy} = 3 \cdot D_m / v_{th}$

Initialisation : Tirage de la position initiale des  $N_p$  particules et de leur orientation



Calcul de  $\langle L^2 \rangle$



# Annexe 5

## Publication :

Meslin P.-Y., J.-C. Sabroux, L. Berger, J.-F. Pineau, E. Chassefière (2006), Evidence of  $^{210}\text{Po}$  on Martian dust at Meridiani Planum, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 111, E09012, doi:10.1029/2006JE002692.

## Lien vers l'article :

<http://www.agu.org/pubs/crossref/2006/2006JE002692.shtml>

## Résumé :

Since the Surveyor and Apollo missions and up to the recent Lunar Prospector mission,  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{210}\text{Po}$  have been key isotopes for understanding gas release events and their spatial and temporal variations on the Moon. Comparatively, these isotopes have drawn much less attention on Mars, if any, despite the wealth of information it could bring on the uppermost meters of the regolith, the exchange of volatiles at the surface, and the atmospheric aerosol cycle. Here we present a statistical analysis of the high-energy end of alpha spectra obtained by the alpha particle X-ray spectrometer onboard Mars Exploration Rover Opportunity and report evidence of  $^{210}\text{Po}$ , a decay product of  $^{222}\text{Rn}$ , attached to atmospheric dust. The  $^{210}\text{Po}$  surface activity on rocks and soils at the landing site is lower than  $3.1 \times 10^{-4} \text{ Bq cm}^{-2}$ , but analysis of spectra obtained on the dust capture magnet reveals a  $^{210}\text{Po}$  activity of  $(4.6 \pm 2.4) \times 10^{-3} \text{ Bq cm}^{-2} (\pm 2\sigma)$ . This difference is due to the very low dust cover index at the landing site. Owing to frequent dust devils, regional and global dust storms that mobilize substantial amounts of dust and homogenize the dust surface layer, we infer that the global average  $^{222}\text{Rn}$  exhalation rate is significantly greater on Mars than on the Moon. This comparison supports the hypothesis that on Mars, radon emanation could be comparatively enhanced by the presence of water in the surficial soil. Analysis of atmospheric spectra yields a radon activity upper limit of  $16 \pm 5 \text{ Bq m}^{-3}$  during nighttime at the landing site.





# Bibliographie

- Abou-Khalil, R.** (2007), Caractéristiques de la charge électrique d'un aérosol radioactif naturel et en particulier des descendants du radon. *Rapport IRSN DSU/SERAC/LPMA/07-03*.
- Adams, J. A. S., P. M. C. Barretto, R. B. Clark et G. E. Fryer** (1973), Radon-222 emanation characteristics of lunar fines. *Proceedings of the Fourth Lunar Science Conference (Supplement 4, Geochimica et Cosmochimica Acta)*, 2, 2097-2104.
- Adler, P. M., C. G. Jacquin et J. A. Quiblier** (1990), Flow in simulated porous media. *International Journal of Multiphase Flow*, 16(4), 691-712.
- Aharonson, O. et N. Schorghofer** (2006), Subsurface ice on Mars with rough topography. *Journal of Geophysical Research*, 111, E11007.
- Alekseyev, F. A. et R. P. Gottikh** (1966), Mechanism of origin of radiometric anomalies over oil deposits. *Int. Geol. Rev.*, 8(10), 1157-1171.
- Allard, P., G. Hammouya et F. Parello** (1998), Diffusive magmatic soil degassing at Soufrière of Guadeloupe, Antilles. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Sciences de la terre et des planètes*, 327, 315-318.
- Allen, C. C., R. V. Morris, D. J. Lindstrom, M. M. Lindstrom et J. P. Lockwood** (1997), JSC Mars-1: Martian regolith simulant. *28th Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract 1797.
- Allen, C. C., R. V. Morris, K. M. Jager, D. C. Golden, D. J. Lindstrom, et al.** (1998), Martian regolith simulant JSC Mars-1. *29th Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract 1690.
- Almén, O. et G. Bruce** (1961), Collection and sputtering experiments with noble gas ions. *Nuclear Instruments and Methods*, 11, 257-278.
- Anders, E. et N. Grevesse** (1989), Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 197-214.
- Anderson, D. M.** (1972), Internal constitution of Mars. *Journal of Geophysical Research*, 77, 789-795.
- Anderson, D. M. et A. R. Tice** (1972), Predicting unfrozen water contents in frozen soils from surface area measurements. *Highway Research Record*, 383, 12-18.
- Archie, G. E.** (1942), The electrical resistivity as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. Am. Instr. Metal. Eng.*, 146, 54-62.
- Armstrong, F. E. et R. J. Heemstra** (1973), Radiation halos and hydrocarbon reservoirs; A review. *Information circular 8579, U.S. Bureau of Mines, GPO*.
- Atreya, S., P. R. Mahaffy et A. S. Wong** (2007), Methane and related trace species on Mars: Origin, loss, implications for life, and habitability. *Planetary and Space Science*, 55(3), 358-369.
- Ballenegger, V., S. Picaud et C. Toubin** (2006), Molecular dynamics study of diffusion of formaldehyde in ice. *Chemical Physics Letters*, 432, 78-83.
- Ballou, E. V., P. C. Wood, T. Wydeven, M. E. Lehwalt et R. E. Mack** (1978), Chemical interpretation of Viking Lander 1 life detection experiment. *Nature*, 271, 644-645.
- Bandfield, J. L.** (2007), High-resolution subsurface water-ice distributions on Mars. *Nature*, 447, 64-67.

- Barillon, R., A. Özgümüş et A. Chambaudet (2005), Direct recoil radon emanation from crystalline phases. Influence of moisture content. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11), 2735-2744.
- Barretto, P. M. C. (1975), Radon-222 emanation characteristics of rocks and minerals. *Proc. AIEA Panel on Uranium Mining, Washington, IAEA-PL-565/1*, 129-148.
- Basilevsky, A. T., B. N. Ryzhenko et A. M. Abdrakhimov (2006), Differential mobility of uranium and thorium in aqueous solutions as potential indicator of past geochemical environment on Mars. *Conference on Martian sulfates as recorders of atmospheric-fluid-rock interactions*, Abstract 7031.
- Baubron, J.-C., P. Allard, J.-C. Sabroux, D. Tedesco et J.-P. Toutain (1991), Soil gas emanations as precursory indicators of volcanic eruptions. *Journal of the Geological Society*, 148(3), 571-576.
- Beck, P., J. A. Barrat, P. Gillet, M. Wadhwa, I. A. Franchi, et al. (2006), Petrography and geochemistry of the chassignite Northwest Africa 2737 (NWA 2737). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2127-2139.
- Beckman, I. N. et V. Balek (2002), Theory of Emanation Thermal Analysis XI. Radon diffusion as the probe of microstructure changes in solids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67, 49-61.
- Beckman, I. N., I. M. Buntseva et V. Balek (2004), Emanation-Thermal Analysis of fibrous basalt sorbents. *Radiochemistry*, 46(1), 84-90.
- Beckman, I. N. et V. Balek (2005), Theory of Emanation Thermal Analysis XII. Modelling of radon diffusion release from disordered solids on heating. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, 755-759.
- Bekri, S. et P. M. Adler (2002), Dispersion in multiphase flow through porous media. *International Journal of Multiphase Flow*, 28, 665-697.
- Bekri, S., J. Howard, J. Muller et P. M. Adler (2003), Electrical resistivity index in multiphase flow through porous media. *Transport in Porous Media*, 51, 41-65.
- Beks, J. P., D. Eisma et J. van der Plicht (1998), A record of atmospheric <sup>210</sup>Pb deposition in the Netherlands. *The Science of the Total Environment*, 222, 35-44.
- Bibring, J.-P., Y. Langevin, J. F. Mustard, F. Poulet, R. E. Arvidson, et al. (2006), Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars express data. *Science*, 312, 400-404.
- Bish, D. L., J. W. Carey et C. I. Fialips (2003), Water-bearing minerals on Mars: Source of observed mid-latitude water? *34th Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract 1786.
- Bjorkholm, P., L. Golub et P. Gorenstein (1973), Detection of nonuniform distribution of polonium-210 on the Moon with the Apollo 16 alpha particle spectrometer. *Science*, 180, 957-959.
- Blackadar, A. K. (1962), The vertical distribution of wind and turbulent exchange in neutral atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 67, 3095-3102.
- Bossus, D. A. W. (1984), Emanating power and specific surface area. *Radiation protection Dosimetry*, 7, 73-76.
- Böttger, H. M., S. R. Lewis, P. L. Read et F. Forget (2005), The effects of the martian regolith on GCM water cycle simulations. *Icarus*, 177, 174-189.
- Boushehri, A., J. Bzowski, J. Kestin et E. A. Mason (1987), Equilibrium and transport properties of eleven polyatomic gases at low density. *Journal of Chemical Physics*, 16(3), 445-466.

- Boynton, W. V., W. C. Feldman, S. W. Squyres, T. H. Prettyman, J. Brückner, *et al.* (2002), Distribution of hydrogen in the near surface of Mars: Evidence for subsurface ice deposits. *Science*, 297(5578), 81-85.
- Boynton, W. V., G. F. Taylor, L. G. Evans, R. C. Reedy, R. D. Starr, *et al.* (2007), Concentration of H, Si, Cl, K, Fe, and Th in the low- and mid-latitude regions of Mars. *Journal of Geophysical Research*, 112(E12S99).
- Brandford, D., D. Fowler et M. V. Moghaddam (2004), Study of aerosol depositing at a wind exposed forest edge using  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  soil inventories. *Water, Air, and Soil Pollution*, 157, 107-116.
- Bricard, J. (1977), Physique des Aérosols - 1ère Partie. *Rapport CEA-R-4831(1)*.
- Brown, F. et J. A. Davies (1963), The effect of energy and integrated flux on the retention and range of inert gas ions injected at keV energies in metals. *Canadian Journal of Physics*, 41, 844-857.
- Brutsaert, W. (1982), Evaporation into the atmosphere: Theory, history, and applications. D. Reidel, Dordrecht.
- Bukowski, R., J. Sadlej, B. Jerzierski, P. Jankowski, K. Szalewicz, *et al.* (1999), Intermolecular potential of carbon dioxide dimer from symmetry-adapted perturbation theory. *Journal of Chemical Physics*, 110(8), 3785-3802.
- Bzowski, J., E. A. Mason et J. Kestin (1988), On combination rules for molecular Van der Waals potential-well parameters. *International Journal of Thermophysics*, 9(1), 131-143.
- Bzowski, J., J. Kestin, E. A. Mason et F. J. Uribe (1990), Equilibrium and transport properties of gas mixtures at the low density: eleven polyatomic gases and five noble gases. *Journal of Chemical Physics*, 19(5), 1179-1231.
- Cantor, B. A., P. B. James, M. Caplinger et M. J. Wolff (2001), Martian dust storms: 1999 Mars Orbiter Camera observations. *Journal of Geophysical Research*, 106(E10), 23653-23688.
- Carter, G., D. G. Armour, S. E. Donnelly, D. C. Ingram et R. P. Webb (1980), The injection of inert gas into solids: their trapping and escape. *Radiation Effects*, 53, 143-174.
- Cavaleru, A. O. R., D. G. Armour et G. Carter (1972), The entrapment and thermal evolution of low energy inert gas ions injected into borosilicate glass. *Vacuum*, 22(8), 321-325.
- Cavaleru, A. O. R., C. M. Morley, D. G. Armour et G. Carter (1973), Thermal evolution of low energy inert gas ions injected into Cu,  $\text{UO}_2$  and glass. *Radiation Effects*, 18, 87-94.
- Chakraborti, P. K. (1966), Intermolecular potential of radon. *Journal of Chemical Physics*, 44, 3137-3138.
- Chapman, S. (1929), Thermal diffusion of rare constituents in gas-mixtures. *Philosophical Magazine* S.7, 7(41), 1-16.
- Chapman, S. et T. G. Cowling (1970), The mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge University Press.
- Chen, J. H. et G. J. Wasserburg (1986), Formation ages and evolution of Shergotty and its parent planet from U-Th-Pb systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 955-968.
- Chevillard, A., P. Ciais, U. Karstens, M. Heimann, M. Schmidt, *et al.* (2002), Transport of  $^{222}\text{Rn}$  using the regional model REMO: a detailed comparison with measurements over Europe. *Tellus*, 54B, 850-871.

- Clifford, S. (1987), Polar basal melting on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 92(B9), 9135-9152.
- Clifford, S. M. et D. Hillel (1983), The stability of ground ice in the equatorial region of Mars. *Journal of Geophysical Research*, 88(B3), 2454-2474.
- Coelho, D., J. F. Thovert et P. M. Adler (1997), Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles. *Physical Review E*, 55(2), 1959-1978.
- Cohen, L. D., S. Barr, R. Krablin et H. Newstein (1972), Steady-state vertical turbulent diffusion of radon. *Journal of Geophysical Research*, 77(15), 2654-2668.
- Crotts, A. (2007), Lunar outgassing, Transient Phenomena and the return to the Moon, I: Existing data. *arXiv, astro-ph*, arXiv:0706.3949v1.
- Crozier, W. D. et N. Biles (1966), Measurements of radon 220 (thoron) in the atmosphere below 50 centimeters. *Journal of Geophysical Research*, 71(20), 4735-4741.
- Currie, J. (1960), Gaseous diffusion in porous media. Part 1: A non-steady state method. Part 2: Dry granular materials. *British Journal of Applied Physics*, 11, 314-324.
- Currie, L. A. (1968), Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry*, 40(3), 586-593.
- de Boer, J. H. (1968), The dynamical character of adsorption. Clarendon Press, Oxford.
- de Dios, A. C. et C. J. Jameson (1997), The  $^{129}\text{Xe}$  nuclear shielding surfaces for Xe interacting with linear molecules  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{CO}$ . *Journal of Chemical Physics*, 107(11), 4253-4270.
- Derjaguin, B. (1946), Measurement of the specific surface of porous and disperse bodies by their resistance to the flow of rarefied gases. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS*, 53(7), 623-626.
- Dondi, F. et M. Remelli (1986), The characteristic function method in the stochastic theory of chromatography. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(9), 1885-1891.
- Donev, J. M. (2003), Non-contact atomic force microscopy studies of Amorphous Solid Water deposited on Au(111). *PhD Thesis, University of Washington*.
- Dörr, H. et K. O. Münnich (1990),  $^{222}\text{Rn}$  flux and soil air concentration profiles in West Germany. Soil Rn as tracer for gas transport in the unsaturated soil zone. *Tellus*, 42B, 20-28.
- Dreibus, G., R. Haubold, W. Huisl et B. Spettel (2007), Gain and loss of uranium by meteorites and rocks, and implications for the redistribution of uranium on Mars. *Meteoritics and Planetary Science*, 42(6), 951-962.
- Duenas, C., M. C. Fernandez, J. Carretero et M. Perez (1993), Relationship between radon 222 daughter and ThB concentrations in surface air with atmospheric stability. *Journal of Geophysical Research*, 98(D7), 12,895-12,899.
- Durbin, L. et R. Kobayashi (1962), Diffusion of krypton-85 in dense gases. *Journal of Chemical Physics*, 37, 1643.
- Eichler, B., P. Zimmermann et H. W. Gäggeler (2000), Adsorption of radon on ice surface. *Journal of Physical Chemistry*, 104, 3126-3131.
- Ely, J. F. et H. J. M. Hanley (1975), The statistical mechanics of non-spherical polyatomic molecules Application to the properties of the carbon dioxide. *Molecular Physics*, 30(2), 565-578.

- Epstein, P. S.** (1924), On the resistance experienced by spheres in their motion through gases. *Physical Review*, 23(6), 710-733.
- Erdi-Krausz, G., M. Matolin, B. Minty, J. P. Nicolet, W. S. Reford, et al.** (2003), Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data. *Rapport AIEA, IAEA-TECDOC-1363*.
- Evans, L. G., G. M. Watson et E. A. Mason** (1962), Gaseous diffusion in porous media. II. Effect of pressure gradients. *Journal of Chemical Physics*, 36(7), 1894-1902.
- Evans, R. B., G. M. Watson et E. A. Mason** (1961), Gaseous diffusion in porous media at uniform pressure. *Journal of Chemical Physics*, 35(6), 2076-2083.
- Fanale, F. P. et W. A. Cannon** (1979), Mars: CO<sub>2</sub> adsorption and capillary condensation on clays-significance for volatile storage and atmospheric history. *Journal of Geophysical Research*, 84(B14), 8404-8414.
- Feichter, J. et P. J. Crutzen** (1990), Parameterization of vertical tracer transport due to deep cumulus convection in a global transport model and its evaluation with <sup>222</sup>Rn measurements. *Tellus*, 42B, 100-117.
- Feldman, W. C., W. V. Boynton, R. L. Tokar, T. H. Prettyman, O. Gasnault, et al.** (2002), Global distribution of neutrons from Mars: Results from Mars Odyssey. *Science*, 297(5578), 75-78.
- Feldman, W. C.** (2004), Global distribution of near-surface hydrogen on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 109, E09006.
- Feldman, W. C., T. H. Prettyman, S. Maurice, R. Elphic, H. O. Funsten, et al.** (2005), Topographic control of hydrogen deposits at mid- to low latitudes of Mars. *Lunar and Planetary Science Conference XXXVI*, (1328), 1-2.
- Ferreira, A. G. M. et L. Q. Lobo** (2007), On the vapour pressure of radon. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 1404-1406.
- Ferry, C.** (2000), La migration du radon 222 dans un sol. Application aux stockages de résidus issus du traitement des minerais d'uranium. *Rapport de thèse - Université de Paris-Sud - Rapport CEA-R-5946*.
- Ferry, C., P. Richon, A. Beneito et M.-C. Robé** (2001), Radon exhalation from uranium mill tailings: experimental validation of a 1-D model. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54, 99-108.
- Ferry, C., P. Richon, A. Beneito et M.-C. Robé** (2002), Evaluation of the effect of a cover layer on radon exhalation from uranium mill tailings: transient radon flux analysis. *Journal of Environmental Radioactivity*, 63, 49-64.
- Fialips, C. I., J. W. Carey, D. T. Vaniman, D. L. Bish, W. C. Feldman, et al.** (2005), Hydration state of zeolites, clays, and hydrated salts under present-day martian surface conditions: Can hydrous minerals account for Mars Odyssey observations of near-equatorial water-equivalent hydrogen? *Icarus*, 178, 74-83.
- Fishbaugh, K. E. et J. W. Head** (2001), Comparison of the north and south polar caps on Mars: New observations from MOLA data and discussion of some outstanding questions. *Icarus*, 154(1), 145-163.
- Fisher, D. A.** (2005), A process to make massive ice in the martian regolith using long-term diffusion and thermal cracking. *Icarus*, 179, 387-397.
- Fleischer, R. L.** (1983), Theory of alpha recoil effects on radon release and isotopic disequilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 779-784.

- Flügge, S. et K. E. Zimens (1939)**, The determination of grain size and diffusion constant by the emanation power. The theory of the emanation method. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B42, 179-220.
- Foley, C. N., T. Economou, R. N. Clayton et W. Dietrich (2003)**, Calibration of the Mars Pathfinder alpha proton X-ray spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, 108(E12, 8095), 1-36.
- Forget, F., F. Hourdin, R. Fournier, F. Hourdin, O. Talagrand, et al. (1999)**, Improved general circulation models of the Martian atmosphere from the surface to above 80 km. *Journal of Geophysical Research*, 104(E10), 24,155-24,175.
- Forget, F., R. M. Haberle, F. Montmessin, B. Levrard et J. W. Head (2006)**, Formation of glaciers on Mars by atmospheric precipitation at high obliquity. *Science*, 311, 368-371.
- Formisano, V., S. Atreya, T. Encrenaz, N. Ignatiev et M. Giuranna (2004)**, Detection of methane in the atmosphere of Mars. *Science*, 306(5702), 1758-1761.
- Friesen, L. J. (1974)**, Radon diffusion and migration at low pressures, in the laboratory end on the Moon. *Rapport de thèse - Rice University*.
- Friesen, L. J. et J. A. S. Adams (1976)**, Low pressure radon diffusion - A laboratory study and its implications for lunar venting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 375-380.
- Fuchs, N. A. et I. B. Stechkina (1963)**, *Soviet physics - Tech. Physics*, 8(1), 92.
- Gan, T. H., G. C. Mason, K. N. Wise, S. Whittlestone et H. A. Wyllie (1986)**, Desorption of  $^{222}\text{Rn}$  by moisture and heat. *Health Physics*, 50, 407-410.
- Ganzeveld, L., J. Lelieveld et G. J. Roelofs (1998)**, A dry deposition parametrization for sulfur oxides in a chemistry and general circulation model. *Journal of Geophysical Research*, 103(D5), 5679-5694.
- Garvin, J. B., S. E. H. Sakimoto, J. J. Frawley, C. C. Schnetzler et H. M. Wright (2000)**, Topographic evidence for geologically recent near-polar volcanism on Mars. *Icarus*, 145(2), 648-652.
- Gaul, W. C. (2003)**, The application of moment analysis to the dynamic adsorption of radon by activated carbon. *PhD Thesis, University of South Carolina*.
- Gaul, W. C. et D. W. Underhill (2005)**, Dynamic adsorption of radon by activated carbon. *Health Physics*, 88(4), 371-378.
- Gavril, D., K. R. Atta et G. Karaiskakis (2004)**, Determination of collision cross-sectional parameters from experimentally measured gas diffusion coefficients. *Fluid Phase Equilibria*, 218, 177-188.
- Genthon, C. et A. Armengaud (1995)**, Radon 222 as a comparative tracer of transport and mixing in two general circulation models of the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 100(D2), 2849-2866.
- George, A. C. (1981)**, Radon flux measurement. In USDOE Report EML-399. Edited by U.S. Department of Energy. New York, pp. 207-212.
- Giddings, C. et H. Eyring (1955)**, A molecular dynamic theory of chromatography. *Journal of Chemical Physics*, 59, 416.
- Giddings, J. C. (1965)**, Dynamics of chromatography. Part I. Principles and theory. Edward Arnold Ltd., London.
- Giddings, J. K. et R. A. Keller (1968)**, Advances in chromatography. 6, 173-209.

- Ginzbourg, I. et P. M. Adler** (1994), Boundary flow condition analysis for the three-dimensional lattice Boltzmann model. *Journal de Physique II*, 4(2), 191-214.
- Ginzbourg, I. et P. M. Adler** (1995), Surface tension models with different viscosities. *Transport in Porous Media*, 20(1-2), 37-76.
- Giorgi, F.** (1986), A particle dry-deposition parameterization scheme for use in tracer transport models. *Journal of Geophysical Research*, 91(D9), 9794-9806.
- Giorgi, F.** (1988), Dry deposition velocities of atmospheric aerosols as inferred by applying a particle dry deposition parameterization to a general circulation model. *Tellus*, 40B, 23-41.
- Giral, I., Y. Le Moullec, B. Festy, P. Richon et M.-C. Robe** (1995), Evolution comparée des teneurs en polluants chimiques et en radon dans une atmosphère urbaine. *Papers from the World Clean Air Congress*.
- Gorenstein, P. et P. Bjorkholm** (1972), Observation of lunar radon emanation with the Apollo 15 alpha particle spectrometer. *Proceedings of the Third Lunar Science Conference*, 2, 2179-2187.
- Gorenstein, P. et P. Bjorkholm** (1973), Detection of radon emanation from the crater Aristarchus by the Apollo 15 Alpha Particle Spectrometer. *Science*, 179(4075), 792-794.
- Goto, K., T. Hondoh et A. Higashi** (1986), Determination of diffusion coefficients of self-interstitials in ice with a new method of observing climb of dislocations by X-Ray topography. *Japanese Journal of Applied Physics*, 25(3), 351.
- Greenwood, J.** (2002), The correct and incorrect generation of a cosine distribution of scattered particles for Monte-Carlo modelling of vacuum systems. *Vacuum*, 67(2), 217-222.
- Gregg, S. J. et K. S. W. Sing** (1982), Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London.
- Greve, R.** (2007 (in press)), Scenarios for the formation of Chasma Boreale. *Icarus*.
- Grew, K. E. et J. N. Mundy** (1961), Thermal diffusion in some mixtures of inert gases. *The Physics of Fluids*, 4(11), 1325-1332.
- Grimm, R. E., D. E. Stillman et S. F. Dec** (2007), Abundance and electrical properties of interfacial water in the Martian regolith. *Lunar and Planetary Science Conference XXXVIII*, Abstract 2249.
- Grjebine, T., G. Lambert et J. C. Le Rouley** (1972), Alpha spectrometry of a surface exposed lunar rock. *Earth and Planetary Science Letters*, 14, 322-324.
- Grubner, O.** (1968), Statistical moments theory of gas-solid chromatography: Diffusion-controlled kinetics. In *Advances in Chromatography*. Edited by J.C. Giddings and R.A. Keller Marcel Dekker, Inc. New York, pp. 173-209.
- Grushka** (1972), Chromatographic peak shapes. Their origin and dependence on the experimental parameters. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(18), 2586-2593.
- Hahn, B. C., S. M. McLenman, G. F. Taylor, W. V. Boynton, J. M. Dohm, et al.** (2007), Mars Odyssey gamma ray spectrometer elemental abundances and apparent relative surface age: implications for martian crustal evolution. *Journal of Geophysical Research*, 112(E03S11).
- Harrison, G. E.** (1937), The thermal diffusion of radon gas mixtures. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 161(904), 80-94.
- Harrison, G. E.** (1942), The thermal diffusion of radon gaz mixtures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 181(984), 93-100.

- Head, J. W., H. Hiesinger, M. A. Ivanov, M. A. Kreslavsky, S. Pratt, *et al.* (1999), Possible ancient oceans on Mars: evidence from Mars Orbital Laser Altimeter data. *Science*, 286(5447), 2134-2137.
- Head, J. W., J. F. Mustard, M. A. Kreslavsky, R. E. Milliken et D. R. Marchant (2003), Recent ice ages on Mars. *Nature*, 426(6968), 797-802.
- Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss et R. B. Bird (1954), The molecular theory of gases and liquids. John Wiley & Sons.
- Hirst, W. et G. E. Harrison (1939), The diffusion of radon gas mixtures. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 169(939), 573-586.
- Hobbs, P. V. (1974), Ice Physics. Clarendon Press, Oxford.
- Hodge, V. F., D. E. Farmer, T. Diaz et R. L. Orndorff (2005), Prompt detection of alpha particles from  $^{210}\text{Po}$ : Another clue to the origin of rock varnish? *Journal of Environmental Radioactivity*, 78, 331-342.
- Hodges, R. R. (1972), Response of lunar atmosphere to volcanic gas releases. *Planetary and Space Science*, 20(11), 1849-1864.
- Hodges, R. R., J. H. Hoffman, F. S. Johnson et D. E. Evans (1973), Composition and dynamics of lunar atmosphere. *Lunar and Planetary Science Conference*, 4, 374.
- Hodges, R. R. (1974), The lunar atmosphere. *Icarus*, 21(4), 415-426.
- Hodges, R. R. (1975), Formation of the lunar atmosphere. *The Moon*, 14, 139-157.
- Hodges, R. R. (1977), Release of radiogenic gases from the Moon. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 14(3), 282-288.
- Högström, U. (1987), Non-dimensional wind and temperature profiles in the atmospheric surface layer: A re-evaluation. *Boundary-Layer Meteorology*, 42(1-2), 55-78.
- Hourdin, F., L. V. P., F. Forget et O. Talagrand (1993), Meteorological variability and annual surface pressure cycle on Mars. *Journal of Atmospheric Sciences*, 50(3625-3640), 1-27.
- Hourdin, F. et A. Armengaud (1999), The use of finite-volume methods for atmospheric advection of trace species. Part I: test of various formulations in a general circulation model. *Monthly Weather Review*, 127, 822-837.
- Hourdin, F. et A. Armengaud (2003), On the use of finite volume methods for atmospheric advection of trace species: I. Test of various formulations in a general circulation model. *Monthly Weather Review*, 1-21.
- Hudson, T. L., O. Aharonson, N. Schorghofer, C. B. Farmer, M. H. Hecht, *et al.* (2007), Water vapor diffusion in Mars subsurface environments. *Journal of Geophysical Research*, 112(E05016).
- Igarashi, G., S. Saeki, N. Takahata, S. K., S. Tasaka, *et al.* (1995), Ground-Water Radon Anomaly Before the Kobe Earthquake in Japan. *Science*, 269(5220), 60-61.
- Iida, M., Y. Ohshima et Y. Endo (1993), Induced dipole moments and intermolecular force fields of rare gas-CO<sub>2</sub> complexes studies by Fourier-transform microwave spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 97, 357-362.
- Ikeda-Fukazawa, T., S. Horikawa, T. Hondoh et K. Kawamura (2002), Molecular dynamics studies of molecular diffusion in ice Ih. *Journal of Chemical Physics*, 117(8), 3886-3896.
- Ikeda-Fukazawa, T., K. Kawamura et T. Hondoh (2004a), Diffusion of nitrogen gas in ice Ih. *Chemical Physics Letters*, 385, 467-471.



- Ikeda-Fukazawa, T., K. Kawamura et T. Hondoh (2004b)**, Mechanism of molecular diffusion in ice crystals. *Molecular Simulation*, 30(13-15), 973-979.
- Ikeda-Fukazawa, T., K. Fukumizu, K. Kawamura, S. Aoki, T. Nakazawa, et al. (2005)**, Effects of molecular diffusion on trapped gas composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 229, 183-192.
- Iskandar, D., H. Yamazawa et T. Iida (2004)**, Quantification of the dependency of radon emanation power on soil temperature. *Applied Radiation and Isotopes*, 60, 971-973.
- Israël, H. (1951)**, Radioactivity of the atmosphere. In *Compendium of Meteorology*. Edited by Am. Met. Soc. Boston, pp. 155-161.
- Jacob, D. J. et M. J. Prather (1990)**, Radon-222 as a test of convective transport in a general circulation model. *Tellus*, 42B, 118-134.
- Jacob, D. J., M. J. Prather, P. J. Rasch, R.-L. Shia, Y. J. Balkanski, et al. (1997)**, Evaluation and intercomparison of global atmospheric transport models using <sup>222</sup>Rn and other short-lived tracers. *Journal of Geophysical Research*, 102(D5), 5953-5970.
- Jacobi, W. et K. André (1963)**, The vertical distribution of radon 222, radon 220 and their decay products in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 68(13), 3799-3814.
- Jacobson, M. Z. (1999)**, *Fundamentals of atmospheric modeling*. Cambridge University Press.
- Jakosky, B. M. et C. B. Farmer (1982)**, The seasonal and global behavior of water vapor in the Mars atmosphere - Complete global results of the Viking atmospheric water detector experiment. *Journal of Geophysical Research*, 87, 2999-3019.
- Jakosky, B. M., M. T. Mellon, E. S. Varnes, W. C. Feldman, W. V. Boynton, et al. (2005)**, Mars low-latitude neutron distribution: possible remnant near-surface water-ice and a mechanism for its recent emplacement. *Icarus*, 175, 58-67.
- Jambon, A., H. Weber et O. Braun (1986)**, Solubility of He, Ne, Ar, Kr and Xe in a basalt melt in the range of 1250-1600°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 401-408.
- Jänchen, J., D. L. Bish, D. T. F. Möhlmann et H. Stach (2005)**, Experimental studies of the water sorption properties of Mars-relevant porous minerals and sulfates. *Lunar and Planetary Science XXXVI*, 1263.
- Jänchen, J., D. L. Bish, D. T. F. Möhlmann et H. Stach (2006)**, Investigation of the water sorption properties of Mars-relevant micro-and mesoporous minerals. *Icarus*, (180), 353-358.
- Josse, B., P. Simon et V.-H. Peuch (2004)**, Radon global simulations with the multiscale chemistry and transport model MOCAGE. *Tellus*, 56B, 339-356.
- Jouglet, D., F. Poulet, R. E. Milliken, J. F. Mustard, J. P. Bibring, et al. (2007)**, Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 1. Analysis of the 3 mm hydration feature. *Journal of Geophysical Research*, 112(E08S06).
- Kargel, J., V. R. Baker, J. Begét, J. P. Lockwood, T. Péwé, et al. (1995)**, Evidence of ancient continental-glaciation in the Martian northern plains. *Journal of Geophysical Research*, 100(E3), 5351-5368.
- Karunatillake, S., S. W. Squyres, G. F. Taylor, J. M. Keller, O. Gasnault, et al. (2006)**, Composition of northern low-albedo regions of Mars: insights from the Mars Odyssey gamma ray spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, 111(E03S05).
- Kay, B. D., K. Lykke, J. Creighton et S. Ward (1989)**, The influence of adsorbate hydrogen bonding in molecular chemisorption: NH<sub>3</sub>, HF, and H<sub>2</sub>O on Au(111). *Journal of Chemical Physics*, 5120.

- Kazankin, Y. N., A. M. Trofimov et L. K. Mikhailova (1978), Adsorption of radon on modern activated charcoals. *Radiokhimiya*, 20(3), 426-430.
- Kelly, R. et C. Jech (1967), Inert-gas diffusion as a probe for lattice defects in ionic crystals. *Proc. Brit. Ceramic Soc.*, 9, 243-258.
- Kestin, J., S. T. Ro et W. Wakeham (1972), An extended law of corresponding states for the equilibrium and transport properties of the noble gas. *Physica*, 58, 165-211.
- Kestin, J. et S. T. Ro (1976), Transport properties of nine binary and two ternary mixtures of gases at low density. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 80(7), 619-624.
- Kieffer, H. H., T. Z. Martin, A. R. Peterfreund, B. M. Jakosky, E. D. Miner, *et al.* (1977), Thermal and albedo mapping of Mars during the Viking primary mission. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4249-4291.
- King, C. Y. (1978), Radon emanation on San Andreas fault. *Nature*, 271, 516-519.
- King, C. Y. (1990), Gas-geochemical approaches to earthquake prediction. In Radon monitoring in radioprotection, environmental radioactivity and Earth sciences. Edited by L. Tommasino, G. Furlan, H.A. Khan and M. Monnin World Scientific. Singapour, pp. 244-274.
- Kossacki, K. J., W. J. Markiewicz, M. D. Smith, D. Page et J. B. Murray (2006), Possible remnants of frozen mud lake in southern Elysium, Mars. *Icarus*, 181, 363-374.
- Kraft, M. D., J. R. Michalski et T. G. Sharp (2005), Palagonite-like alteration products on the Earth and Mars 2: Secondary mineralogy of crystalline basalts weathered under semi-arid conditions. 36<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference, Abstract 1376.
- Kraner, H. W., G. L. Schröder, G. Davidson et J. W. Carpenter (1966), Radioactivity of the Lunar surface. *Science*, 152(3726), 1235-1236.
- Krasnopolsky, V. A., J. P. Maillard et T. C. Owen (2004), Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *Icarus*, 172(2), 537-547.
- Krishnaswami, S. et D. E. Seidemann (1987), Comparative study of <sup>222</sup>Rn, <sup>40</sup>Ar, <sup>39</sup>Ar and <sup>37</sup>Ar leakage from rocks and minerals: Implications for the role of nanopores in gas transport through natural silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 655-658.
- Kritz, M. A., S. W. Rosner, K. K. Kelly, M. Löwenstein et K. R. Chan (1993), Radon measurements in the lower tropical stratosphere: Evidence for rapid vertical transport and dehydration of tropospheric air. *Journal of Geophysical Research*, 98(D5), 8725-8736.
- Kucera, E. (1965), Contribution to the theory of chromatography: linear non-equilibrium elution chromatography. *Journal of Chromatography*, 19(2), 237-248.
- Lambert, G., B. Ardouin, M. Nezami et G. Polian (1966), Possibilities of using lead 210 as an atmospheric tracer. *Tellus*, XVIII(2), 421-426.
- Lambert, G. et G. Polian (1968), Les "orages radoniques" en Terre Adélie (Antarctique). *Journées d'Electronique de Toulouse, L'électronique nucléaire et la radioprotection*.
- Lambert, G., P. Bristeau et G. Polian (1972), Mise en évidence de la faiblesse des migrations du radon à l'intérieur des grains de roche. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Série D*, 274(25), 3333-3336.
- Lambert, G. et P. Bristeau (1973), Migration des atomes de radon implantés dans les cristaux par énergie de recul. *Journal de Physique Colloques*, 34(C5), 137-138.

- Lambert, G., T. Grjebine, P. Bristeau et J. C. Le Roulley (1973), Excess of polonium 210 at the surface of Apollo 15 fines. *Proceedings of the Fourth Lunar Science Conference (Supplement 4, Geochimica et Cosmochimica Acta)*, 2, 2183-2188.
- Lambert, G., G. Polian, J. Sanak, B. Ardouin, A. Buisson, *et al.* (1982), Cycle du radon et de ses descendants: application à l'étude des échanges troposphère-stratosphère. *Annales Geophysicae*, 38(4), 497-531.
- Lambert, G., J.-C. Le Roulley et M. Kritz (1990), Box model for radon transfers into the stratosphere. *Tellus*, 42(B), 135-141.
- Lapidus, L. et N. R. Amundson (1952), Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *Journal of Physical Chemistry*, 56, 984-988.
- Larson, R. E. (1974), Radon profiles over Kilauea, the Hawaiian Islands and Yukon Valley snow cover. *Pure and Applied Geophysics*, 112(1), 204-208.
- Laskar, J., A. C. M. Correia, M. Gastineau, F. Joutel, B. Levrard, *et al.* (2004), Long term evolution and chaotic diffusion of the diffusion of the insolation quantities of Mars. *Icarus*, 170, 343-364.
- Lawson, S. L., W. C. Feldman, K. R. Moore, D. J. Lawrence, S. Maurice, *et al.* (2001), Preliminary results from the Lunar Prospector Alpha Particle Spectrometer. *Lunar and Planetary Science XXXII*, 2160.
- Lawson, S. L., W. C. Feldman, D. J. Lawrence, K. R. Moore, R. Elphic, *et al.* (2005), Recent outgassing from the lunar surface: the lunar prospector alpha particle spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, 110(E09009), 1-8.
- Le Druillenec, T. (2007), Influence de l'hydrogéologie, de la lithologie et de la géochimie sur la variabilité des concentrations en radon-222 dans un aquifère en milieu fracturé de socle: exemple du site de Ploemeur. *Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale*.
- Le Roulley, J.-C. (1975), Le radon-222 sur la Lune. *Rapport de thèse - Université Paris 6*.
- Lee, R. W. et E. F. Hollyday (1987), Radon measurement in streams to determine location and magnitude of ground-water seepage. In *Radon, radium, and other radioactivity in ground water*. Edited by B. Graves Lewis, NWWA. pp. pp. 241-249.
- Leighton, R. R. et B. C. Murray (1966), Behavior of carbon dioxide and other volatiles on Mars. *Science*, 153, 136-144.
- Lemmon, M. T., M. J. Wolff, M. D. Smith, R. T. Clancy, D. Banfield, *et al.* (2004), Atmospheric imaging results from the Mars Exploration Rovers: Spirit and Opportunity. *Science*, 306(5702), 1753-1756.
- Levenson, L. L. (1971), Condensation coefficients of argon, krypton, xenon, and carbon dioxide measured with a quartz crystal microbalance. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 8(5), 629-635.
- Levitz, P. (1993), Knudsen diffusion and excitation transfer in random porous media. *Journal of Chemical Physics*, 97(15), 3813-3818.
- Levrard, B., F. Forget, F. Montmessin et J. Laskar (2004), Recent ice-rich deposits formed at high latitudes on Mars by sublimation of unstable equatorial ice during low obliquity. *Nature*, 431, 1072-1075.
- Lindhard, J. et M. Scharff (1961), Energy dissipation by ions in the kev region. *Physical Review*, 124, 128-130.

- Liu, S. C., J. R. McAfee et R. J. Cicerone (1984), Radon 222 and tropospheric vertical transport. *Journal of Geophysical Research*, 89, 7291-7297.
- London, F. (1930), Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik*, 63(3-4), 245-279.
- Lupu, A. et V. Cuculeanu (2001), Code for calculating the vertical distribution of radon isotopes and their progeny in the atmosphere. *Computer Physics Communicatios*, 141, 149-162.
- Mahowald, N. M., P. J. Rasch, B. E. Eaton, S. Whittlestone et R. G. Prinn (1997), Transport of radon-222 to the remote troposphere using the Model of Atmospheric Transport and Chemistry and assimilated winds from ECMWF and the National Center for Environmental Prediction/NCAR. *Journal of Geophysical Research*, 102(D23), 28139-28152.
- Malhakhov, S. G., V. N. Bakulin, G. V. Dmitrieva, L. V. Kirichenko, D. I. Ssissigina, et al. (1966), Diurnal variations of radon and thoron decay product concentrations in the surface layer of the atmosphere and their washout by precipitations. *Tellus*, XVIII(2), 643-654.
- Mason, E. A. (1954), Transport properties of gases obeying a modified Buckingham (exp-six) potential. *Journal of Chemical Physics*, 22(2), 169-186.
- Mason, E. A. (1957a), Higher approximations for the transport properties of binary gas mixtures. II. Applications. *Journal of Chemical Physics*, 27(3), 782-790.
- Mason, E. A. (1957b), Higher approximations for the transport properties of binary gas mixtures. I. General formulas. *Journal of Chemical Physics*, 27(1), 75- 84.
- Mason, E. A. et L. Monchick (1962), Transport properties of polar-gas mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 36(10), 2746-2757.
- Mason, E. A., R. B. I. Evans et G. M. Watson (1963), Gaseous diffusion in porous media. III. Thermal transpiration. *Journal of Chemical Physics*, 38(8), 1808-1826.
- Mason, E. A. et A. P. Malinauskas (1964), Gaseous diffusion in porous media. IV. Thermal diffusion. *Journal of Chemical Physics*, 41(12), 3815-3819.
- Mason, E. A., A. P. Malinauskas et R. B. I. Evans (1967), Flow diffusion of gases in porous media. *Journal of Chemical Physics*, 46(8), 3199-3216.
- Matissof, G., E. C. Bonniwell et P. J. Whiting (2002), Soil erosion and sediment sources in an Ohio watershed using beryllium-7, cesium-137, and lead-210. *Journal Environ. Qual.*, 31, 54-61.
- Mayer, M. (1997), SIMNRA user's guide. *Report IPP 9/113, Max-Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany.*
- McCourt, F. R. W. (2003a), Thermal diffusion in binary mixtures containing molecular gases. I. Formal expressions in the total-energy-flux and two-flux representations. *Molecular Physics*, 101(14), 2181-2197.
- McCourt, F. R. W. (2003b), Thermal diffusion in binary mixtures containing molecular gases II: mixtures of N<sub>2</sub> with He, Ne, Ar, and Kr and of CO<sub>2</sub> with He and Ar. *Molecular Physics*, 101(15), 2409-2426.
- McSween, H. Y. et J. K. Keil (2000), Mixing relationships in the Martian regolith and the composition of globally homogeneous dust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(12), 2155-2166.
- Megumi, K. et T. Mamuro (1974), Emanation and exhalation of radon and thoron gases from soil particles. *Journal of Geophysical Research*, 79(23), 3357-3360.

- Megumi, K. et T. Mamuro (1977)**, Concentration of uranium series nuclides in soil particles in relation to their size. *Journal of Geophysical Research*, 82(2), 353-356.
- Mellon, M. T. et B. M. Jakosky (1993)**, Geographic variations in the thermal and diffusive stability of ground ice on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 98(E2), 3345-3364.
- Mellon, M. T. et B. M. Jakosky (1995)**, The distribution and behavior of Martian ground ice during past and present epochs. *Journal of Geophysical Research*, 100(E6), 11,781-11,799.
- Michalski, J. R., M. D. Kraft, T. G. Sharp et P. R. Christensen (2005)**, Palagonite-like alteration products on the Earth and Mars I: Spectroscopy (0.4-25 microns) of weathered basalts and silicate alteration products. *36<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract 1188.
- Miliken, R. E., J. F. Mustard, F. Poulet, D. Jouglet, J. P. Bibring, et al. (2007)**, Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 2. H<sub>2</sub>O content of the surface. *Journal of Geophysical Research*, 112, E08S07.
- Miller, G. A. (1960)**, The intermolecular force constants of radon. *Journal of Physical Chemistry*, 64, 163-165.
- Millies-Lacroix, J. C. (1994)**, Seuil de décision et limite de détection: applications aux mesures de radioactivité. *GTN 5, Groupe de Travail de Normalisation n°5, Centre Technique d'Homologation de l'Instrumentation de Radioprotection*.
- Milliken, R. E., J. F. Mustard, F. Poulet, D. Jouglet, J. P. Bibring, et al. (2007)**, Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 2. H<sub>2</sub>O content of the surface. *Journal of Geophysical Research*, 112, E08S07.
- Minitti, M. E., C. M. Weitz, M. D. Lane et J. L. Bishop (2007)**, Morphology, chemistry, and spectral properties of Hawaiian rock coatings and implications for Mars. *Journal of Geophysical Research*, 112(E5).
- Minkin, L. (2002)**, Is diffusion, thermodiffusion, or advection a primary mechanism of indoor radon entry? *Radiation Protection Dosimetry*, 102(2), 153-162.
- Minkin, L. (2003)**, Thermal diffusion of radon in porous media. *Radiation Effects*, 106(3), 267-272.
- Minkin, L. et A. Shapovalov (2007)**, Heat of transport of air in clay. *Radiation Protection Dosimetry*, 123(2), 221-225.
- Mitrofanov, I., D. Anfimov, A. Kozyrev, M. Litvak, A. Sanin, et al. (2002)**, Maps of subsurface hydrogen from the High Energy Neutron Detector, Mars Odyssey. *Science*, 297(5578), 78-81.
- Mochida, I., S. Yatsunami, Y. Kawabuchi et Y. Nakayama (1995)**, Influence of heat-treatment on the selective adsorption of CO<sub>2</sub> in a model natural gas over molecular sieve carbons. *Carbon*, 33(11), 1611-1619.
- Moctezuma-Berthier, A., O. Vizika, J. F. Thovert et P. M. Adler (2004)**, One- and two-phase permeabilities of vugular porous media. *Transport in Porous Media*, 56, 225-244.
- Möhlmann, D. T. F. (2004)**, Water in the upper martian surface at mid-and low-latitudes: presence, state, and consequences. *Icarus*, 168, 318-323.
- Monchick, L., K. S. Yun et E. A. Mason (1963)**, Formal kinetic theory of transport phenomena in polyatomic gas mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 39(3), 654-669.
- Mooney, R. W., A. G. Keenan et L. A. Wood (1952)**, Adsorption of water vapor by montmorillonite. I. Heat of desorption and application of BET theory. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1367-1374.

- Morawska, L. et C. R. Phillips** (1993), Dependence of the radon emanation coefficient on radium distribution and internal structure of the material. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(8), 1783-1797.
- Morgam, J. W. et E. Anders** (1979), Chemical composition of Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1601-1610.
- Morris, R. V., D. C. Golden, J. F. Bell, T. D. Shelfer, A. C. Scheinost, et al.** (2000), Mineralogy, composition, and alteration of Mars Pathfinder rocks and soils: Evidence from multispectral, elemental, and magnetic data on terrestrial analogue, SNC meteorite, and Pathfinder samples. *Journal of Geophysical Research*, 105, 1757-1817.
- Morris, R. V., D. C. Golden, D. W. Ming, T. D. Shelfer, L. C. Jorgensen, et al.** (2001), Phyllosilicate-poor palagonitic dust from Mauna Kea Volcano (Hawaii): A mineralogical analogue for magnetic Martian dust? *Journal of Geophysical Research*, 106(E3), 5057-5083.
- Morris, R. V., T. G. Graff, S. A. Mertzman, M. D. Lane et P. R. Christensen** (2003), Palagonitic Mars from rock rinds to dust: Evidence from visible, near-IR, and thermal emission spectra of poorly crystalline materials. *34th Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract 1874.
- Mourzenko, V. V., J. F. Thovert et P. M. Adler** (2001), Percolation in two-scale porous media. *The European Physical Journal B*, 19, 75-85.
- Müller, A.** (1936), The van der Waals potential and the lattice energy of a n-CH<sub>2</sub> chain molecule in a paraffin crystal. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 160(883), 624-639.
- Murray, J. B., J. Muller, G. Neukum, S. C. Werner, S. van Gasselt, et al.** (2005), Evidence from the Mars express high resolution stereo camera for a frozen sea close to Mars' equator. *Nature*, 434, 352-355.
- Murrmann, R. P.** (1973), Ionic mobility in permafrost. In *Second International Conference on Permafrost*. Edited by National Academy of Science. pp. 352-359.
- Najafi, B., E. A. Mason et J. Kestin** (1983), Improved corresponding states principle for noble gases. *Physica*, 119(A), 387-440.
- Nakayama, Y., H. Nagao, I. Mochida et Y. Kawabuchi** (1994), Adsorption of radon on active carbon. *Carbon*, 32(8), 1544-1547.
- Nazaroff, W. W., B. A. Moed et R. G. Sextro** (1988), Soil as a source of indoor radon: Generation, migration, and entry. In *Radon and Its Decay Products in Indoor Air*. Edited by W.W. Nazaroff and A.V. Nero John Wiley and Sons. New York, pp. 57-112.
- Nazaroff, W. W.** (1992), Radon transport from soil to air. *Reviews of Geophysics*, 30(2), 137-160.
- Nevisi, A., J. N. Beck et P. K. Kuroda** (1974), Long-lived radon daughters as atmospheric radioactive tracers. *Health Physics*, 27, 181-188.
- Newsom, H. E., L. S. Crumpler, R. C. Reedy, M. T. Petersen, G. C. Newsom, et al.** (2007), Geochemistry of martian soil and bedrock in mantled and less mantled terrains with gamma ray data from Mars Odyssey. *Journal of Geophysical Research*, 112(E03S12).
- Norman, A.** (1967), Thermal spike effects in heavy-ion tracks. *Radiation Research*, Supplement 7, 33-37.
- Papachristodoulou, C., K. Ioannides et S. Spathis** (2007), The effect of moisture content on radon diffusion through soil: Assessment in laboratory and field experiments. *Health Physics*, 92(3), 257-264.

- Papari, M. M. et A. Boushehri (1999)**, Semi-empirical calculation of the transport properties of eight binary gas mixtures at low density by the inversion method. *High Temperatures-High Pressures*, 31, 187-196.
- Papastefanou, C. (2006)**, Residence time of tropospheric aerosols in association with radioactive nuclides. *Applied Radiation and Isotopes*, 64, 93-100.
- Parker, T. J., D. S. Gorsline, R. S. Saunders, D. C. Pieri et D. M. Schneeberger (1993)**, Coastal geomorphology of the Martian northern plains. *Journal of Geophysical Research*, 98(E6), 11061-11078.
- Pazdur, A. (1979)**, An experimental method for studying thermal diffusion in mixtures containing the adsorbable gas Rn. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 12, 1485-1494.
- Pellegrini, D. (1999)**, Etude de l'émanation du radon à partir de résidus de traitement de minerais d'uranium. Mise en évidence de relations entre le facteur d'émanation et les caractéristiques du matériau. *Rapport CEA-R-5852*.
- Peng, T.-H., T. Takahashi et W. S. Broecker (1974)**, Surface radon measurements in the north Pacific ocean station Papa. *Journal of Geophysical Research*, 79(12), 1772-1780.
- Perrier, F., P. Richon et J. C. Sabroux (2005)**, Modelling the effect of air exchange on <sup>222</sup>Rn and its progeny concentration in a tunnel atmosphere. *Science of the Total Environment*, 350, 136-150.
- Perrier, S., P. Sassin et F. Dominé (2003)**, Diffusion and solubility of HCHO in ice: preliminary results. *Canadian Journal of Physics*, 81, 319-324.
- Petrenko, V. F. et R. W. Whitworth (1999)**, Physics of Ice. Oxford University Press.
- Picolo, J. L. (1995)**, Etude et réalisation d'un dispositif cryogénique permettant d'effectuer des mesures absolues d'activité de radon-222 en vue de l'élaboration d'un étalon primaire. *Rapport CEA-R-5696*.
- Plescia, J. B. (1993)**, An assessment of volatile release from recent volcanism in Elysium, Mars. *Icarus*, 104(1), 20-32.
- Plescia, J. B. (2003)**, Cerberus Fossae, Elysium, Mars: a source for lava and water. *Icarus*, 143(2), 376-396.
- Polian, G., G. Lambert, B. Ardouin et A. Jegou (1986)**, Long-range transport of continental radon in subantarctic and antarctic areas. *Tellus, Series B*, 38B, 178-189.
- Porstendörfer, J., G. Röbig et A. Ahmed (1979)**, Experimental determination of the attachment coefficients of atoms and ions on monodisperse aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 10, 21-28.
- Pourchet, M., P. Richon et J. C. Sabroux (2000)**, Lead-210 and radon-222 anomalies in Mont Blanc snow, French Alps. *Journal of Environmental Radioactivity*, 48, 349-357.
- Prettyman, T. H., J. J. Hagerty, R. C. Elphic, W. C. Feldman, D. J. Lawrence, et al. (2006)**, Elemental composition of the lunar surface: Analysis of gamma ray spectroscopy data from Lunar Prospector. *Journal of Geophysical Research*, 111(E12007).
- Pryor, S. C., M. Gallagher, H. Sievering, S. E. Larsen, R. J. Barthelmie, et al. (2007)**, A review of measurement and modelling results of particle atmosphere-surface exchange. *Tellus B*, 60(1), 42-75.
- Quet, C. et P. Bussière (1975)**, Pouvoir émanateur de solides finement divisés. *Journal de Chimie Physique*, 72(7-8), 823-830.

- Quiblier, J. A. (1984), A new three-dimensional modeling technique for studying porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 98, 84-102.
- Rangarajan, C. et C. D. Eapen (1990), The use of natural radioactive tracers in a study of atmospheric residence times. *Tellus*, 42(B), 142-147.
- Renno, N. et J. F. Kok (2008), Electrostatics in Wind-Blown Sand. *Physical Review Letters*, 100(1), 014501.
- Renoux, A., G. Tymen et J. Le Gac (1980), Study of the  $^{222}\text{Rn}$ -short-lived daughter disequilibrium in a mixed maritime and continental atmosphere near granitic soils. *Health Physics*, 39(2), 291-298.
- Richard, T., L. Mercury, F. Poulet et L. d'Hendecourt (2006), Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 125-136.
- Richon, P., J. C. Sabroux, M. Halbwachs, J. Vandemeulebrouck, N. Poussielgue, *et al.* (2003), Radon anomaly in the soil of Taal volcano, the Philippines: A likely precursor of the M 7.1 Mindoro earthquake (1994). *Geophysical Research Letters*, 30(9), 1481.
- Richon, P., F. Perrier, J. C. Sabroux, M. Trique, C. Ferry, *et al.* (2004), Spatial and time variations of radon-222 concentration in the atmosphere of a dead-end horizontal tunnel. *Journal of Environmental Radioactivity*, 78(2), 179-198.
- Richon, P., P. Bernard, V. Labed, J.-C. Sabroux, A. Beneito, *et al.* (2007), Results of monitoring  $^{222}\text{Rn}$  in soil gas of the Gulf of Corinth region, Greece. *Radiation Measurements*, 42(1), 87-93.
- Richter, L. O. (2005), Inferences of strength of soil deposits along MER Rover traverses. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2005*, Abstract P21A-0134.
- Richter, L. O., N. Schmitz et S. Weiss (2006), Inferences of strength of soil deposits along MER Rover traverses. *European Planetary Science Congress 2006, Berlin*, 523.
- Rieder, R., H. Wänke, T. Economou et A. Turkevich (1997), Determination of the chemical composition of martian soil and rocks: the alpha proton X ray spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, 102(E2), 4027-4044.
- Rieder, R., R. Gellert, J. Brückner, G. Klingelhofer, G. Dreibus, *et al.* (2003), The new Athena alpha particle X-ray spectrometer for the Mars exploration rovers. *Journal of Geophysical Research*, 108(E12, 8066), 1-7.
- Ringwood, A. E. (1981), The Canberra model of planet formation. In *Basaltic Volcanism on the Terrestrial Planets*. Edited by Lunar and Planetary Institute. Houston, pp. 653-656.
- Robjohns, H. L. et P. J. Dunlop (1981), The temperature dependence of the binary diffusion coefficients of the systems Ne-CO<sub>2</sub>, Kr-CO<sub>2</sub> and Xe-CO<sub>2</sub>. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85, 655-657.
- Rogers, V. C. et K. K. Nielson (1991a), Multiphase radon generation and transport in porous materials. *Health Physics*, 60(6), 807-815.
- Rogers, V. C. et K. K. Nielson (1991b), Correlations for predicting air permabilities and  $^{222}\text{Rn}$  diffusion coefficients of soils. *Health Physics*, 61(2), 225-230.
- Rosanne, R., M. Paszkuta, E. Tevissen et P. M. Adler (2003), Thermodiffusion in compact clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 194-203.
- Rossow, W. B. (1978), Cloud microphysics - Analysis of the clouds of Earth, Venus, Mars, and Jupiter. *Icarus*, 36, 1-50.



Runeberg, N. et P. Pyykkö (1998), Relativistic pseudopotential calculations on Xe<sub>2</sub>, RnXe, and Rn<sub>2</sub>: the Van der Waals properties of radon. *International Journal of Quantum Chemistry*, 66, 131-140.

Sabroux, J.-C., N. Michielsen, V. Voisin, C. Ferry, P. Richon, *et al.* (2003), Paloma-radon: Atmospheric radon-222 as a geochemical probe for water in the Martian subsoil. *EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Abstracts from the meeting held in Nice, France, 6 - 11 April 2003, Geophys. Res. Abstr.*, 5, 12690.

Sabroux, J.-C., N. Michielsen, V. Voisin, C. Ferry, P. Richon, *et al.* (2004a), NITON: a new geophysical tool based on atmospheric radon for water exploration in the Martian soil. *EGU 1st General Assembly, Nice, France, 25-30 April, Geophys. Res. Abstr.*, 6, 07770.

Sabroux, J. C. (1998), Le radon, traceur de phénomènes naturels. In *Le radon de l'environnement à l'Homme*. Edited by H. Métivier and M.C. Robé EDP Sciences.

Sabroux, J. C., E. Chassefière, B. Cordier et J.-F. Pineau (2004b), NITON Instrument: A new geophysical tool based on atmospheric radon measurement for water exploration in the first twenty meters of the Martian soil. *NASA Proposal MSLO4-0000-0041 (12/07/2004)*.

Sadourny, R. et K. Laval (1984), January and July performance of the LMD general circulation model. In *New perspectives in Climate Modeling*. Edited by A. Berger and C. Nicolis Elsevier. Amsterdam, pp. 173-197.

Sallès, J., J. F. Thovert et P. M. Adler (1993), Reconstructed porous media and their application to fluid flow and solute transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 13, 3-22.

Sasaki, T., Y. Gunji et T. Okuda (2005), Theoretical study of high radon emanation. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 42(2), 242-249.

Satoh, K., T. Uchida, T. Hondoh et S. Mae (1994), Measurement of diffusion coefficients of gas molecules in ice. *Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Meteorology and Glaciology*, 8, 207.

Satoh, K., T. Uchida, T. Hondoh et S. Mae (1996), Diffusion coefficient and solubility measurements of noble gases in ice crystals. *Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Meteorology and Glaciology*, 10, 73-81.

Savijärvi, H. (1995), Mars boundary layer modeling: diurnal moisture cycle and soil properties at the Viking lander 1 site. *Icarus*, 117, 120-127.

Schery, S. D. et A. G. Petschek (1983), Exhalation of radon and thoron: The question of the effects of thermal gradients in soil. *Earth and Planetary Science Letters*, 64, 56-60.

Schery, S. D. et S. Whittlestone (1989), Desorption of radon at the Earth's surface. *Journal of Geophysical Research*, 94(D15), 18,297-18,303.

Schery, S. D. et S. Whittlestone (1995), Evidence of high deposition of ultrafine particles at Mauna Loa observatory. *Atmospheric Environment*, 29(22), 3319-3324.

Schorghofer, N. et O. Aharonson (2005a), Stability and exchange of subsurface ice on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 110(E05003).

Schorghofer, N. et O. Aharonson (2005b), Stability and exchange of subsurface ice on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 110(E05003), doi:10.1029/2004JE002350.

Seitz, F. et J. S. Koehler (1956), Displacements of atoms during irradiation. In *Solid State Physics 2*. Edited by N.Y. Acad. Press. pp. 307-442.

Semkow, T. M. (1990), Recoil-emanation theory applied to radon release from mineral grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 425-440.

- Semkow, T. M.** (1991), Fractal model of radon emanation from solids. *Physical Review Letters*, 66(23), 3012-3015.
- Severinghaus, J. P. et M. O. Battle** (2006), Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: New constraints from firn air Ne, Kr, and Xe observations. *Earth and Planetary Science Letters*, 244, 474-500.
- Simões, F., R. Trautner, R. Grard et M. Hamelin** (2004), The dielectric properties of martian soil simulant JSC MARS-1 in the frequency range from 20 Hz to 10 kHz. *Lunar and Planetary Science Conference XXXV*, 1901.
- Sims, K. W. W., D. J. DePaolo, M. T. Murrell, W. S. Baldrige, S. J. Goldstein, et al.** (1995), Mechanisms of magma generation beneath Hawaii and mid-ocean ridges: uranium/thorium and samarium/neodymium isotopic evidence. *Science*, 267, 508-512.
- Slater, J. C. et J. G. Kirkwood** (1932), The Van der Waals forces in gases. *Physical Review*, 37(6), 682-697.
- Slinn, W. G. N.** (1982), Predictions for particle deposition to vegetative canopies. *Atmospheric Environment*, 16(7), 1785-1794.
- Smith, A. Y., P. M. C. Barretto et S. Pournis** (1976), Radon methods in uranium exploration. In *Exploration for uranium ore deposits, Symposium Proceedings*. Edited by International Atomic Energy Agency. Vienne, pp. 185-209.
- Smith, M. D.** (2006), TES atmospheric, aerosol optical depth, and water vapor observations 1999-2004. *Second Workshop on Mars Atmosphere Modelling and Observations, Granada, Spain*.
- Sollitt, L. S. et L. W. Beegle** (2007), Characterization of methane diffusion through simulated martian regolith. *38<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract 1870.
- Srivastava, B. N. et S. C. Saxena** (1956), Generalised relations for the thermal diffusion factor of inert gas mixtures with one invariable constituent. *Physica*, XXII, 253-262.
- Stoenner, R. W., R. Davis, Jr., E. Norton et M. Bauer** (1974), Radioactive rare gases, tritium, hydrogen, and helium in the sample return container, and in the Apollo 16 and 17 drill stems. *Proceedings of the Fifth Lunar Science Conference*, 2, 2211-2229.
- Strong, K. P. et D. M. Levins** (1978), Dynamic adsorption of radon on activated carbon. *15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference*, 627-639.
- Strydom, R., A. H. Leuschner et P. H. Stoker** (1990), A mobility spectrometer for measurement of initial properties of <sup>218</sup>Po. *Journal of Aerosol Science*, 21(7), 859-873.
- Sun, H. et D. J. Furbish** (1995), Moisture content effect on radon emanation in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 18, 239-255.
- Sun, H. et T. M. Semkow** (1998), Mobilization of thorium, radium and alpha radionuclides in ground water by successive alpha-recoils. *Journal of Hydrology*, 205, 126-136.
- Surkov, Y. A., V. L. Barsukov, L. P. Moskaleva, V. P. Kharyukova, S. Y. Zaitseva, et al.** (1989), Determination of the elemental composition of martian rocks from Phobos 2. *Nature*, 341(595-598).
- Sutton, J. L., C. B. Leovy et J. E. Tillman** (1978), Diurnal variations of the martian surface layer meteorological parameters during the first 45 sols at two Viking lander sites. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 35, 2346-2355.
- Tang, K. T. et J. P. Toennies** (1984), An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *Journal of Chemical Physics*, 80(8), 3726-3741.

- Tang, K. T. et J. P. Toennies (1986), New combining rules for well parameters and shapes of the van der Waals potential of mixed rare gas systems. *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, 1, 91-101.
- Tang, K. T. et J. P. Toennies (2003), The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn. *Journal of Chemical Physics*, 118(11).
- Tanner, A. B. (1964), Radon migration in the ground: a review. In *The Natural Radiation Environment*. Edited by J.A.S. Adams, and Lowder, W.M., eds. The University of Chicago Press. pp. 161-190.
- Tanner, A. B. (1980), Radon migration in the ground: A supplementary review. *Natural Radiation Environment III: U.S. Dept. Energy Rept. CONF-780422*, 1, 5-56.
- Taylor, G. F., J. D. Stopar, W. V. Boynton, S. Karunatillake, J. M. Keller, *et al.* (2006), Variations in K/Th on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 111(E03S06), doi:10.1029/2006JE002676.
- Taylor, S. R. (1977), Island arc models and the composition of the continental crust. In *Island Arcs, Deep Sea Trenches, and Back-Arc Basins*. Edited by Talwani M. and W.C. Pitman American Geophysical Union. Washington, D.C., pp. 325-335.
- Taylor, S. R. (1982), *Planetary Science: A Lunar Perspective*. Lunar and Planetary Inst., Houston.
- Taylor, S. R. et S. M. McClennan (1985), *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Tazieff, H. et J. C. Sabroux (1983), *Forecasting Volcanic Events*. Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam.
- Terzyk, A. P., G. Rychlicki, M. S. Cwiertnia, P. A. Gauden et P. Kowalczyk (2005), Effect of the carbon surface layer chemistry on benzene adsorption from the vapor phase and from dilute aqueous solutions. *Langmuir*, 21, 12257-12267.
- Thamer, B. J., K. K. Nielson et K. Felthausen (1981), The Effects of Moisture on Radon Emanation, Including the Effects of Diffusion. *Report BuMines OFR 184-82, PB83-136358*.
- Thovert, J. F., F. Wary et P. M. Adler (1990), Thermal conductivity of random media and regular fractals. *Journal of Applied Physics*, 68(8), 3872-3883.
- Tillman, J. E., L. Landberg et S. E. Larsen (1994), The boundary layer of Mars: fluxes, stability, turbulent spectra, and growth of the mixed layer. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 51(12), 1709-1727.
- Tokano, T. (2003), Spatial inhomogeneity of the martian subsurface water distribution: implication from a global water cycle model. *Icarus*, 164, 50-78.
- Treiman, A. H. (2005), The nakhlite meteorites: Augite-rich igneous rocks from Mars. *Chemie der Erde*, 65, 203-270.
- Trique, M., P. Richon, F. Perrier, J. P. Avouac et J. C. Sabroux (1999), Radon emanation and electric potential variations associated with transient deformation near reservoir lakes. *Nature*, 399, 137-141.
- Turekian, K. K., Y. Nozaki et L. K. Benninger (1977), Geochemistry of atmospheric radon and radon products. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 5, 227-255.
- Turkevich, A. L., J. H. Patterson, E. J. Franzgrote, K. P. Sowinski et T. E. Economou (1970), Alpha radioactivity of the lunar surface at the landing sites of Surveyor 5, 6, and 7. *Science*, 167, 1722-1724.

- Valfouskaya, A., P. M. Adler, J. F. Thovert et M. Fleury (2005)**, Nuclear-magnetic-resonance diffusion simulations in porous media. *Journal of Applied Physics*, 97, 083510.
- Van der Spoel, W. H. (1998)**, Radon transport in sand: A laboratory study. *PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven*.
- Van der Spoel, W. H., E. R. Van der Graaf et R. J. De Meijer (1998)**, Combined diffusive and advective transport of radon in a homogeneous column of dry sand. *Health Physics*, 74(1), 48-63.
- Van der Valk, F. (1963)**, Thermal diffusion in ternary mixtures. *Physica*, 29, 417-426.
- Van Leer, B. (1977)**, Towards the ultimate conservative scheme: IV. a new approach to numerical convection. *Journal of Computational Physics*, 23, 276-299.
- Van Schmus, W. R. (1995)**, Natural radioactivity of the crust and mantle. In *Global Earth Physics*. Edited by T.J. Ahrens, Ed. American Geophysical Union. Washington D.C., pp. 283-291.
- Wänke, H. et G. Dreibus (1988)**, Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A325, 545-557.
- Wilson, G. R. et M. Joshi (2000)**, The Martian surface boundary layer. *31<sup>st</sup> Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract 1678.
- Yaniv, A. et D. Heymann (1972)**, Measurements of radon emanation from Apollo 11, 12, and 14 fines. *Earth and Planetary Science Letters*, 15, 95-100.
- Yen, A. S., B. C. Murray et G. R. Rossman (1998)**, Water content of the martian soil: laboratory simulations of reflectance spectra. *Journal of Geophysical Research*, 103(E5), 11,125-11,133.
- Zalc, J. M., S. C. Reyes et E. Iglesia (2003)**, Monte-Carlo simulations of surface and gas phase diffusion in complex porous structures. *Chemical Engineering Science*, 58, 4605-4617.
- Zalc, J. M., S. C. Reyes et E. Iglesia (2004)**, The effects of diffusion mechanism and void structure on transport rates and tortuosity factors in complex porous structures. *Chemical Engineering Science*, 59, 2947-2960.
- Zent, A. P., R. M. Haberle, H. C. Houben et B. M. Jakosky (1993)**, A coupled subsurface-boundary layer model of water on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 98(E2), 3319-3337.
- Zent, A. P. et R. C. Quinn (1995)**, Simultaneous adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O under Mars-like conditions and application to the evolution of the Martian climate. *Journal of Geophysical Research*, 100(E3), 5341-5349.
- Zent, A. P. et R. C. Quinn (1997)**, Measurement of H<sub>2</sub>O adsorption under Mars-like conditions: effects of adsorbent heterogeneity. *Journal of Geophysical Research*, 102(E4), 9085-9095.
- Zent, A. P., D. J. Howard et R. C. Quinn (2001)**, H<sub>2</sub>O adsorption on smectites: Application to the diurnal variation of H<sub>2</sub>O in the Martian atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 106(7), 14,667-14,674.
- Zettwoog, P., N. Fourcade, F. Campbell et H. S. Caplan (1981)**, The effect of freezing on the emanation of radon from uranium ore and tailings samples. *Health Physics*, 41(2), 410-411.
- Zettwoog, P., N. Lemaitre, S. Bernhard et Y. Vauzelle (1996)**, Use of isotopic signature of radionuclides released from uranium mines and mills to discriminate low levels of environmental impact against natural background levels. *AIEA/TCM Conference held in Vienna, May 13-17*.

Zettwoog, P. et J.-F. Pineau (1996), Field Ge gamma spectrometry for on site measurement of some parameters characterising radon-222 exhalation rates from soils and covers. *Conférence AIEA/TCM, Vienne*.

Zhang, L., S. Gong, J. Padro et L. Barrie (2001), A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmospheric Environment*, 35(3), 549-560.

Zhang, Y. et Z. Xu (1995), Atomic radii of noble gas elements in condensed phases. *American Mineralogist*, 80, 670-675.

Zhuo, W., T. Iida et M. Furukawa (2006), Modeling radon flux density from the Earth's surface. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43(4), 479-482.

Ziegler, J. F. (2004), SRIM-2003. *Nuclear Instrumentation Methods*, B 219, 1027-1036.

Zikovsky, L. (2001), Temperature dependence of adsorption coefficients of  $^{222}\text{Rn}$  on activated charcoal determined by adsorption-desorption method. *Health Physics*, 80(2), 175-176.

Zimen, K. E. et P. Mertens (1971), Kernrückstoß in festen Stoffen und Knock-out-Effect. *Z. Naturforsch., Ser. A*, 26, 773-775.

Zolotov, M. Y., T. V. Krot et L. V. Moroz (1993), K, U, and Th behavior in Martian environmental conditions. *Lunar and Planetary Science Conference XXIV*, 1585-1586.