



LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) pour l'observation martienne

Agnès Cousin

► To cite this version:

Agnès Cousin. LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) pour l'observation martienne. Instrumentation et méthodes pour l'astrophysique [astro-ph.IM]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012. Français. NNT: . tel-00717266

HAL Id: tel-00717266

<https://theses.hal.science/tel-00717266>

Submitted on 12 Jul 2012

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)



Cotutelle internationale avec :

Présentée et soutenue par :

Agnes Cousin

Le 27 janvier 2012

Titre :

LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) pour l'exploration martienne

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDU2E : Astrophysique, Sciences de l'Espace, Planétologie



Unité de recherche :

IRAP

Directeur(s) de Thèse :

Sylvestre Maurice
Violaine Sautter

Rapporteurs :

Jean-Alix Barrat
Fernando Rull

Autre(s) membre(s) du jury :

René Brennetot
Henri Rème (président)
Anne Verlaquet
Roger Wiens

Table des matières

Table des matières	3
1 Remerciements	5
2 Contexte martien	9
2.1 Chroniques martiennes	9
2.2 Pétrologie, Minéralogie et Géochimie de Mars	13
2.3 La mission MSL : Mars Science Laboratory	19
3 Objectifs de l'étude	27
3.1 Présentation de ChemCam	27
3.2 La technique du LIBS	31
3.3 La science de ChemCam dans Gale	38
3.4 La station sol	39
3.5 Objectifs de la thèse	40
4 Calibration de la fonction autofocus	45
4.1 La fonction autofocus	45
4.2 Dispersion de la fonction autofocus	51
5 Traitement des données	59
5.1 Architecture générale	59
5.2 Outils de traitement des données	65
5.3 Création de la base de données martienne	67
5.4 Publication : Base de Données Martienne	69
6 Ablation LIBS en profondeur	81
6.1 Profondeur d'ablation	83
6.2 Variations de composition sur des roches	87
6.3 Variations de composition sur un sol induré	95
6.4 Variations de composition sur un sol meuble	97
6.5 Conclusion	100
7 Application de l'Analyse en Composantes Indépendantes aux données de ChemCam	103
7.1 Introduction à la méthode ACI	104
7.2 Le traitement des données	106
7.3 Présentation des différentes études réalisées et méthodologie . . .	107
7.4 ACI sur les données de calibration du TVAC	108

7.5	Effet de la cristallisation sur les ACI	123
7.6	ACI sur des pôles purs argileux	147
8	Matrices de roches ignées	153
8.1	Mesures expérimentales et description des cibles	155
8.2	Résultats	157
8.3	Discussion et Conclusion	161
9	La raie d'oxygène	165
9.1	Cibles utilisées	168
9.2	Méthode expérimentale	170
9.3	Le signal de l'oxygène	171
9.4	L'oxygène et l'analyse quantitative des données	172
9.5	L'analyse géochimique des données	175
9.6	Discussion	175
	Conclusions et Perspectives	179
	Publications	183
	Table des figures	185
	Liste des tableaux	193
	Bibliographie	197
	Résumé	211
	Abstract	213

Chapitre

1

Remerciements

Cette thèse est le fruit d'un beau travail d'équipe !! J'ai entendu parler de ChemCam pour la première fois par Nicolas Mangold, lors du Master à Paris. Ensuite c'est Violaine Sautter, chez qui j'ai fait mon stage, qui m'en a parlé à nouveau. Puis lorsque le sujet de thèse est paru sur le site du CNES (car c'était une bourse CNES), ils m'ont dit "vas-y Agnès, postule !". J'ai bien hésité en voyant le profil recherché : "Physicien"... mais voilà, je me suis lancée et ils m'ont bien soutenue, lorsque j'ai rencontré Sylvestre Maurice, pour l'entretien. C'est pourquoi je tiens à les remercier tout particulièrement, car sans eux, je n'aurais sûrement pas postulé !!

Bien sûr, je remercie Sylvestre, dans un premier temps de m'avoir choisie pour cette thèse, même si je ne correspondais pas au profil du physicien recherché..., et dans un second temps je le remercie pour son encadrement tout au long de ces 3 ans ! Il m'a transmis énormément de choses, même s'il y a encore du travail..;-) ! Un grand merci aussi à Violaine, qui a été ma co-directrice de thèse et qui m'a bien soutenue, et me remettait dans le droit chemin lorsque j'avais tendance à m'éloigner un peu trop de la géologie ! Je tiens à remercier également la super équipe de Toulouse, qui m'a très bien accueillie ! Tout d'abord, Olivier Forni pour m'avoir fait une place agréable dans son bureau, et aussi pour toute son aide précieuse avec IDL, ainsi que sur les statistiques... ! Ensuite Olivier Gasnault, pour son temps et son aide, dans tous les domaines. Olivier m'a également beaucoup aidé lorsque je rencontrais des problèmes durant les tests ! Je remercie également Etienne Pallier pour son soutien du côté informatique ; il a été très patient devant mon ignorance totale des tunnels, des ssh, etc. A la fin il nous a également gentiment accueilli dans son bureau ! Egalement Pierre-Yves Meslin pour ses discussions toujours très enrichissantes et son aide pour certains raisonnements, Lionel D'Uston pour ses anecdotes, ainsi que Jérémie pour tous ses conseils ! Il y a également Cécile Fabre, avec qui j'ai identifié les raies, de manière correcte, pour la première fois !! Aussi Gilles Berger, avec qui j'ai pu apprendre beaucoup sur la géochimie, et avec qui j'ai pu parler beaucoup sur la technique du LIBS, relevant toujours des interrogations. Toute l'équipe scientifique est à remercier, car c'est avant tout lors de discussions plus élargies que les réflexions se créent, et que les idées se développent. Merci également à la partie de l'équipe américaine pour les différents échanges !

Je tiens à remercier également l'équipe américaine, et tout particulièrement Roger Wiens, le "Principal Investigator" de ChemCam. J'ai eu plusieurs fois l'occasion d'aller à Los Alamos lors des campagnes de calibration du modèle de vol, où j'ai pu participer

activement. J'ai donc pu aussi discuter avec entre autre Sam, Ann, Nina, Bruce, Dot, et d'autres encore. J'ai même pu visiter Petrified Forest, Grand Canyon et Meteor Crater grâce à Horton ! Sans oublier bien sûr un niveau d'anglais qui s'améliore à chaque séjour là-bas, ce qui n'est pas superflu...

Cette thèse n'aurait également pas pu avoir lieu sans tout le travail réalisé au départ par l'équipe du GIS de l'OMP, avec Bruno Dubois, Nicolas Striebig, Driss Kouach, Marcel Belot, Laurent Parès, et sûrement d'autres encore. Ce sont eux qui ont fait naître le Mast Unit de ChemCam ! J'ai eu l'occasion de travailler avec eux à certains moments, plus particulièrement avec Bruno avec qui l'ambiance est toujours bonne ! Je remercie également Yoan Michaud, pour son aide sur la mesure de transmission de l'instrument ! La mécanique n'étant rien sans l'électronique, je remercie toute l'équipe, et en particulier ceux avec qui j'ai pu échanger, c'est-à-dire Yann Parot, Guillaume Orttner, Henry-Claude Séran, et Alain Cros. Au début de la thèse, j'étais toujours très enjouée d'aller en salle blanche. Après 2 semaines de manips, j'ai vite changé d'avis, même si c'était avec Yann ! Merci Yann pour ces bonnes rigolades pendant que l'autofocus faisait son boulot ;-)

Une autre équipe a permis que la thèse se déroule correctement ; c'est celle du CNES, qui a intégré l'instrument, mais aussi qui l'a calibrée techniquement. Cette équipe est représentée en partie par Alain Gaboriaud, Muriel Saccoccio, René Perez, Nathalie LeRoch, Jacques Dalmau, Alexis Paillet, et Jean-Louis Espagnol, sans compter ceux que je dois oublier... J'ai passé de très bons moments avec chacun d'entre eux, que ce soit sur les petites disputes avec René et Muriel pour pouvoir utiliser l'instrument, ou sur les mesures avec Nathalie, Jacques et Alexis, ou encore lorsque Jean-Louis m'expliquait toute la documentation à faire pour réaliser des mesures.... Ensemble on est également allé en mission, que ce soit à Los Alamos ou Pasadena. Ca a été de très agréables moments, avec René qui nous emmenait dans des super coins (que ce soit resto ou balade !), la visite de China Town à Los Angeles avec Muriel, et les bonnes soirées avec Nathalie (et Yann d'ailleurs qui s'en rappelle également très bien..) !! Je voulais également remercier Alexis, René et Yann, qui pendant presque 2 ans étaient toujours disponibles pour moi lorsque j'avais besoin de faire des mesures. Ensuite après ces bons services ils ont décidé que je devais être autonome... alors Yann m'a formé à utiliser l'EGSE... !

Il y a une autre partie du CNES que je n'ai pas encore remerciée, c'est celle qui concerne les opérations : Eric Lorigny, Julien Barrouck, les trois rois Christophe Donny, Charles Yana, Laurent Peret, ainsi que toute l'équipe qui reste dans l'ombre mais qui font marcher également le centre des opérations au CNES. Les trois rois, Christophe, Charles et Laurent, méritent une hola également pour avoir été à mes côtés également pour faire les mesures, lorsque j'en avais besoin !

Merci à ceux qui m'ont prêté du matériel ! Je remercie le Muséum National d'Histoire Naturelle pour la mise à disposition de leur bibliothèque de roches/minéraux. Je remercie également les personnes qui m'ont également donné des cibles, et dont j'ai oublié de les rendre.. mais ça ne saurait tarder. Bien sûr, je remercie toutes les personnes à qui j'ai emprunté du matériel pour la station sol : mètre, scotch, lampe, etc... et qui ont sans doute mis un temps fou à les récupérer...

Je remercie bien sûr tous les doctorants et autres, avec qui j'ai passé du bon temps ! Merci également au quator de choc, Yann, Ritchie, Bernard et Pierre ! Je n'ai pas besoin d'expliquer pourquoi ! Merci à la bande de thésards pour la bonne ambiance et les sorties ! ;-) Merci également à Nathalie et Bénédicte, qui m'ont accueillie dans le groupe planétologie et qui m'ont aidé pour beaucoup de choses !

Je remercie également toutes les personnes de la gestion, comme Qiu-Mei Lee qui m'a prêté le classeur ChemCam et qui ne l'a récupéré il y a seulement quelques semaines, et encore Jean-François Botte pour sa gentillesse et sa patience lorsque je demande un double de clé ou encore un nouveau badge...Egalement Dorine Roma, pour sa patience et sa grande efficacité !

Je tiens à remercier également tous les membres de mon jury de thèse : Jean-Alix Barrat, René Brennetot, Fernando Rull, Anne Verlaquet. Merci également pour tous leurs commentaires pertinents. Un grand merci également à Henri Rème d'avoir accepté d'être le président de ce jury, ainsi que pour son professionnalisme et sa compréhension.

Merci Merci Merci.... à Ludo, Fra, Loic, Karine, Matteo, Marta, et Yann (encore ? !) pour les bonnes soirées gastronomiques (et autres) passées ensemble !! Merci également à Loic, Simone et Alain, pour leur bol d'air !

Merci à mes parents, pour tout, et également pour leur présence à ma soutenance de thèse ! Merci également à Muriel et Javier ! Et enfin, je tiens à remercier Paolo pour toute sa patience, sa cuisine et surtout d'être là !!



Cette thèse a été cofinancée par le CNES et la région Midi-Pyrénées. Merci donc à Francis Rocard du CNES et au programme de recherche de la région Midi-Pyrénées.

Chapitre

2

Contexte martien

2.1 CHRONIQUES MARTIENNES

Mars est une planète tellurique, la quatrième du système solaire. Elle est appelée généralement la "planète rouge", du fait de son apparence rougeâtre, due à la grande répartition de minéraux riches en fer oxydés. Mars est plus petite que la Terre, avec un rayon deux fois plus petit (0.53 fois celui de notre planète). Elle est également 10 fois moins massive. Le jour solaire sur Mars est plus long que le jour terrestre, avec 24 heures 39 minutes et 35 secondes. De même que l'année martienne dure 1 année terrestre et 320 jours. L'inclinaison de son axe de rotation est similaire à celui de la Terre (25.19 °), ce qui implique que Mars est soumise à un cycle saisonnier relativement semblable à celui sur Terre, bien que les deux hémisphères aient des saisons de durées différentes à cause de l'excentricité de la planète. Mars possède deux satellites naturels, Phobos et Deimos.

Observations de Mars. Mars a toujours été un objet fascinant dans le ciel, du fait de sa teinte rouge visible à l'oeil nu, ainsi que son mouvement rétrograde, très déconcertant pour l'époque. C'est au 17^{ème} siècle que les premières observations détaillées de Mars ont pu commencer, avec les premières observations réalistes réalisées par C. Huygens en 1659 et 1672. Celui-ci calcule également son mouvement de rotation, et estime grâce à la parallaxe de Mars la distance Terre-Soleil. Au 18^{ème} siècle, en 1777, W. Herschel observe les calottes polaires de Mars et en déduit son axe d'inclinaison, et par conséquent l'existence des saisons, ainsi que son atmosphère ténue. Les deux satellites naturels de Mars, Phobos et Deimos ont été découverts en 1877 par A. Hall, grâce à l'avancée technologique des télescopes, permettant une meilleure résolution spatiale. A la même époque, G. Schiaparelli observe des structures linéaires à la surface de Mars, appelées "canali", traduits par "chenaux ou canaux". Ceci captiva le public, d'autant plus que P. Lowell considérait ces chenaux comme artificiels, ce qui par conséquent était une preuve de l'existence de la vie sur Mars. Ce n'est qu'au début du 20^{ème} siècle que C. Flammarion prouva que ces observations de chenaux n'étaient que des illusions d'optiques.

Les premières missions spatiales ont débuté en 1960 par une mission russe. Cependant ce fut 2 échecs, suivis de 3 autres au début des années 60. Les américains se sont intéressés à l'exploration martienne plus tardivement, en 1964. La première mission,

Mariner 3, fut un échec elle aussi. Cependant la mission Mariner 4 a été un succès, avec le premier survol de la planète. Ceci marqua la fin de l'ère où Mars était perçue comme une planète habitée. En effet, ce premier survol de la planète apporta beaucoup de déceptions, du fait que celle-ci ne présentait ni végétation, ni eau liquide en surface. Par la suite, de nombreuses missions se sont succédées, plus ou moins réussies. La première mise en orbite fut Mariner 9, sonde américaine, en 1971. Celle-ci permit de cartographier 80 % de la planète. Durant la même année, les soviétiques ont lancé 2 sondes qui ont atterri sur Mars, mais le contact fut perdu dès les premières secondes de l'atterrissage. Les premiers robots à explorer la surface de Mars sont les robots nommés "Viking 1" et "Viking 2" en 1976. Ces deux missions impliquaient un orbiteur et un lander. Ces missions ont été un réel succès avec 6 ans et 3 ans d'opérations, pour Viking 1 et Viking 2, respectivement. Les années qui suivirent ont essuyé de nombreux échecs. La sonde Phobos 2, en 1988, photographia Mars et le satellite Phobos. Cependant cette mission n'a duré que 2 mois, suite à la perte de communication avec la sonde. La prochaine mission réussie a eu lieu en 1996 avec la sonde Mars Global Surveyor (MGS), ayant pour but la cartographie de la planète. Celle-ci a fonctionné jusqu'à la fin de sa mission en 2001, et a même continué jusqu'en 2006. La même année, Mars Pathfinder fut lancé. Cette mission ayant pour objectif la mise en orbite d'une sonde, ainsi que l'atterrissage d'un robot appelé "Sojourner" dans la vallée "Ares Vallis". Cette mission fut une grande réussite, avec l'atterrissage en 1997 et de nombreuses photos de la surface furent acquises. Par la suite, encore de nombreuses missions ratées se sont succédées, jusqu'en 2001 avec la mission Mars Odyssey qui marqua un terme à cette série d'échecs. Cette mission ayant pour but la cartographie minéralogique, morphologique, mais aussi de la composition élémentaire de la surface de Mars. Suite à cela, en 2003 fut lancée la première mission européenne : Mars Express. Celle-ci, toujours en activité, a pour objectif l'étude de l'atmosphère, de la surface (morphologie, géologie, minéralogie), ainsi que le sous-sol à l'échelle du kilomètre pour y chercher de l'eau, suite aux découvertes de Mars Odyssey. La même année furent lancés les deux "Mars Exploration Rovers" Spirit et Opportunity. Ils ont atterri en Janvier 2004 dans le cratère de Gusev et à Meridiani Planum, respectivement. En 2005, Mars Reconnaissance Orbiter est lancé, et est toujours en activité. Son rôle est la cartographie minéralogique et la recherche d'eau et de glace, grâce à sa grande résolution spatiale. Cet orbiteur est utilisé pour la recherche de potentiels sites d'atterrissage. La dernière mission, Phoenix, a été lancée en 2008. Cette mission a apporté des résultats tels que la découverte des perchlorates sur Mars, malgré quelques problèmes d'ordre techniques.

Atmosphère martienne. L'atmosphère martienne se distingue des autres atmosphères du système solaire de part sa densité et sa composition. D'après les observations des sondes Viking et de Mars Global Surveyor, celle-ci est principalement constituée de CO₂ (voir tableau 2.1), avec quelques traces d'H₂O. Elle contient aussi une quantité non-négligeable de poussière, d'où la couleur orangée du ciel. La pression à la surface de Mars varie avec les saisons et la topographie, allant de 3 mbar en haut d'Olympus Mons jusqu'à environ 11 mbar pour la vallée d'Hellas Planitia. La pression moyenne est de 6 mbar. Ces conditions de pression et de composition sont optimales pour le développement des plasmas induits par laser (voir section 5.4). Les conditions thermo-

dynamiques induites par l'atmosphère ne permettent pas la stabilité de l'eau liquide à la surface de Mars. L'atmosphère ténue de Mars implique des contrastes de températures tels qu'il a fallu construire ChemCam de manière à ce qu'il soit résistant à ces cycles de températures.

Element	Abondance (%)
CO ₂	95.32
N ₂	2,7
Ar	1,6
O ₂	0.13
CO	0.07
H ₂ O	0.03

TABLE 2.1 – Composition de l'atmosphère martienne.

Aperçu géographique de Mars. C'est avec la sonde Mars Global Surveyor mise en orbite en 1997 que les premières données géophysiques furent acquises. L'altimètre MOLA (Mars Orbiter Laser Altimetry) permet de réaliser une carte topographique de la planète (figure 2.1).

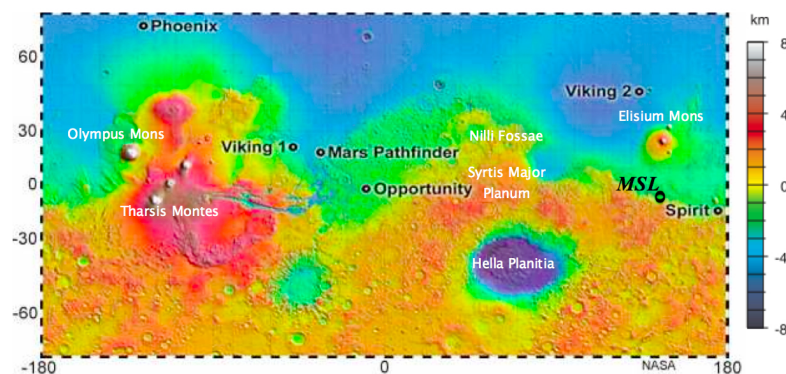


FIGURE 2.1 – Carte topographique MOLA avec localisation de différentes sondes (©NASA/JPL-Caltech), d'après Smith *et al.* (1999).

L'aspect le plus frappant de la géographie martienne est la dissymétrie Nord-Sud encore inexplicée. Dans l'hémisphère sud on trouve des terrains très cratérisés d'altitude élevée (les Highlands, couleurs vertes à rouges sur la figure 2.1) alors que dans l'hémisphère Nord se trouvent des terrains d'apparence plus lisse et d'altitude plus basse (les Lowlands) (figure 2.1). L'épaisseur moyenne de la croûte est de 50 km (Zuber, 2001). En plus de cette dichotomie, MOLA confirma l'existence de structures gigantesques au niveau de l'équateur. D'une part les deux grands dômes volcaniques, les provinces de Tharsis et d'Elysium, caractérisées par de nombreux volcans boucliers dont le volcan Olympe de 26 km d'altitude qui est le plus grand volcan du système solaire. D'autre part la grande fracture de Valles Marineris, qui est un profond canyon d'Est en Ouest, long de 3500 km et large de 300 km, avec une profondeur de 7 km. Toutes ces structures morphologiques sont la signature du passé géologique de la planète.

Histoire géologique de Mars. C'est grâce au développement de l'imagerie optique qu'une stratigraphie martienne a pu être élaborée. En effet, à défaut de pouvoir échantillonner la planète pour réaliser des datations, les géologues ont utilisé les images obtenues pour compter la densité de cratères observés. Grâce à cette technique, il est établi que les terrains cratérisés de l'hémisphère sud sont plus anciens que les plaines de l'hémisphère nord. Les âges absolus des terrains martiens ont pu être déterminés ensuite, en utilisant les échantillons lunaires et en rajoutant les effets de la gravité martienne et la distance de Mars au Soleil. Trois grandes ères ont pu être identifiées et sont appelées de la plus ancienne à la plus récente, le Noachien, l'Hespérien, et l'Amazonien. Suite aux données de Mars Express, Neukum *et al.* (2004) et Neukum (2008) ont révisé l'échelle des temps martiens réalisée initialement par comptage de cratère (Tanaka, 1986) dans les années 70. Cette nouvelle méthode utilise également les données minéralogiques afin de déterminer les différentes ères. Celle-ci est largement utilisée dans la communauté.

Selon l'échelle utilisée, ces trois grandes ères ne s'échelonnent pas tout à fait de la même manière (figure 2.3) :

- Le **Noachien** : de 4.6 à 3,7 milliards d'années. Cette époque concerne les terrains les plus anciens comme les plateaux cratérisés de l'hémisphère Sud.
- l'**Hespérien** : de 3,7 à 3,2 milliards d'années. Cette période correspond aux plaines de l'hémisphère nord. Cette période est liée à des coulées volcaniques étendues.
- l'**Amazonien**, pour les terrains les plus récents. Ils correspondent entre autres aux plaines des dernières phases volcaniques (formation de Olympus Mons).

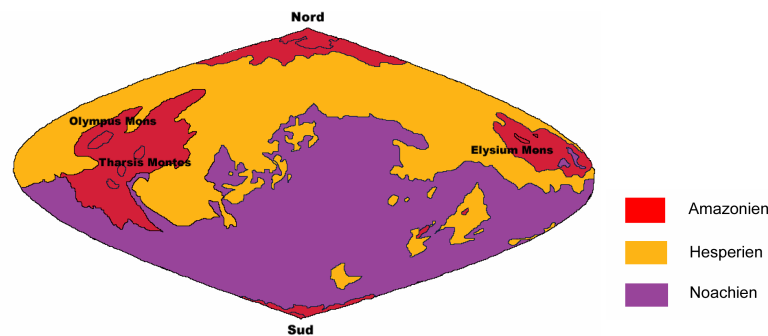


FIGURE 2.2 – Carte géologique de Mars simplifiée, d'après (Forget *et al.*, 2006).

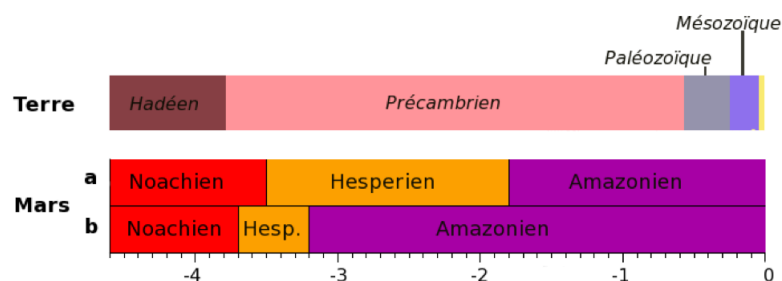


FIGURE 2.3 – Comparaison des échelles stratigraphiques (en Milliards d'années) de Mars (a : méthode de Hartmann, b : méthode de Hartmann et Neukum) et de la Terre. L'Archéen correspond au Noachien et à l'Hespérien.

Les deux premières ères couvrent plus de 80 % de la surface de Mars (figure 2.2). Elles correspondent à l'Archéen sur Terre (figure 2.3), qui s'arrête à 2,5 milliards d'années et représentent moins de 2% des terrains émergés. La surface de Mars, à la différence de la Terre et des autres planètes, est donc un livre ouvert sur l'histoire géologique de la planète : différenciation d'une croûte primitive, émission de lave dans des conditions de flux de chaleur élevée (formation du dôme de Tharsis) alors que Mars commençait son refroidissement post accréation.

2.2 PÉTROLOGIE, MINÉRALOGIE ET GÉOCHIMIE DE MARS

Trois différentes façons permettent de connaître la nature des roches et des sols de Mars. Ce paragraphe présente les principaux résultats obtenus pour chacune des méthodes.

2.2.1 LES DONNÉES ORBITALES : ANALYSES SPECTRALES

Trois types de surfaces s'observent depuis l'espace sur Mars : des régions claires, sombres, et les calottes polaires. Les premières données pétrographiques furent acquises grâce à l'instrument TES (« Thermal Emission Spectrometer » - spectromètre d'émission thermique), à bord de Mars Global Surveyor en 1997. Cet instrument permet d'analyser la surface de Mars sur 6 à 50 microns d'épaisseur. TES a permis de distinguer deux types de surfaces : les terrains basaltiques (principalement dans l'hémisphère sud, régions sombres), et les terrains correspondant à du basalte andésitique et/ou andésite (dans l'hémisphère nord, régions claires) (Bandfield *et al.*, 2000; Ruff and Christensen, 2002). Mais ce deuxième type de surface est très controversé. D'après Kanner *et al.* (2006) et Ruff and Christensen (2003), cet enrichissement en silice serait dû à la présence d'un vernis d'altération du basalte. Ce type d'altération est en effet un frein à l'observation orbitale, d'où la nécessité d'une autre technique. TES a également permis d'établir des cartes minéralogiques : les minéraux majoritairement détectés sont les plagioclases, pyroxènes, et l'olivine, principalement dans l'hémisphère sud. TES a découvert la présence d'hématite recouvrant la région de Sinus Planum (Christensen *et al.*, 2000). Ce minéral se formant principalement sur Terre dans un environnement ayant de l'eau liquide, le rover nommé Opportunity fut donc envoyé dans cette région en 2004 (voir paragraphe sur les missions martiennes).

L'instrument GRS (« Gamma Ray Spectrometer » -spectromètre gamma complété par deux spectromètres à neutrons), à bord de Mars Odyssey en 2001, est lancé pour compléter entre autres la cartographie élémentaire de la surface de Mars. Celui-ci a confirmé l'hétérogénéité chimique de la planète. GRS a également montré que le rapport K/Th de la surface martienne était en moyenne deux fois plus élevé que celui des roches de la croûte terrestre (Byonton, 2008). De grandes quantités d'hydrogène ont également été observées dans les régions polaires à moins d'un mètre de la surface de Mars (Diez, 2009), signe possible de la présence de glace (Mellon *et al.*, 2004; Schorghofer and Aharonson, 2005).

L'instrument OMEGA (« Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité » - imageur hyperspectral du visible au proche infrarouge -) à bord de Mars Express (en orbite depuis 2003) permet d'approfondir l'étude minéralogique de la planète. Cependant sa pénétration n'est que de 0.35 à 2.5 microns. Bien que celui-ci ait confirmé la présence de l'olivine en grande quantité dans certaines régions, sa distribution est nettement plus localisée que ce que voit TES (Bibring *et al.*, 2004, 2005; Poulet *et al.*, 2007). Les pyroxènes sont distribués là aussi principalement dans l'hémisphère sud, ainsi que dans les terrains de faible albédo. Ils sont divisés en deux groupes, les High Calcium Pyroxene (HCP) et les Low Calcium Pyroxene (LCP) (Poulet *et al.*, 2009). D'après les données OMEGA, la teneur en HCP est toujours plus importante que celle en LCP ; cependant, Bibring *et al.* (2005) ont montré que le rapport HCP/LCP est plus faible dans les terrains les plus anciens (le Noachien). OMEGA a également détecté des phyllosilicates dans les terrains Noachiens, et des sulfates dans les terrains Hespériens (Mangold *et al.*, 2007). Ces observations suggèrent alors que l'eau était présente sur toute la surface pendant le Noachien, et pas seulement dans l'hémisphère nord comme le prédisait l'hypothèse d'un océan dans cet hémisphère.

Bibring *et al.* (2006) ont réalisé une échelle stratigraphique/minéralogique prenant en compte ces observations (figure 2.4). Le Noachien correspond à la phase d'altération aqueuse, et se nomme le Phyllosien, période de formation des phyllosilicates pendant laquelle l'eau liquide était donc disponible en grande quantité. L'Hespérien se substitue au Théiikien et correspond à l'ère où l'eau liquide existe de façon transitoire, dissolvant et précipitant le soufre issu de l'activité volcanique intense, et formant alors des sulfates. Durant l'Amazonien, l'eau liquide est très rare voire absente, et les roches s'oxydent lentement en contact avec l'atmosphère. Cette ère s'appelle le Sidérilien (figure 2.4). Le passage de la première à la deuxième ère serait dû à un changement climatique brutal (densité et pression atmosphériques ont chuté), qui pourrait s'expliquer par différents phénomènes : bombardement massif, piégeage chimique, ou échappement atmosphérique. L'hypothèse de l'échappement atmosphérique est la plus convaincante, puisque l'atmosphère n'est pas seulement appauvrie en CO₂. L'arrêt du champ magnétique martien favorisant la réaction entre les particules O⁺ de la haute atmosphère avec les ions H⁺ du vent solaire, ceci aurait entraîné alors la réaction de « criblage » : les ions O⁺ réagissent ensuite avec toutes les molécules de l'atmosphère et les éjectent vers l'espace. Un ion pouvant éjecter 40 molécules, l'échappement est donc très rapide. Il faut noter que les périodes de cette échelle minéralogique ne correspondent pas exactement aux périodes de temps présentés par Neukum (2008) (figure 2.4).

Grâce à ces cartes de distribution minéralogique réalisées par TES et OMEGA, il est démontré que les terrains volcaniques (les plus sombres) contiennent essentiellement des plagioclases et pyroxènes, ainsi que de l'olivine en proportion variable (composition basaltique plus ou moins picritique). Les données spatiales, bien qu'elles soient de plus en plus précises, sont difficiles à utiliser, car elles nécessitent une large base de données spectrale. Les données in-situ, quant à elles, apportent des mesures directes sur la géochimie des roches puisque les instruments embarqués dans les robots permettent des analyses ponctuelles. Ces robots n'ont pas accès à toute la surface, seulement aux sites d'atterrissage.

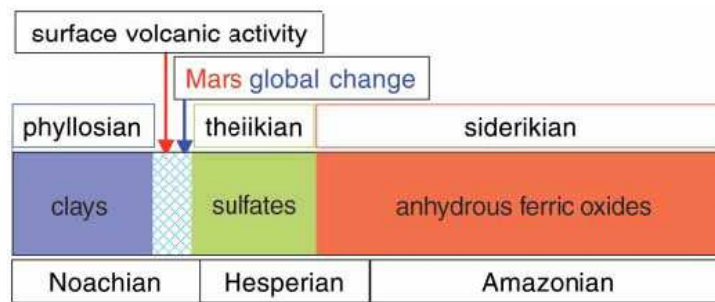


FIGURE 2.4 – Echelle géologique prenant en compte les différentes phases d'altération à la surface de Mars, d'après Bibring *et al.* (2006).

2.2.2 LES MÉTÉORITES MARTIENNES : SNC

D'autres informations concernant la composition martienne sont apportées grâce aux météorites martiennes. Ces météorites correspondent à des fragments de roches arrachés à la surface de Mars par un ou plusieurs méga impact(s), puis qui sont attirés par la gravité terrestre et finissent par atteindre la Terre. Ces météorites martiennes se divisent en 3 groupes : Shergottites, Nakhrites, Chassignites, d'où l'acronyme SNC. Ces météorites sont extrêmement rares car elles représentent seulement 1 ‰ de la totalité des météorites. Le tableau 2.2 présente le nombre de météorites recensées selon le type. Ces météorites proviendraient de 6 sites distincts (Nyquist *et al.*, 2001).

Météorites martiennes	Quantité
Nakhrites	7
Chassignites	2
Shergottites	34
<i>basaltiques</i>	13
<i>lherzolitiques</i>	11
<i>picritiques</i>	10
ALH 84001	1
Total	44

TABLE 2.2 – Nombre de météorites pour chacune des catégories de météorites martiennes en 2008, d'après le "Mars Meteorite Compendium".

Ces météorites correspondent à des roches ignées de composition basaltique à ultramafique possédant pour la plupart des textures à gros grains¹. Les Nakhrites correspondent à des cumulats à clinopyroxènes (> 75 % de pyroxènes, 11 % d'olivine riche en fer, 0,6 % de plagioclases), alors que les Chassignites sont des cumulats à olivines magnésiennes (à plus de 90 % d'olivine magnésienne, 5 % de pyroxènes et 1 % de

1. <http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/mmc/>

plagioclases). ALH 84001 est un cumulat à orthopyroxène (97 % de pyroxènes, <1 % d'olivine). Les Shergottites :

- basaltiques : sont des basaltes sub-alkalins contenant 60 % de pyroxènes, près de 33 % de plagioclases, 0,8 % de chromite, 0,9 % de magnétite, et 1,4 % de phosphates.
- lherzolitiques : sont cumulatives et contiennent en moyenne 42 % d'olivine magnésienne, près de 46 % de pyroxènes, et près de 6 % de plagioclases.
- picritiques : sont des basaltes à olivine à texture porphyrique (olivine en mégacristaux dans une matrice de pyroxènes et plagioclases) avec près de 18 % d'olivine en moyenne, plus ou moins magnésienne car celle-ci est très zonée, 59,6 % de pyroxènes, 17 % de plagioclases, 1 % de chromite et 0,6 % de phosphates.

Du fait de leur faible nombre, les SNC posent un problème de représentativité. Elles ont cependant permis de déduire un modèle de composition du manteau martien (Dreibus and Wanke, 1985). Les plus abondantes d'entre elles sont les Shergottites et la sous-classe des Shergottites picritiques, qui ressemblent aux basaltes à olivine observés à Gusev (Adirondack, (McSween *et al.*, 2006)). C'est pourquoi nous avons utilisé une Shergottite picritique dans le cadre d'une des études qui sera présentée ultérieurement dans le manuscrit.

2.2.3 LES DONNÉES IN-SITU

Les études in-situ permettent d'obtenir des données plus précises en ce qui concerne la minéralogie, car l'échelle de travail est beaucoup plus petite : de la centaine de microns au centimètre. De plus, dans certains cas les instruments peuvent s'affranchir de la couche fine de poussière qui recouvre les roches et qui limite l'investigation optique depuis l'espace. Les instruments comme les spectromètres à fluorescence X permettent d'acquérir la composition chimique élémentaire de l'échantillon. Les calculs de normes CIPW (Cross, Iddings, Pirsson et Washington) permettent de les traduire en composition minéralogique (Cross *et al.*, 1902).

Les premières données in-situ furent acquises dès 1976 grâce aux robots Viking 1 et 2, situés à Chryse Planitia et à Utopia Planum (figure 2.1), respectivement. Ces robots avaient pour objectif principal la recherche de vie sur la planète, en étudiant la chimie du sol. D'après leur spectromètre de fluorescence X, les sols étudiés à chacun des sites sont similaires en composition (en ce qui concerne les teneurs en Si, Fe, Al, S, Mg, et Na) (Arvidson *et al.*, 1978), alors que très éloignés l'un de l'autre (figure 2.1).

C'est en 1997 que la mission Mars Pathfinder (MPF) avec le robot Sojourner s'est posée au sein d'une vallée de débâcle, Ares Vallis (figure 2.1). L'instrument APXS (Alpha Proton X-ray Spectrometer), instrument de fluorescence X, a permis d'étudier la chimie des roches jonchant le sol qui se sont révélées être riches en silice, de type basalte/andésite. Cette composition acide étant probablement due au vernis d'altération d'un basalte (Foley *et al.*, 2003). Les sols étudiés sur le site ont révélé une composition chimique totalement différente de celle des roches de la région : les compositions sont proches de celles obtenues sur les sites des Viking, avec cependant une sous saturation en silice.

En mars 2004 se posent Spirit et Opportunity, deux robots ayant pour objectif l'étude minéralogique de surface. Pour cela, ils sont équipés d'un ensemble d'instruments nommé ATHENA. Cet ensemble est composé d'une caméra haute résolution (PanCam), d'un mini TES (permettant d'obtenir la composition minéralogique du matériau étudié), d'un APXS, d'un Mössbauer qui permet de déterminer les abondances et compositions des minéraux riches en fer, ainsi que de connaître leur état d'oxydation. En plus d'ATHENA, ces robots sont équipés d'un outil RAT (Rock Abrasion Tool) leur permettant d'abriter la surface de la roche à étudier afin d'avoir accès à la roche saine. Le RAT dégage une zone circulaire de 4,5 cm de diamètre, d'une profondeur typique de 5 mm. Le RAT est capable de broser et de raboter les roches, les débarrassant non seulement de la poussière mais aussi du vernis d'altération qui avait affecté les mesures de MPF.

- Spirit est situé dans le cratère Gusev (figure 2.1), où de nombreux affleurements rocheux sont disponibles. Il s'agit d'un cratère d'impact Noachien d'environ 160 km de diamètre situé à peu près à la limite entre les Highlands du Sud et les Lowlands du Nord. Les roches analysées sont basaltiques, plus ou moins altérées (Gellert *et al.*, 2006; McSween *et al.*, 2008). Certains basaltes contiennent des phénocristaux d'olivine, ayant des teneurs en fer variables (McSween *et al.*, 2006). Les sols rencontrés ont des compositions basaltiques, riches en sulfates. Le tableau 7.6 résume les types de roches rencontrées sur le site de Gusev. Ceci est également bien mis en évidence dans la thèse de Tréguier (2008) qui a appliqué la technique de l'Analyse en Composantes Principales sur les données acquises entre autres sur le site de Gusev. Celui-ci a montré que deux zones bien distinctes avaient été visitées par Spirit : des plaines basaltiques avec des roches relativement uniformes en composition, proches de certaines météorites martiennes, et un ensemble de collines, les Columbia Hills, où une grande variété de roches a été observée.
- Opportunity s'est posé à Meridiani Planum (figure 2.1), suite à la découverte de l'hématite par TES. Il s'agit essentiellement de formations litées sédimentaires riches en soufre. Les sols observés à Meridiani Planum sont des sables de type basaltique, riches en soufre et chlore. Les sphérules d'hématite appelées les « blueberrys » ont également été observées. La taille des grains constituant le sol est comprise entre 50 et 150 microns (Squyres *et al.*, 2004, 2006b,a). Ces sables présentent une teneur en olivine qui s'élève jusqu'à 39 %, avec une composition magnésienne (Fo₆₀ - 60 % de Mg-) (Christensen *et al.*, 2004). Opportunity a également analysé Bounce Rock, roche dont la composition se rapproche d'une shergottite basaltique (EETA 79001), avec près de 61 % de pyroxènes et 34 % de plagioclases et quelques pourcentages d'oxydes (Rieder *et al.*, 2004). Bounce Rock est unique à Meridiani Planum car c'est la seule roche volcanique observée qui n'est pas altérée dans cette région.

La figure 2.5 est un diagramme TAS, représentant la teneur en alcalins (Na₂O+K₂O) selon la teneur en silice, regroupant les roches basaltiques mesurées sur Mars. Ce type de diagramme est établi pour les roches magmatiques effusives. Ces basaltes observés contiennent en général peu de Si (mis à part les roches d'Ares Valis qui ont un vernis d'altération).

	Type de roche	Caractéristiques	Teneur en olivine	Composition de l'olivine	Localisation
Adirondack	Basalte	Roche porphyrique : olivine en méga cristaux	9 à 25 %	Fo35 à Fo60	Plaines de Gusev
Clovis	Téphrite	Roche altérée	40 %		West Spur
Wishstone	Téphrite	Roche altérée	<1 %	Fo73	Husband Hill
Watchtower	Téphrite	Roche altérée	40 %		Husband Hill
Peace	Picrite	Sable mafique induré par sulfates			Husband Hill
Backstay	Trachybasalte		16 %	Fo55	Husband Hill
Irvine	Basalte alcalin		<1 %	Fo61	Husband Hill
Algonquin	Picrite	Roche porphyrique ; Teneur en olivine et composition varie selon la stratigraphie	25 à 52 %	Fo50 à Fo67	Flanc ouest de Husband Hill
Barnhill	Basalte alcalin	Roche stratifiée ; - phréatomagmatisme ?	0.1 %	Fo67	Home Plate

TABLE 2.3 – Résumé des roches rencontrées au cratère Gusev (McSween *et al.*, 2008; Squyres *et al.*, 2006a).

Phoenix est un lander qui a atterri sur Mars le 25 mai 2008, et a fonctionné jusqu'au 2 novembre de la même année. Celui-ci est localisé dans le cercle arctique, à Vastitas Borealis (figure 2.1), ce qui fait de lui le robot situé sur le terrain le plus jeune (fin de l'Hespérien) et le plus élevé en latitude, comparées aux autres missions martiennes. La zone d'atterrissage de Phoenix présente des dépôts érodés de cendres volcaniques, dus aux éruptions du volcan Alba Patera non loin (Seelos *et al.*, 2008). Cette région présente également des terrains polygonaux, qui sont le résultat de phénomènes de cryoturbation, typiques des régions de hautes latitudes, subissant des cycles de gel/dégel, en présence d'eau. En grattant le sol avec son bras, Phoenix a découvert du sol glacé de manière répandue, à quelques centimètres sous la surface. De plus, les mesures des instruments TEGA (Thermal and Evolved Gas Analysis) et MECA (Microscopy, Electrochemistry, and Conductivity Analyzer) ont montré la présence de carbonates dans le sol au-dessus de cette surface glacée (Smith *et al.*, 2009). Des perchlorates ont également été analysés, ainsi que la présence de solutions salines (Chevrier *et al.*, 2009; Renno *et al.*, 2009).

En résumé, les différentes missions, qu'elles soient orbitales ou in-situ, ainsi que l'étude des météorites SNC ont apporté énormément d'informations sur la géologie martienne, ainsi que sur son évolution climatique. La surface de Mars est essentiellement basaltique plus ou moins altérée selon les régions. On observe en effet localement des phyllosilicates et des sulfates, parfois en couches finement stratifiées. La mission Mars Science Laboratory (MSL) va atterrir en août 2012 dans le cratère Gale, qui présente des types de formations sédimentaires stratifiées.

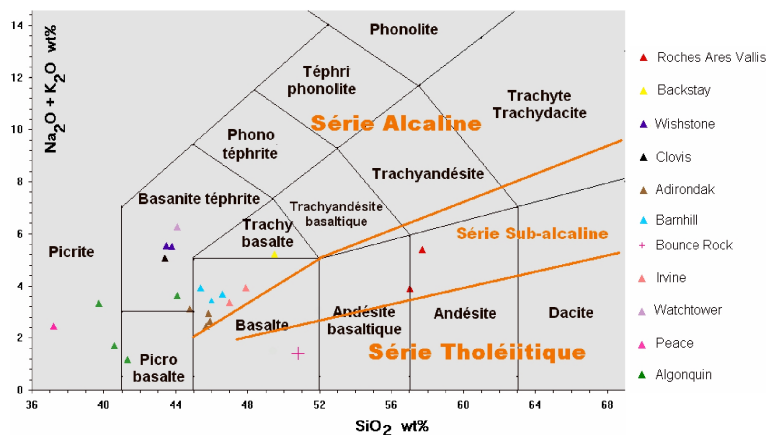


FIGURE 2.5 – Diagramme TAS des roches martiennes, d’après (Le Maitre *et al.*, 2002; McSween *et al.*, 2003).

2.3 LA MISSION MSL : MARS SCIENCE LABORATORY

2.3.1 OBJECTIFS SCIENTIFIQUES ET INSTRUMENTATION

1. **La recherche de composés organiques et de volatils.** Les observations de Mars, qu'elles soient orbitales ou in-situ, ont révélé la présence d'eau libre en surface (par exemple des structures fluviales) témoignant d'un climat humide, du Noachien au début de l'Hespérien. La recherche de biosignatures (fossiles, stromatolithes) avec la détection du carbone pourrait alors apporter des éléments de réponses à la possibilité de vie passée sur Mars.
2. **Comprendre l'évolution climatique et l'évolution de surface.** Comprendre l'évolution du climat martien est essentiel pour contraindre les processus géologiques en oeuvre à la surface de la planète. L'histoire climatique de Mars peut être séparée en deux périodes :
 - "Mars Humide" (Noachien/Hespérien jusqu'à environ 3.5 Ga) : période de forte érosion fluviale, sédimentation lacustre et altération intense.
 - "Mars sèche" (à partir de 3.5 Ga) : conditions similaires à l'actuelle, sèche, taux d'érosion faible.
3. **Comprendre l'évolution géologique planétaire.** Mars est essentiellement recouverte de basaltes. Cependant les processus de formation de la croûte primitive (Noachien) sont encore très débattus. Par ailleurs, l'altération des basaltes

en sulfates pourrait être due à un dégazage volcanique interne (entre le Noachien et l'Hespérien), engendrant un enrichissement en soufre de l'atmosphère (Bibring *et al.*, 2006). L'analyse de nombreux types de roches permettra de mieux contraindre l'évolution planétaire de Mars.

4. **L'étude de la poussière.** La poussière est largement répartie à la surface de Mars. Celle-ci s'injecte dans l'atmosphère via les "dust devils" mais aussi lors des tempêtes. Cependant, les sondes Viking ont montré un enrichissement en chlore et en soufre (Clark *et al.*, 1982) de cette poussière, qui n'est toujours pas clairement expliqué. L'objectif également de la mission MSL est d'analyser la composition de la poussière, en particulier la recherche d'éléments toxiques pour l'Homme, afin de préparer les futurs vols habités.

Le rover Curiosity est le premier en son genre. Celui-ci rassemble 10 instruments scientifiques (80 Kg de charge utile contre env. 6 Kg pour les MER), ainsi qu'une technique d'acquisition d'échantillon (figure 2.6). Du fait de cette importante charge utile, Curiosity pèse 900 Kg, d'où son surnom "la cadillac des rovers" (figure 2.7). Tous ces instruments concernent l'environnement autour du rover (météorologie, etc.), ainsi que l'analyse des roches et sols, par télédétection mais aussi par le contact. La majorité des instruments sont américains (RAD, MARDI, CheMin, APXS, MAHLI, MastCam), mais certains sont franco-américains (ChemCam, SAM), russes (DAN) ou encore espagnols (REMS).

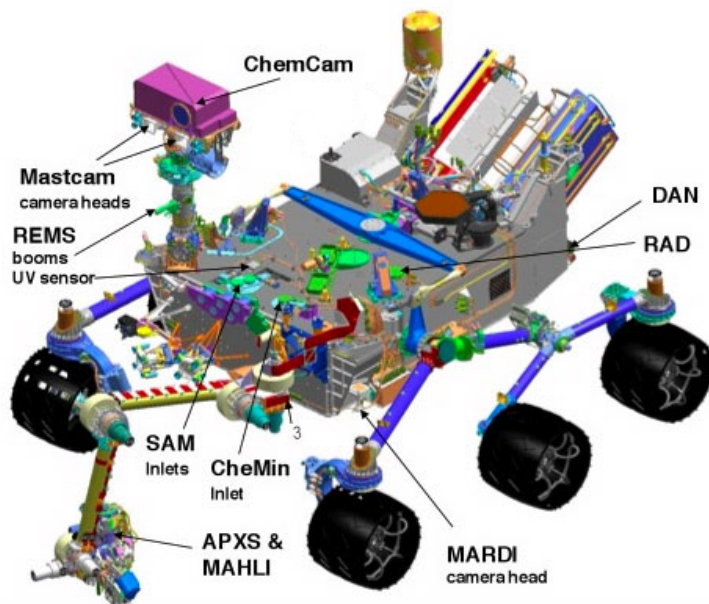


FIGURE 2.6 – Localisation des instruments du rover Curiosity.

Quatre types d'instruments sont présents sur Curiosity :

- Les instruments de télédétection : MastCam et ChemCam, situés en haut du mât,
- Les instruments de contact : APXS et MAHLI, situés au bout du bras robotique,
- Les laboratoires analytiques : CheMin et SAM, situés dans le corps du rover,
- Les instruments environnementaux : RAD, DAN, REMS, MARDI.

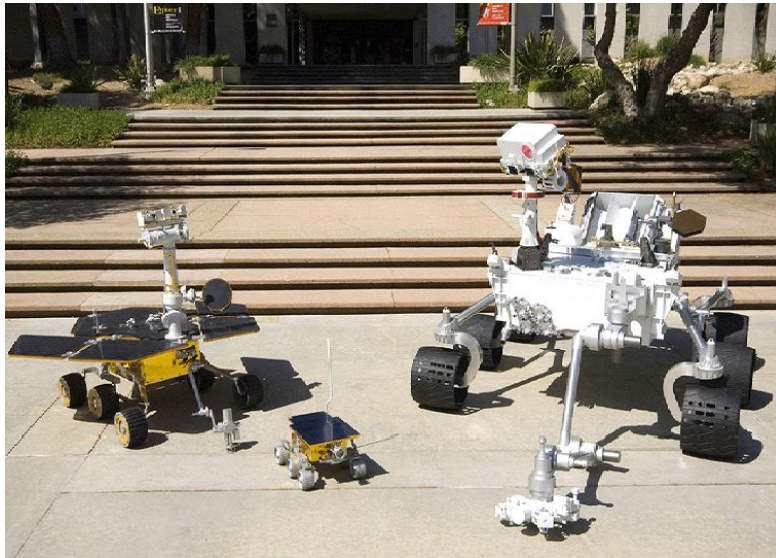


FIGURE 2.7 – Photographie des trois maquettes des robots jumeaux Spirit et Opportunity (mission MER (2003) - à gauche), du robot Sojourner (mission Mars Pathfinder (2001) - au milieu), et de Curiosity (mission MSL (2011) - à droite) ©NASA/JPL.

Mastcam (Mast Camera) prendra des images en couleur et des séquences vidéo couleur du terrain martien. Mastcam correspond à un système à deux caméras montées en haut du mât du rover. Ces deux caméras utilisées pour étudier le paysage martien, les roches et les sols, pour observer les phénomènes météorologies, tels que le gel, ainsi qu'à soutenir les opérations de conduite et d'échantillonnage du rover (bien que ce soit principalement le rôle de NavCam). MastCam permettra également d'étudier la géomorphologie du terrain, ce qui permettra aussi de donner des indices sur les processus géologiques ayant eu lieu sur le site.

ChemCam (Chemical Camera) est un instrument franco-américain qui permet d'analyser la composition élémentaire d'une roche. Sa caractéristique principale est qu'il effectue l'analyse par télédétection, évitant ainsi un déplacement du robot et donc un temps de mise en contact avec la roche qui est parfois très long (quelques jours). Pour cela, il focalise un laser à la surface d'une roche, créant ainsi un plasma. Cette lumière de plasma est alors collectée et analysée par des spectromètres qui révèlent les éléments présents au sein de la roche. Une caméra acquiert des images de la roche analysée. Celle-ci permet alors d'avoir une idée de la texture de la roche, ainsi d'observer où l'impact sur la roche a été réalisé. Cet instrument sera décrit plus en détail dans le chapitre 3.

L'APXS (Alpha Particle X-ray Spectrometer) permettra de mesurer l'abondance des éléments chimiques dans les roches et les sols. L'APXS est positionné au bout du bras, et sera mis au contact de la cible, afin de la bombarder de particules alpha et rayons X. Cet instrument permet également d'enlever la couche de poussière présente sur les roches, grâce à un système de brosse. Il va également aider à sélectionner des échantillons de roches ou sols pour d'autres analyses.

MAHLI (MArs Hand Lend Imager) est un appareil photo couleur de 4 cm de large, prenant des clichés des roches avec une résolution maximale de 12,5 microns par pixel. Cet instrument va remplacer la loupe des géologues, puisqu'en plus il possède un sys-

tème d'éclairage lui permettant de travailler aussi bien le jour que la nuit. L'objectif principal de MAHLI est d'apporter un appui visuel sur les cibles analysées, ce qui peut être très utile pour contraindre certaines hypothèses.

CheMin (Chemistry and Mineralogy) permettra d'identifier et de mesurer les abondances des différents minéraux sur Mars. Le rover va préparer les échantillons que CheMin va analyser, en faisant un forage dans la roche et collectant la poudre issue du forage. Cette poudre est alors acheminée à CheMin, qui l'analysera à l'aide d'un rayon X. Les rayons X sont plus ou moins diffractés selon les cristaux rencontrés dans l'échantillon, ce qui permet alors de les identifier.

SAM (Sample Analysis at Mars) recherche les composés carbonés, dont le méthane, qui sont associés à la vie. SAM est un ensemble instrumental contenant un spectromètre de masse qui identifie les différents éléments chimiques d'un échantillon, un chromatographe en phase gazeuse construit par la France, permettant l'analyse des éléments gazeux issus de l'atmosphère, ou de la pyrolyse des échantillons, un spectromètre laser, qui permet de mesurer les abondances isotopiques du carbone, hydrogène et oxygène dans les gaz atmosphériques.

RAD (Radiation Assessment Detector) est l'un des premiers instruments envoyés sur Mars pour préparer une future mission habitée. Cet instrument va mesurer et identifier les radiations de hautes énergies, à la surface de Mars, comme par exemple les protons, rayons gamma, etc...Ceci inclut non seulement les radiations directes depuis l'espace, mais aussi les radiations secondaires produite par l'interaction des radiations spatiales avec la surface et l'atmosphère. Cet instrument permettra donc de savoir le taux de radiation auquel seront soumis des astronautes à la surface de Mars, et donc, d'en déterminer les conséquences.

DAN (Dynamic Albedo of Neutrons) est un générateur de neutrons russe assez sensible pour détecter le contenu en eau des sols (jusqu'au dixième de pourcent), afin de trouver d'éventuelles couches d'eau ou de glace sous la surface, puisque les neutrons pourront sonder la surface sur 1 ou 2 mètres de profondeur.

REMS (Rover Environmental Monitoring Station) est une station météorologique espagnole. Celui-ci va fournir des rapports journaliers et saisonniers des pressions, des vitesses de vent, de l'humidité, de la température etc..

MARDI (Mars Descent Imager) prendra des vidéos en couleur durant l'atterrissage de MSL, dès que le bouclier thermique sera enlevé. Ceci est une première pour l'exploration de Mars. Cet instrument apportera aussi son aide sur le choix de la meilleure trajectoire à suivre pour atteindre une nouvelle cible, ainsi que pour la compréhension du contexte géologique de la région.

2.3.2 LA SCIENCE DANS LE CRATÈRE GALE

Le 22 juillet 2011, la NASA a annoncé le site d'atterrissage de MSL : le cratère de Gale. Ce cratère est celui qui répond le mieux aux attentes scientifiques, et aux attentes techniques.

Localisation et caractéristiques générales

Le cratère de Gale est situé au sud d'Elysium Planitia, en bordure de la région d'Aeolis Mensae, à 5.4 °S et 137.7 °E (figures 2.1 et 2.8). Il est à la limite géologique de la dichotomie martienne, délimitant les plaines du nord des régions cratérisées du sud.

Il s'agit d'un cratère d'impact de 155 km de diamètre (le cratère de Chicxulub pour comparaison a un diamètre d'environ 180 km), avec un édifice central de 5 km d'altitude. Celui-ci dépasse l'altitude moyenne des bordures du cratère d'environ 2 km. D'après les cratères environnants, Gale serait daté du Noachien/début Hespérien (3.8-3.5 Ga). L'ellipse d'atterrissage (20*25 km) de MSL se situe au NW de l'édifice central.

Géologie orbitale de Gale

Géomorphologie. Gale est un site relativement plat, avec une pente en général inférieure à 15 degrés, ce qui fait de lui un terrain parfait pour l'exploration. Seulement 0.2 % de l'ellipse correspond à des reliefs négatifs (cratères) qui semblent trop difficiles à franchir par traverse.

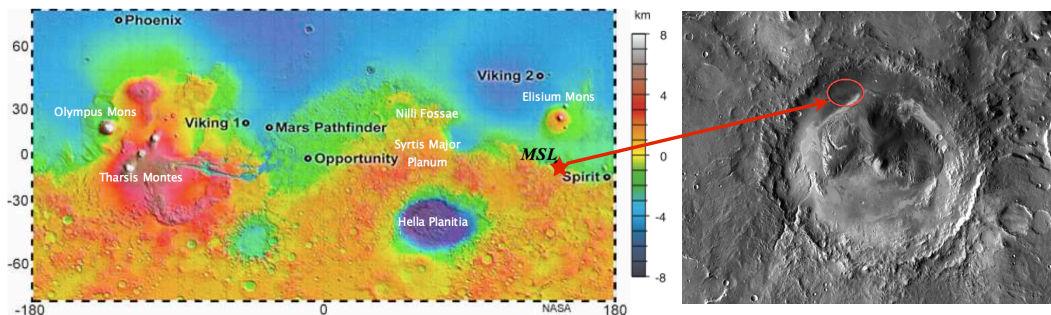


FIGURE 2.8 – Localisation de la mission MSL sur la carte de Mars (à gauche - étoile rouge), et localisation de l'ellipse d'atterrissage au sein du cratère Gale (à droite).

Différentes morphologies sont observées dans ce cratère :

- Traces d'activités fluviatiles : rides sinueuses ainsi que des canyons (un cisailant le mur du cratère, et d'autres sur l'édifice central),
- Remplissage : dunes, deltas et cônes alluviaux,
- Edifice central : composé de dépôts stratifiés

L'édifice central est interprété comme des roches sédimentaires, d'après les observations de dépôts stratifiés. Cinq unités ont pu être identifiées (ici présentées de l'unité du bas à celle du dessus) (Anderson and Bell, 2010a,b; Milliken *et al.*, 2010).

- "Small Yardang Unit 1" : il s'agit d'une unité présentant des yardangs, qui sont des sortes de crêtes sculptées par le vent. Ce genre de morphologie s'observe en général dans des sédiments tendres. Cette unité est incisée par des canyons, et présente des stratifications horizontales. D'un point de vue minéralogique, des argiles ont été détectées à la base, ainsi que des sulfates plus haut.
- "Coarse Yardang Unit" : Celle-ci est située au-dessus de la 1^{ère} unité, de manière très localisée. Des yardangs sont également observés. La stratification est plus fine que précédemment, mais les signatures de sulfates et/ou d'argiles sont faibles.

- "Small Yardang Unit 2" : Celle-ci est encore au-dessus d'un point de vue stratigraphique. Cette unité est la même que la 1^{ère}, cependant aucune signature de sulfate ou d'argiles n'a été détectée. Cette non-détection pourrait éventuellement être expliquée par la présence de poussière.
- "Benched Unit" : Ces dépôts sont stratifiés et érodés en partie, laissant apparaître comme des marches d'escalier, d'où leur nom. Aucune signature minéralogique n'a été détectée. Ces dépôts montrent des strates entrecroisées, laissant penser à des dépôts éoliens ou de bordure de plage/lac.
- "Cap Rock" : cette unité est celle qui chapote l'ensemble de l'édifice. De même aucune signature minérale n'a été observée.

Ce cratère est riche en structures géologiques, permettant peut-être de mieux contraindre l'environnement de formation des différentes unités / morphologies observées. Pour le moment, différentes théories expliquent la présence de cet édifice stratifié au sein du cratère Gale : un dépôt aérien, grâce aux vents, ou alors des dépôts lacustres, qui se seraient ensuite érodés jusqu'à former cette "butte témoin".

Minéralogie. Les données CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) ont apporté beaucoup d'informations minéralogiques sur ce cratère. Différents types de minéraux y sont observés : des dunes d'olivine, des pyroxènes, des sulfates, ainsi que des argiles telles que des nontronites (smectites riches en fer) (Milliken *et al.*, 2009, 2010; Thomson *et al.*, 2011). Il semblerait que la minéralogie dépend de la morphologie : le monticule serait formé principalement de sulfates, avec argiles à la base. Ces changements de composition avec la stratigraphie évoque des changements de conditions environnementales, de niveau d'eau, de diagenèse, de mécanisme de dépôts, etc... La présence de nontronites semble indiquer un pH moyen à l'époque de leur formation, ainsi que des conditions relativement réductrices, ce qui serait favorable alors à la conservation du matériel organique, s'il était présent.

Les questions de Gale

Le site d'atterrissage de Curiosity est riche en informations. De nombreuses questions sont permises grâce aux données orbitales. La mission MSL devra alors essayer d'y répondre, grâce à sa charge utile. Plusieurs hypothèses existent sur la manière dont se sont formés les dépôts stratifiés, et donc sur le rôle de l'eau à Gale :

- Origine volcanique ? (Zimbelman, 2010; Hynek *et al.*, 2003)
- Origine éolienne ? (Malin and Edgett, 2000; Thomson *et al.*, 2008, 2011)
- Origine lacustre, fluviale ? (Malin and Edgett, 2000; Cabrol *et al.*, 1999)
- Sont-ils le résultat de plusieurs mécanismes ? (Anderson and Bell, 2010b)

Pour répondre à cette première partie, l'étude au sein de l'ellipse pourrait être suffisante : analyse des dépôts dans le delta, analyse des roches à la base du monticule, etc...

De plus, les dépôts sédimentaires observés sur Gale sont stratifiés sur une grande épaisseur, et montrent une cohérence du point de vue minéralogique avec la stratification. Cette superposition de strates est très intéressante car elle permet un enregistrement des changements environnementaux. Ceci apporterait alors de nombreuses informations sur des échelles de temps relativement courtes et contraintes, et de plus cette grande diversité encourage la recherche des marqueurs organiques. CRISM a détecté des miné-

raux comme des sulfates et des phyllosilicates, qui ont une formation liée à la présence d'eau. Curiosity va devoir également répondre à ces questions : Ces minéraux se sont-ils formés par diagénèse, dans des contextes de playa, sabkhra, par la présence d'eau souterraine ? De nombreuses possibilités peuvent être envisagées, seules des études de terrain, avec des données sur les textures, les compositions ainsi que le contexte géomorphologique peuvent permettre d'apporter une réponse plus précise.

Gale étant daté de la fin du Noachien / début de l'Hespérien, celui-ci doit alors porter les traces de l'évolution géologique entre la formation des argiles durant le Noachien, ère riche en eau, et la formation des sulfates durant l'Hespérien.

En résumé, Gale est un site très intéressant, et très riche en questions d'après les observations orbitales. L'ellipse d'atterrissage présente différentes structures (lit de rivière, delta) qui vont permettre de déterminer entre autre le rôle de l'eau pour la formation de ces dépôts et des minéraux observés. De plus une mission plus étendue, possible sur la butte témoin, permettra également d'étudier une séquence sédimentaire plus épaisse, ayant préservé les changements climatiques, du Noachien jusqu'à nos jours. La mise en oeuvre de tous les instruments de MSL permettra d'apporter des réponses à cette grande question climatique : comment Mars est-elle passée d'un environnement humide à la planète sèche comme nous la connaissons actuellement ?

Objectifs de l'étude

3.1 PRÉSENTATION DE CHEMCAM

ChemCam est un instrument utilisant la technique du LIBS pour la première fois pour l'exploration spatiale. Comme on peut l'observer sur la figure 3.1, ChemCam est composé en deux parties :

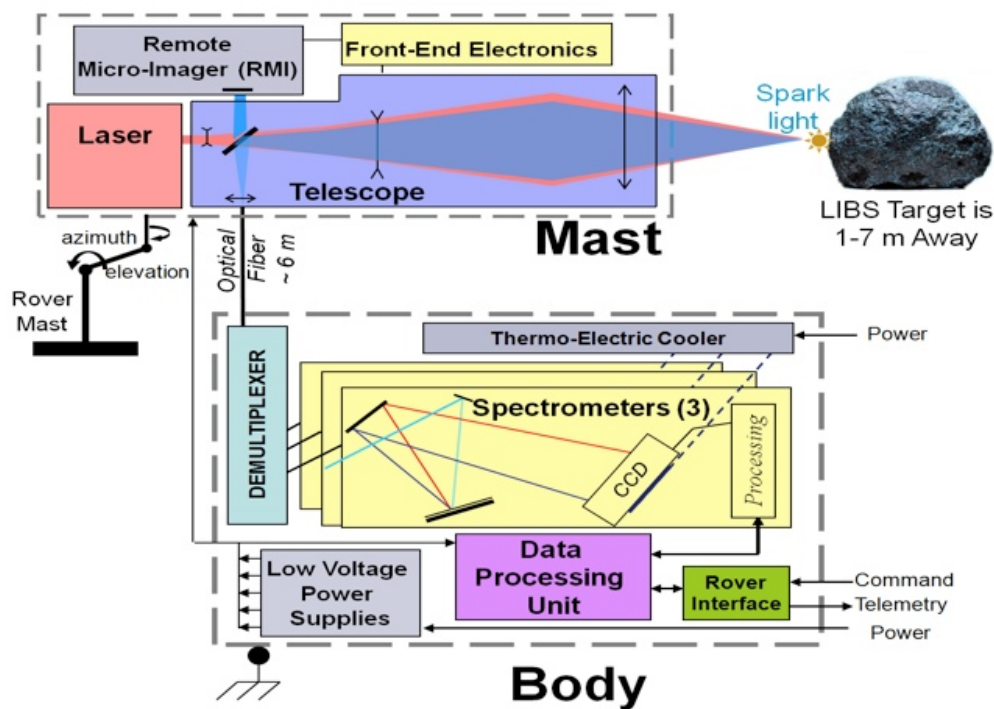


FIGURE 3.1 – Schéma de ChemCam.

- le "Mast Unit" (partie optique, figure 3.1) : le laser, le télescope galiléen, le télescope, et la boîte électronique. Le Mast Unit sert à focaliser le laser sur la cible pour créer le plasma, ainsi qu'à collecter la lumière émise par le plasma pour l'acheminer aux spectromètres. Il sert également à acquérir des images des cibles.

Le laser. Le choix du type de laser est crucial. ChemCam utilise un laser pulsé Nd : KGW. Celui-ci a pour caractéristiques une durée d'impulsion de 5 ns, une fré-

quence comprise entre 1 et 10 Hz, et une longueur d'onde de 1067 nm. L'énergie en sortie varie entre 15 et 30 mJ selon la température. L'ablation devant être stoechiométrique, l'irradiance doit donc être supérieure à 1 GW/cm^2 . A trois mètres, ChemCam a une irradiance de 2 GW/cm^2 . Cette irradiance est obtenue d'une part par la qualité gaussienne du faisceau laser (M^2) qui est inférieure à 2 (Maurice *et al.*, 2005), et d'autre part car le faisceau laser est étendu par un télescope galiléen avant d'être acheminé au télescope principal (ce qui favorise un spot plus petit, afin de concentrer l'énergie).

Le télescope. Le télescope doit répondre à 3 fonctions (figure 3.2) car la collecte de la lumière emprunte le même chemin que le laser :

- la focalisation du laser sur la cible afin de créer un plasma,
- la collecte de la lumière du plasma pour l'acheminer aux spectromètres,
- la collecte de la lumière pour la caméra RMI afin d'acquérir des images de la cible.

Ce télescope de type Cassegrain contient un miroir primaire de 110 mm de diamètre, et un miroir secondaire de 32 mm. Seulement la moitié de l'énergie en sortie est déposée sur la cible, à cause des pertes dans le télescope. Afin de focaliser le laser, un mécanisme de focalisation est utilisé. Pour cela, le miroir secondaire du télescope Galiléen est monté sur un mécanisme de translation, ce qui lui permet de focaliser au mieux le laser selon la distance de la cible.

La lumière du plasma utilise le même chemin optique que le laser, afin d'être acheminée par la suite aux trois spectromètres du Body Unit. Enfin, la lumière ambiante est également collectée par le télescope, pour l'acheminer jusqu'à la RMI afin d'acquérir une photographie de la cible.

La caméra RMI. La caméra placée derrière le télescope de ChemCam a pour objectif de prendre des images détaillées des cibles. Celle-ci avait été développée pour les missions Smart-1, Rosetta, ainsi que Mars Express (Josset, 1999). Cette caméra fait 1024×1024 pixels, avec une taille de pixel de 14×14 microns pour 10 bits/pixel. Son temps d'exposition peut varier entre 2 millisecondes et 4 secondes. Le Mast Unit comporte également la boîte électronique, composée de 4 cartes électroniques. Deux cartes ont un rôle majeur car elles communiquent avec le Body Unit :

- la carte de puissance, qui reçoit les 28 V provenant du Body Unit. Cette même carte redistribue les tensions aux autres cartes du boîtier.
- la carte FPGA ("Field Programmable Gate Array"), qui reçoit les commandes venant du Body Unit, et les distribue aux cartes concernées. Si les cartes ont des réponses à envoyer, alors le FPGA les retourne au Body Unit.

Les deux autres cartes, recevant les ordres du FPGA et les tensions sont :

- la carte gérant la commande autofocus. Celle-ci gère donc le déplacement du miroir secondaire, ainsi que la photodiode.
- la carte laser, gérant les commandes en rapport avec le laser.
- le "Body Unit" (partie analyse, figure 3.1) : les spectromètres, le démultiplexeur, et l'électronique de contrôle avec le robot. Le Body Unit se localise dans le corps du robot. Il concerne l'analyse spectrale, la commande de tout l'instrument Chem-

Cam, ainsi que l'échange de données avec l'intégralité du robot.

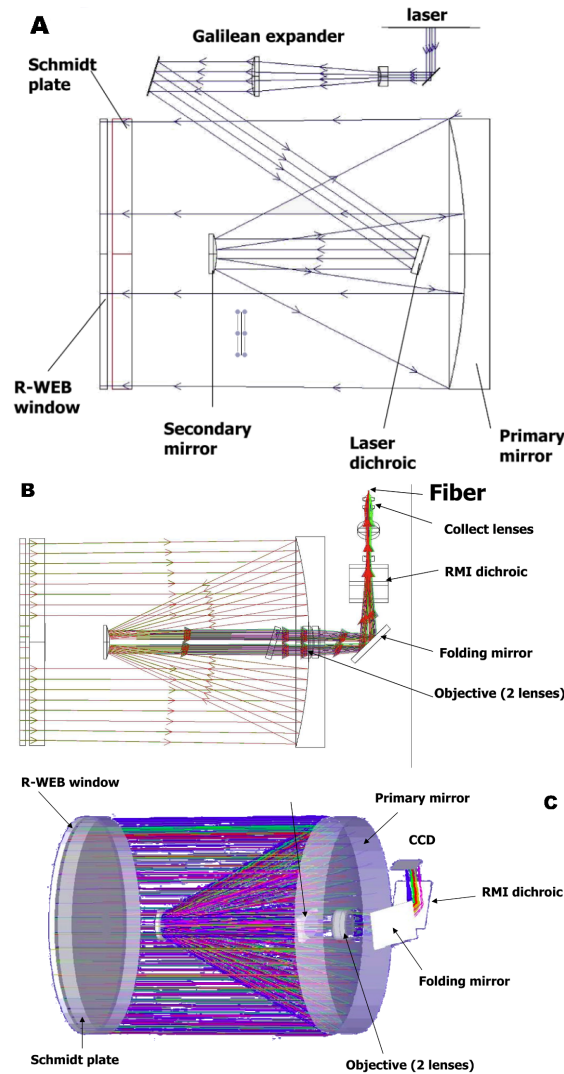


FIGURE 3.2 – Schéma du chemin emprunté par le laser (A), par la lumière du plasma (B), ainsi que par la lumière (C)

Les spectromètres. Trois spectromètres font partie de ChemCam :

- UV (ultra-violet) : 240-340 nm,
- VIS (visible) : 380-470 nm,
- VNIR (visible et proche-infrarouge) : 480-950 nm

Ces spectromètres sont issus de la modification des spectromètres commerciaux d'Ocean Optics HR2000. Chaque domaine spectral fait 2048 canaux. La résolution spectrale est un paramètre important pour distinguer 2 raies qui sont proches, et correspond à 4 pixels pour l'UV, 4.6 pixels pour le VIS et 3 pixels pour le VNIR. Leur temps d'intégration varie de 5 millisecondes à 65 secondes. Malgré les effets de Bremsstrahlung (voir section 3.2.2) plus importants en début de vie du plasma (induisant une forte ligne de base), les spectromètres acquièrent le signal sans délai. Cette ligne de base est donc par la suite enlevée (voir section 5.2).

Cependant, ces effets sont plus importants à l'ambiante (ou pression supérieure), qu'à la pression martienne.

Le démultiplexeur. Cette partie optique permet de séparer la lumière du plasma, transportée par la fibre optique, en trois domaines de longueur d'onde, afin de la rediriger vers le spectromètre du domaine spectral approprié.

La figure 3.3 présente la photographie des deux ensembles, le Mast Unit (à gauche), et le Body Unit (à droite).

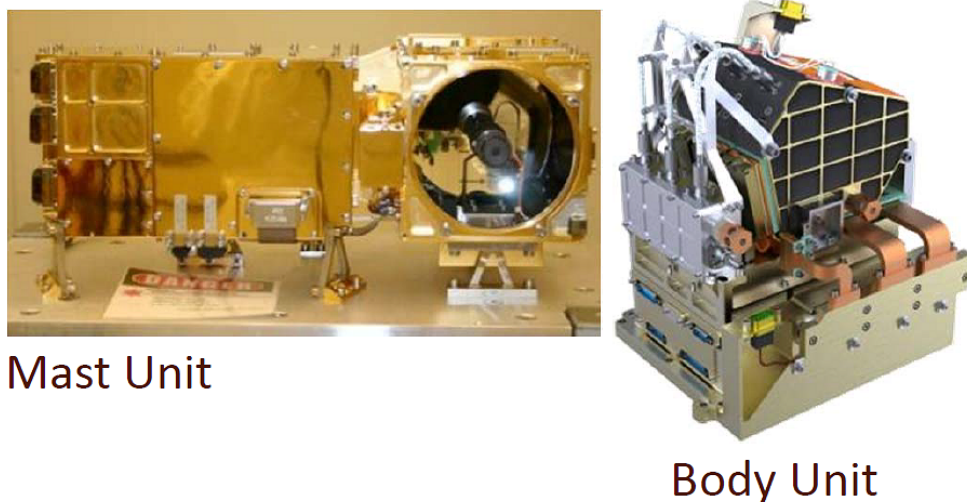


FIGURE 3.3 – Photographies de ChemCam Mast Unit (à gauche) et de ChemCam Body Unit (à droite)

Capacités de ChemCam. ChemCam possède cinq compétences différentes permettant de nombreuses techniques d'étude des roches :

1. *La classification des roches.* Les analyses spectrales seront comparées à une librairie de spectres bien connus, permettant alors leur classification (par la technique d'Analyse en Composantes Indépendantes -ICA-). Cette technique permet également de faire ressortir la présence d'éléments traces dans certains spectres, ou même de différencier les spectres acquis sur des minéraux.
2. *La composition des roches.* Les analyses de roches avec un large échantillonnage permettra de faire des études quantitatives, par la détermination de leur composition élémentaire, pour les éléments majeurs et traces.
3. *L'ablation en profondeur.* ChemCam est capable de tirer plus d'une centaine de fois au même endroit, permettant ainsi d'échantillonner la roche en profondeur. Cette technique permettra d'étudier la variation en profondeur de la composition, et ainsi de déterminer la présence de vernis d'altération ou de sable induré sur la surface de la roche.
4. *L'imagerie.* La caméra RMI permet d'identifier l'impact du laser sur la roche. Ceci sera très utile pour savoir le type de texture de la roche analysée. L'imagerie permettra de distinguer les matrices homogènes des matrices à grains plus ou moins fins, à l'échelle du centimètre au millimètre.

5. *Spectroscopie passive.* Cette technique peut être utilisée pour observer l'environnement de manière passive, sans tirs laser. Il ne peut être utilisé qu'en l'absence de poussière.

A partir de ces cinq compétences, sept investigations différentes sont menées. Celles-ci correspondent à la composition des roches (en majeurs et en traces), à la détection de minéraux (minéraux ignés mais aussi d'altération), à l'étude des sols (régolite mais aussi les roches qui ne sont pas en place), à l'identification de matériaux organiques, à l'analyse des vernis d'altération, à l'identification des surfaces gelées (par la variation du taux d'hydrogène dans les analyses), ainsi qu'à la détection des éléments dangereux pour l'Homme (Cd, As, Pb et Be).

3.2 LA TECHNIQUE DU LIBS

La technique du LIBS, utilisée par ChemCam, consiste à focaliser un laser de forte puissance sur la surface d'un échantillon. L'interaction laser/matière crée un plasma composé d'espèces excitées, qui vont émettre de la lumière lors du refroidissement de celui-ci, en retournant à leur état initial. Cette lumière est alors collectée puis acheminée vers des spectromètres qui permettent d'analyser les spectres d'émission afin d'identifier chacune des espèces présentes dans l'échantillon analysé. Le LIBS est donc une des méthodes de spectroscopie active d'émission atomique qui permet de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon. La technique du LIBS nécessite trois étapes :

- L'ablation laser, qui grâce aux impulsions successives du laser, consiste à vaporiser la surface de l'échantillon jusqu'à la naissance du plasma, avec création d'un cratère,
- L'émission optique du plasma, lors de la désexcitation des espèces ionisées du plasma. Cette émission comporte une composante continue et des raies fines caractéristiques des espèces émettrices,
- L'analyse spectroscopique du signal émis par le plasma, qui consiste à décomposer et enregistrer le spectre de la lumière du plasma, afin de déterminer les éléments présents dans l'échantillon, et ainsi déduire sa composition élémentaire.

Le premier plasma induit par laser fut observé peu de temps après l'invention du laser pulsé à ruby, en 1960. Ensuite, la première étude spectrochimique d'une surface s'est réalisée en 1963, par Debras Guedon and Liodec (1963). Les années 60 sont caractérisées par des avant-premières (comme par exemple la première observation d'ablation laser dans un milieu gazeux –(Young *et al.*, 1966)), mais aussi par des développements instrumentaux. Des recherches sur la physique du plasma et ses applications ont été menées en Russie principalement durant les années 70. C'est dans les années 80 que les avantages du LIBS se sont faits connaître, grâce au développement des instruments (notamment la taille plus réduite des lasers). Le livre de Cremers and Radziemski (2006) décrit aussi bien les propriétés physiques des plasmas ainsi que leurs applications. Au début des années 90 les applications et les études fondamentales sur la technique du LIBS ont été largement développées, avec la production d'instruments commerciaux. Rendre cette technique plus quantitative était l'un des objectifs principaux. Cremers

et al. (1995) proposaient déjà de développer les analyses à distance, avec la spectroscopie par ablation laser, utilisant une fibre optique récupérant la lumière du plasma pour l'amener aux spectromètres. Beaucoup de domaines ont vu l'utilisation du LIBS, comme par exemple dans l'art pour la restauration des peintures. Le livre de science fiction "Murasaki" (Silverberg, 1992) décrivait en 1993 l'utilisation du LIBS pour explorer la surface de la Lune. Cependant il a fallu attendre le début des années 2000 pour voir un projet spatial utiliser la technique du LIBS, avec la mission MSL. La figure 3.4 présente le nombre de publications concernant le LIBS par année, depuis le développement de la technique au début des années 1990.

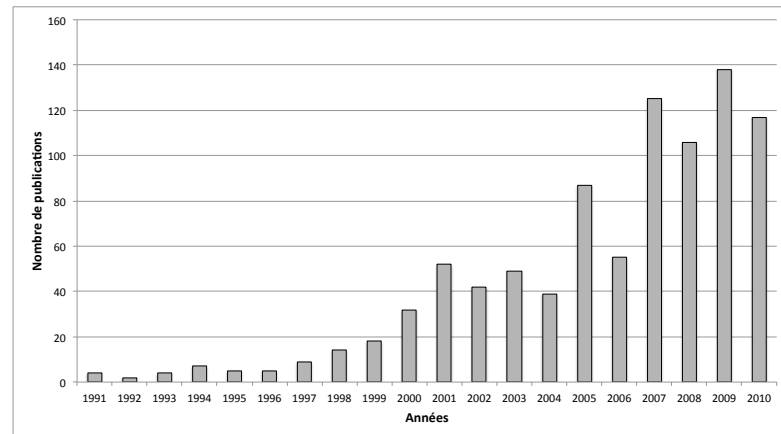


FIGURE 3.4 – Evolution du nombre de publications concernant la technique du LIBS avec les années, depuis le début des années 1990, d'après la la base de données Science Direct.

3.2.1 PHYSIQUE DE L'INTERACTION LASER/MATIÈRE

Un plasma est caractérisé entre autre par son degré d'ionisation. Les plasmas LIBS (induits par lasers) font partie des plasmas faiblement ionisés, c'est à dire que le rapport d'électrons par rapport aux autres espèces est de moins de 10 % (Cremers and Radziemski, 2006).

La figure 3.5 représente un schéma d'un plasma créé à la surface d'un solide. Lorsque l'énergie déposée sur la cible par le laser est suffisamment élevée, le front de choc chauffe le gaz, et alors une partie de l'énergie laser est absorbée dans la zone d'absorption. Malgré la simplicité de la méthode, les processus physico-chimiques des plasmas sont très complexes. La vie du plasma peut être décomposée en trois étapes : son initiation (la vaporisation), son expansion et sa décroissance. La présentation de ces différents phénomènes ne sera valide ici que pour une interaction laser / solide.

La vaporisation

Cette phase est la première phase résultant de l'excitation laser. Elle résulte de l'absorption par sa surface des photons émis. D'après Hughes (1975), deux étapes conduisent à la vaporisation par ce type d'excitation. La première consiste à libérer les électrons libres qui serviront de capteurs d'énergie pour amorcer les collisions entre les

photons, les électrons, atomes et/ou molécules.

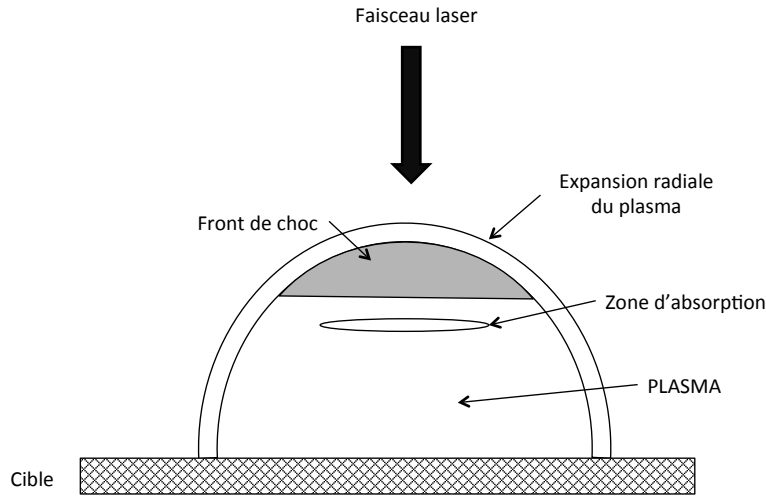


FIGURE 3.5 – Schéma d'un plasma créé à la surface d'une cible solide. Trois zones sont identifiées : le front de choc, la zone d'absorption, ainsi que le plasma lui-même (d'après Cremers and Radziemski (2006))

La deuxième étape consiste à créer une ionisation en avalanche dans la zone de focalisation : à chaque impulsion du laser, les électrons libres absorbent l'énergie électrique associée et sont alors accélérés, ce qui implique de plus en plus de collisions. Ces collisions permettent alors de ioniser le milieu. Cependant, il est nécessaire de fournir une certaine irradianc sur la cible : les lasers n'ayant que quelques micro-joules/cm² n'impliquent pas de changements significatifs sur la surface de l'échantillon. Moenke-Blankenburg (1989) ont estimé l'irradianc minimale pour initier la vaporisation par l'équation :

$$I_{min} = \frac{\rho L_v K^{1/2}}{\delta t^{1/2}} (W/cm^2) \quad (3.1)$$

avec ρ la densité de la cible, L_v la chaleur latente de vaporisation, K la diffusivité thermique de la cible et δt la durée de l'impulsion laser. Cremers and Knight (2000) ont montré que cette irradianc minimale était de 0.17 GW/cm² sur une plaque d'aluminium. De plus, cette vaporisation dépend également de la longueur d'onde du laser, car il est nécessaire que celui-ci couple bien avec la surface de la cible à analyser, c'est-à-dire qu'il ne soit pas totalement absorbé par la cible. Le plasma peut atteindre une température de 20000 K qui décroît très rapidement (Cremers and Radziemski, 1987).

L'expansion

La vaporisation est suivie du phénomène d'expansion, pendant lequel le plasma s'étend dans toutes les directions, avec une vitesse d'environ 10⁵ m/s. Le phénomène d'expansion a lieu alors que l'excitation n'est pas terminée. Lors de son expansion, le plasma interagit avec le milieu environnant, et cette interaction sera plus ou moins

importante selon les conditions du milieu (pression, atmosphère) (Radziemski *et al.*, 2005).

La décroissance

Dès lors que la source excitatrice n'est plus active, le plasma refroidit et décroît jusqu'à disparition. C'est durant la première phase de refroidissement que les radiations débutent. Ces radiations sont dues au fait que lors du refroidissement, les espèces excitées reviennent à leur état initial en relâchant un photon. Chaque élément possède un spectre de raies unique, qui est donc utilisé comme signature élémentaire.

Le plasma décroît dans un intervalle de 1 à 10 micro-secondes, selon l'énergie déposée sur la cible. La figure 3.6 présente schématiquement son évolution temporelle. Les recombinaisons des ions et des électrons forment des atomes, puis des molécules. Cependant, dans un premier temps, la lumière du plasma est dominée par le continuum, qui contient peu (voire pas du tout) d'information spectrale. Ce continuum est causé par l'effet de Bremsstrahlung (les électrons sont ralentis ou accélérés lors des collisions, émettant alors des photons) et par les recombinaisons des électrons et ions lorsque le plasma refroidit. Ce continuum décroît plus vite que le signal lui-même, c'est pourquoi certaines techniques appliquent un certain délai à l'ouverture des spectromètres afin de limiter l'influence de ce continuum.

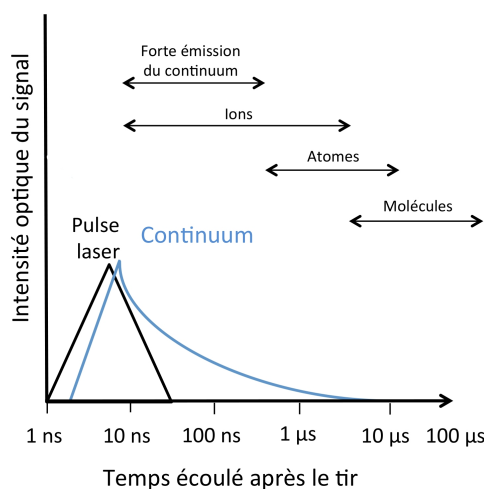


FIGURE 3.6 – Schéma des différentes périodes de temps après la formation du plasma. Localisation dans le temps des émissions des espèces dominantes (d'après Cremers and Radziemski (2006)).

3.2.2 LES FONDAMENTAUX DU LIBS

La forte attractivité de la technique du LIBS par rapport aux autres méthodes de spectroscopie d'émission atomique repose sur sa commodité. En effet, cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes. Ici sont présentés ces avantages de manière générale.

- La distance : les analyses LIBS peuvent se faire aussi bien "in-situ", comme la plupart de ces techniques, mais aussi à distance (jusqu'à des dizaines de mètres),
- La préparation des échantillons : aucune préparation n'est requise pour les analyses LIBS,
- La rapidité : la technique du LIBS est une technique qualifiée de rapide. Une mesure LIBS peut être considérée comme immédiate car il n'est pas nécessaire de préparer l'échantillon, la vie du plasma est courte, et le temps d'acquisition d'un spectre est très rapide. Cette rapidité dépend cependant du type d'échantillon à analyser. Effectivement, par exemple, si celui-ci n'est pas homogène alors différentes séries de tirs seront nécessaires afin d'obtenir des spectres reflétant au mieux la composition globale de celui-ci.

Le LIBS permet d'acquérir des spectres d'émission de manière simple et rapide. Cette technique peut être abordée de deux manières différentes :

- *l'analyse qualitative*, qui consiste à l'identification des éléments présents dans l'échantillon, mais aussi l'utilisation de méthodes multivariées pour comparer les spectres et les différencier,
- *l'analyse quantitative*, qui consiste à déterminer la composition de la cible analysée à partir des intensités des raies élémentaires, mais aussi par méthodes multivariées également.

Les analyses quantitatives classiques, en utilisant les intensités de raies, dépendent non-seulement de l'échantillon, mais aussi des paramètres du plasma, qui dépendent eux-mêmes de la roche analysée, de l'environnement (pression, atmosphère), et de la distance, entre autres. Ceci implique que les analyses en terrain sont beaucoup plus difficiles que celles réalisées en laboratoire où les conditions sont plus aisément reproductibles d'une analyse à l'autre. C'est pourquoi les processus physiques menant à la création du plasma jusqu'à l'acquisition du spectre doivent être bien compris lors du développement et de l'utilisation d'un instrument. Sallé *et al.* (2007) présente les principaux paramètres techniques à considérer :

- *L'ablation stoichiométrique*. Cette condition est la base de la méthode du LIBS : les espèces excitées dans le plasma doivent représenter la composition de la roche. Cette condition est atteinte pour une irradiance sur la cible d'au moins 1 GW/cm² (Chan and Russo, 1991). Cependant cette irradiance dépend également de la roche concernée, de la longueur d'onde du laser, de l'énergie ainsi que de la durée de l'impulsion du laser (une faible impulsion étant favorisée), ainsi que de la taille du cratère. Effectivement, les murs du cratère peuvent "polluer" le plasma, mais aussi plus le cratère est profond, plus l'irradiance diminue (Borisov *et al.*, 2000) (voir section 6). En général ce seuil est atteint pour les lasers de type nano-seconde ayant une impulsion entre 5 et 10 ns pour une longueur d'onde de 1064 nm.
- *Le rayon du spot*. Cette largeur de spot (w) a une incidence sur l'irradiance du laser. Celle-ci est définie, pour une puissance de laser donnée, par :

$$w = \frac{(2 * \lambda * r)}{(\pi * D)} * M^2 \quad (3.2)$$

Avec λ la longueur d'onde du laser, r la distance de la cible, D le diamètre du faisceau laser, et M le facteur de qualité du laser. Le diamètre du faisceau laser

augmente lorsque la distance augmente. Or, plus la taille du spot est faible, plus l'énergie laser est concentrée, et donc l'irradiance est plus forte. Concernant les lasers de type nano-seconde, ceux-ci peuvent atteindre difficilement le seuil de 1 GW/cm² lorsque la distance est trop grande (alors que les lasers de types pico-seconde et fem-to-seconde, qui ont des énergies plus fortes, peuvent atteindre des distances plus élevées)

- *La profondeur de champ de focalisation.* Ce paramètre indique un intervalle de distance dans lequel le laser va être focalisé au mieux sur la cible, avec par conséquent la plus forte puissance. Celui-ci est caractérisé par

$$w = \frac{8\lambda}{\pi} \left(\frac{r}{D}\right)^2 M^2 \quad (3.3)$$

Donc plus la cible est proche, plus cette profondeur de focalisation est faible, et donc plus il est nécessaire d'être correctement focalisé afin d'obtenir le meilleur plasma.

- *L'optique.* Les composants optiques ont le rôle de focaliser le faisceau sur la cible, avec un rayon le plus faible possible afin d'avoir la plus forte irradiance possible. C'est pourquoi ils doivent être de très bonne qualité. Afin de limiter au mieux la taille du faisceau pour des grandes distances, il est très utile d'étendre le laser à travers un télescope galiléen avant de le focaliser. De plus, certains matériaux optiques doivent être choisis selon la longueur d'onde du laser utilisé, afin de limiter les absorptions.
- *Le délai d'ouverture des spectromètres.* Dès que le plasma est initié, les collisions entre ions et/ou atomes accélèrent ou ralentissent les électrons libres, émettant alors un photon. C'est ce qu'on appelle l'effet "Bremsstrahlung" impliquant alors une ligne de base, qui est également due aux recombinaisons. Cette ligne de base est plus importante à l'ambiante qu'à des conditions de pressions plus faibles (Lune, Mars), mais ne porte pas d'informations spectrales. Cette ligne de base décroît rapidement dès que le plasma n'est plus entretenu. Un délai est donc instauré avant l'ouverture des spectromètres, afin d'enregistrer le signal une fois que la ligne de base a commencé à décroître. Cependant ce délai est choisi de manière empirique, de manière à ce que la ligne de base ait suffisamment diminuée, afin que le rapport signal/ligne de base soit meilleur (Griem, 1964; Lochte-Holtgreven, 1968; Bastiaans and Mangold, 1985; Andre *et al.*, 1994; Cremers and Radziemski, 2006).
- *La taille du plasma.* Celle-ci est fortement dépendante du gaz environnant (pression, atmosphère). Deux principaux processus interfèrent lors de variations de pression : la masse ablatée ainsi que les paramètres d'excitation du plasma (densité électronique et température) (Iida, 1990; Knight *et al.*, 2000; Yalcin *et al.*, 2004; Radziemski *et al.*, 2005; Cremers and Radziemski, 2006; Miziolek *et al.*, 2006). Lorsque la pression augmente, le plasma est confiné près de la surface et cela augmente le nombre de collisions, impliquant alors un plus grand nombre d'espèces excitées, d'où une intensité des raies plus forte. Cependant, le rayonnement laser est de plus en plus absorbé par le plasma par l'effet du bouclier, impliquant une diminution de l'énergie déposée sur la cible, et par conséquent

un signal plus faible. Si la pression est diminuée, le plasma n'est plus confiné et s'étend de manière très brève, et est donc rapidement hors du champ de vue des conditions expérimentales, d'où une diminution apparente du signal. Il est donc important d'évaluer la taille du plasma obtenu avec les conditions expérimentales utilisées, afin d'avoir les meilleures conditions possibles pour collecter au mieux la lumière du plasma. Le signal du plasma est proportionnel à l'angle solide du système de collection.

- *La géométrie de la collecte.* Deux géométries sont possibles pour collecter la lumière du plasma. Soit celle-ci utilise le même chemin optique que le laser, soit celle-ci utilise un autre chemin, par l'intermédiaire d'une fibre optique. Cette dernière possibilité étant plus compliquée pour les analyses LIBS lorsque la distance de la cible varie, nécessitant, comme l'autre technique, la focalisation du laser, mais également celle des optiques servant à collecter la lumière.
- *La résolution spectrale.* La résolution spectrale est la séparation minimale (en nm) entre deux raies d'émission, afin de pouvoir les observer comme deux raies bien distinctes. Cette résolution spectrale est évaluée selon les objectifs de l'expérience, c'est-à-dire lorsque les raies d'importance ainsi que leurs positions sont connues. L'objectif étant de les visualiser spectralement sans interférences.

En plus de ces paramètres techniques, certains aspects sont également à prendre en compte pour l'utilisation de cette technique :

- *La non-homogénéité des échantillons.* Les autres techniques requièrent une préparation des échantillons, ce qui la plupart du temps vise à rendre homogène un échantillon non-homogène au départ. Le LIBS n'impliquant pas de préparation, des échantillons non-homogènes sont donc analysés, ce qui sera également le cas sur Mars. Ceci implique un échantillonnage plus vaste de la cible, afin qu'il soit représentatif de sa composition globale. De plus, pour les roches présentant des vernis d'altération, l'analyse est également plus longue car il faudra tirer plusieurs fois au même endroit afin de passer au travers de ce vernis. Enfin, il faut pouvoir analyser ces différences de composition entre la couche d'altération et la roche. Cet aspect du LIBS sera abordé dans les sections 6.3 et 6.4.
- *Les effets de matrice.* Ces effets sont bien connus des méthodes analytiques. Ceux-ci dépendent des propriétés physiques et chimiques de l'échantillon à analyser. Pour une même concentration, certains éléments ne vont pas ressortir de la même façon dans le spectre. Par exemple, le signal sera différent si l'on analyse une plaque de silicium ou une poudre compactée de silicium, même si ces 2 échantillons contiennent chacun 100% de Si. Ceci correspond à l'effet de matrice physique. Il s'explique par la différence de couplage entre le laser et la matière, l'ablation, l'absorption, car deux matériaux différents peuvent présenter une quantité de matière ablatée différente, même pour une composition chimique équivalente, qu'elle soit pure ou non. Il existe aussi l'effet de matrice chimique, qui s'explique par la présence d'un certain élément qui affecte l'émission d'autres éléments. Ces effets de matrice sont difficiles à compenser afin d'obtenir une analyse quantitative de l'échantillon. Cependant certaines techniques peuvent permettre de passer outre ce phénomène, telles que la "calibration-free", la normalisation interne, ou

encore les techniques statistiques (Eppler *et al.*, 1996; Sallé *et al.*, 2006; Sirven *et al.*, 2007).

3.3 LA SCIENCE DE CHEMCAM DANS GALE

Curiosity va atterrir dans le cratère Gale, dans une ellipse permettant d'analyser aussi bien les bords du cratère, que le delta, ainsi que l'édifice central. Cet édifice central, riche en argiles et en sulfates, est le type de terrain idéal pour la recherche de biosignatures et volatils (C, H, N, O, P, S), ceux-ci étant généralement bien conservés dans les terrains sédimentaires sur Terre. Les biosignatures concernent des fossiles, des structures morphologiques (stromatolithes par exemple), ou même des molécules organiques. ChemCam pourra alors chercher ces biosignatures et les volatils (qui concernent ces mêmes éléments) grâce à la détection du carbone entre autres. La RMI pourra également aider à la reconnaissance des structures telles que des stromatolithes. Concernant les volatils, la présence d'eau est une question clé. Gale est situé à l'équateur, région qui contient une forte teneur en hydrogène en sub-surface (< 1 m), comme observé par le spectromètre à rayons Gamma et le spectromètre à Neutrons de Mars Odyssey (Boynton *et al.*, 2002; Feldman *et al.*, 2004). Gale étant également une zone riche en poussière, ChemCam pourra alors déterminer, en analysant les roches et cette poussière, si cette forte teneur en H provient du sol, en eau adsorbée par la poussière, ou si H provient des roches qui seraient hydratées.

Gale présente des dépôts stratifiés largement répartis, sur une épaisseur de plus de 4 km. ChemCam pourra analyser la composition élémentaire de chacune de ces strates. Ceci va pouvoir permettre de retracer l'évolution de la chimie avec la stratigraphie, ainsi que de faire des corrélations entre la composition et la texture, observée par la RMI. Toutes ces analyses vont apporter des contraintes sur l'évolution des conditions de surface durant cette période (fin-Noachien / début-Hespérien), notamment la transition entre Mars Humide (jusqu'à début Hespérien, env. 3.5 Ga) et Mars Récente (> 3.5 Ga).

Avec son large diamètre, l'impact qui a formé Gale a pu excaver environ 15 km de croûte (Croft, 1985). Ces roches exhumées pourront être analysées par ChemCam au sein du delta, les cours d'eau pouvant les avoir re-déposées dans le cratère. L'analyse des bordures du cratère donne également accès à ces roches profondes. De plus, Gale étant situé au niveau de la dichotomie, il est alors probable d'observer un mélange de roches de l'hémisphère Nord et de l'hémisphère Sud, sous forme de brèches. ChemCam pourra alors analyser un nombre important de ces roches non-altérées afin de connaître mieux les processus magmatiques, ainsi que la formation de la croûte.

Enfin, Gale contenant beaucoup de poussière, ChemCam aura l'opportunité de l'analyser en détail. L'objectif est de détecter les éléments pouvant être dangereux pour l'Homme, pour préparer les prochaines missions habitées. De plus, l'étude de la poussière permettra aussi de mieux contraindre la formation des sulfates, car Niles and Michalski (2009) ont proposé que les sulfates au sein de l'édifice auraient pu être formés suite à l'accumulation de poussière couplée à un dépôt de glace.

3.4 LA STATION SOL

L'équipe ChemCam a créé une réplique du Mast Unit FM et du Body Unit FM afin de recréer l'expérience au sol, dans les mêmes conditions que sur Mars. A l'IRAP, nous disposons de l'EQM (Engineering and Qualification Model) comme modèle du Mast Unit, et de spectromètres commerciaux Ocean Optics HR2000 pour le Body Unit. Les deux systèmes sont connectés entre eux via une fibre optique comparable à celle du modèle de vol. L'EQM est l'exacte copie du FM : le laser est un laser pulsé Nd : KGW à 1067 nm, avec une fréquence de 10 Hz, durée d'une impulsion de 5 nsec, et l'énergie en sortie s'échelonne de 15 à 30 mJ.

Contrairement au Body Unit, les spectromètres de notre station sol ne sont pas opérés à travers un demultiplexer, qui sépare la lumière selon le domaine. Les spectromètres sont donc opérés l'un après l'autre, impliquant alors trois différentes séries de tirs pour obtenir un spectre couvrant tout le domaine. Le domaine de longueurs d'onde est de : 240 à 340 nm (UV), 340-470 nm (VIS), et de 480 à 950 nm (VNIR). La résolution des spectromètres en pixel est de 0.049 nm pour l'UV, 0.043 nm pour le VIS, et de 0.19 à 0.23 pour le VNIR. Les spectromètres distinguent des pics ayant une largeur à mi hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) de 3.5 pixels. Ces spectromètres utilisent chacun une seule ligne de 2048 pixels. La sortie des spectromètres est moins bonne que sur le modèle de vol, car l'alignement, les éléments optiques et les composants électroniques sont de meilleure qualité sur le modèle de vol.

Afin de reproduire l'environnement martien, une chambre spécifique a été développée (figure 3.7). Cette enceinte de 70 litres est placée sur des rails permettant de simuler la distance entre ChemCam et la cible, entre 1 m et 10 m. Le hublot que doit traverser le laser pour interagir avec la cible fait 200 mm de diamètre, et est placé à 1 m devant cette dernière, afin d'éviter de focaliser par erreur le faisceau laser dessus, ce qui l'endommagerait sérieusement. La chambre martienne possède un plateau tournant, permettant d'y fixer les cibles et de les placer perpendiculairement au faisceau laser successivement. Elle est régulièrement pompée jusqu'au vide (10^{-3} mbar), ce qui permet de la nettoyer de l'atmosphère terrestre, ainsi que de faire dégazer les cibles. Ensuite le gaz simulant l'atmosphère martienne (95.7 % de CO_2 , 1.6 % d'Ar, et 2.7 % de N_2) est injecté jusqu'à une pression de 6 mbar.

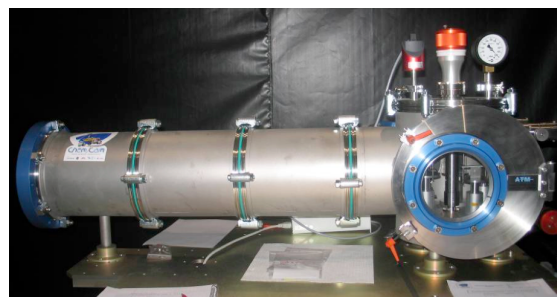


FIGURE 3.7 – Photographie de l'enceinte martienne, simulant la pression et la composition de l'atmosphère de la planète Mars.

La chambre martienne simule la distance, ainsi que l'atmosphère martienne en com-

position et en pression. La température quant à elle n'est pas représentative de celle à laquelle seront les roches sur Mars, puisque la chambre martienne est utilisée à température ambiante. Mais ceci n'a pas d'effet sur les spectres acquis puisque la température du plasma (environ 8000 °K) est bien plus importante par rapport à la température des cibles.

La station sol, bien que très fidèle au modèle de vol, présente tout de même quelques différences avec celui-ci, telle que la qualité des composants (les éléments optiques et composants électroniques sont de meilleure qualité sur le modèle de vol). La station sol est utilisée à l'ambiante, ceci impliquant une énergie laser plus faible (le laser est optimisé pour des conditions de température proche de 0 ° C). Cependant à 3 m, distance à laquelle la majorité des tests sont réalisés, l'irradiance atteint 1 GW / cm², ce qui est suffisant pour obtenir un plasma. L'unité de vol peut faire de telles détections à de plus grandes distances (jusqu'à 7 m). La différence majeure entre les deux modèles concerne la transmission. Effectivement, la chambre martienne est fermée par une fenêtre de silice fondue, qui atténue le signal et modifie la fonction de réponse globale. Inversement, sur MSL, ChemCam est situé dans le rover dans une boîte isolante qui est donc fermée par un hublot également, et qui n'est pas simulé à la station sol. En conséquence, la transmission est plus faible pour la station sol que pour ChemCam FM. Pour tenir compte de cela, la station sol a été étalonnée radiométriquement en utilisant une lampe halogène de large spectre. Toutefois, les différences de transmission ont été mesurées à moins de 10 %. Cela ne modifie pas l'enregistrement des pics LIBS, ce qui est de grand intérêt.

Une grande partie de mon temps de thèse a été dédiée à la mise au point et la calibration de la station sol.

3.5 OBJECTIFS DE LA THÈSE

La mission MSL est la prochaine mission vers Mars. A son bord, ChemCam est le premier instrument à utiliser la technique du LIBS pour l'exploration extraterrestre. Celui-ci a pour objectif l'analyse géochimique des roches et sols à la surface de Mars, afin de mieux comprendre son évolution géologique. Cet instrument est très innovant car il permet d'analyser ces roches à distance, contrairement aux autres instruments à bord qui nécessitent le contact à la roche pour les analyser. Cela ne fait que quelques années que le LIBS est dévié de ses fonctions d'origine (métallurgie, art, etc..) pour étudier les roches à distance. C'est pourquoi des calibrations sont nécessaires afin d'améliorer le traitement des données par la suite. Au cours de la thèse, cinq thématiques ont été abordées.

L'IDENTIFICATION DES RAIES D'ÉMISSION SPECTRALES

Bien que le LIBS soit une technique de spectroscopie d'émission atomique qui permet de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon, la détermination de la composition n'est pas la seule finalité de cette méthode. L'identification des éléments présents au sein de la roche analysée, même sans quantification, permet d'avoir une première idée du type de roche (par exemple, s'il s'agit d'un silicate ou non). Il est im-

portant de savoir localiser certaines raies, comme par exemple celles correspondant à des éléments mineurs ou traces, ces éléments pouvant être utiles pour la compréhension du type de formation de la roche. Grâce à l'identification des raies élémentaires, des analyses qualitatives peuvent alors être réalisées, comme par exemple la comparaison pour suivre l'évolution d'une raie donnée, selon le spectre acquis sur la roche.

Une base de référence gérée par le NIST (National Institute of Standard and Technology)¹ (et donc dénommée NIST) contient toutes les raies d'émission de chacun des éléments. Cette base a été réalisée en regroupant un certain nombre de travaux ainsi que par des calculs. Cependant, l'excitation des particules dépend de l'énergie déposée sur la cible. Selon la méthode expérimentale, toutes les raies possibles de chacun des éléments présents ne seront pas observables. La technique du LIBS, appliquée à ChemCam, ne permet alors pas d'observer toutes les raies présentes dans la base NIST pour chacun des éléments. Afin de faciliter alors l'identification de ces raies, il était donc nécessaire de créer une base de données spécifique à ChemCam.

Ainsi, une station sol a été développée afin d'être dans des conditions proches de celles martiennes, avec une chambre recréant la pression et l'atmosphère de Mars. Une première partie de mon temps de thèse concernait alors l'installation de la station sol, ainsi que sa calibration. Pour la construction de la base de données, nous avons utilisé principalement des cibles pures afin de détecter leurs raies élémentaires plus facilement. De plus, des outils de traitements des données ont été élaborés, ainsi que pour détecter les pics et pour faciliter le choix de la bonne raie en comparaison avec la base de référence NIST. C'est ainsi que la base de données de raies d'émission en ambiance martienne a été réalisée, pour ensuite être utilisée via un logiciel permettant l'identification des raies d'un spectre de manière semi-automatique, ainsi qu'un outils permettant de rechercher une raie, aussi bien dans notre base que dans la base NIST.

L'ANALYSE DE LA ROCHE

Les anciennes missions sur Mars ont montré que les roches possédaient une couche d'altération à leur surface non négligeable, qui ne représentait pas la composition globale de la roche (Foley *et al.*, 2003). C'est pourquoi l'instrument APXS, permettant d'analyser la composition d'une roche grâce à un bombardement de particules alpha, est désormais pourvu d'un système de brosse, permettant d'enlever cette couche avant d'analyser la roche. Ce système est très efficace car il est alors possible de mesurer la composition du vernis d'altération, ainsi que celle de la roche saine (Gellert *et al.*, 2006). Cependant, cette technique est très longue. Après être arrivé au contact de la roche, il faut par la suite la nettoyer, puis l'analyser (quelques jours). L'avantage de ChemCam est qu'en plus de tirer à distance, il est également capable de faire des analyses en profondeur. En effet, chaque tir permet d'obtenir un spectre. Lorsque l'on tire un certain nombre de fois au même endroit, le cratère formé devient alors de plus en plus profond, permettant d'accéder dans un premier temps à la composition de surface, puis à la composition de la roche.

1. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

Nous avons vérifié une des spécifications, à savoir si ChemCam était capable de creuser un basalte sur 1 mm de profondeur. Cela nous a permis d'établir le taux d'ablation de ChemCam sur un basalte. De plus, nous avons testé l'analyse en profondeur sur différents supports, dans le but également de vérifier la capacité de ChemCam de distinguer différentes couches de composition variable. Enfin, ces mesures expérimentales nous ont permis de mieux comprendre les processus physiques qui interviennent lorsque le plasma se crée en profondeur.

LA CLASSIFICATION DES ROCHES

Une différence majeure entre les études expérimentales et les analyses sur Mars concerne les cibles étudiées : pour les calibrations celles-ci sont bien caractérisées, alors que sur Mars elles sont totalement inconnues. Afin de différencier plusieurs spectres acquis sur des roches inconnues, il est possible de comparer ces spectres en choisissant des raies d'intérêt par exemple. Cependant, cette technique demande beaucoup de temps. De plus, de nombreux paramètres sont à considérer, comme par exemple, s'assurer que la puissance du laser est égale d'un spectre à l'autre, ou encore la distance d'acquisition des données, etc. D'autres techniques ont donc été développées pour aller plus rapidement, mais aussi pour pallier les problèmes rencontrés également avec les effets de matrice (Tognoni *et al.*, 2006). Certaines de ces techniques sont des techniques multivariées, utilisant les statistiques afin de discriminer les spectres entre eux (Sirven *et al.*, 2007).

J'ai utilisé la technique de l'ACI (Analyse en Composantes Indépendantes), afin de répondre à différentes problématiques :

- L'effet de la distance sur la discrimination des roches,
- L'effet de la présence de la ligne de base dans les spectres,
- L'effet de la cristallisation : ChemCam est-il capable, via cette technique, de différencier des basaltes contenant des phénocristaux ?
- L'effet du traitement appliqué aux données sur leur classification

La distinction de pôles purs argileux a également été étudiée.

L'ORIGINE DES ROCHES VOLCANIQUES

La technique de l'ACI permet de discriminer différents types de roches, telles que les basaltes et les argiles. Cependant, avec ChemCam, est-on capable de différencier deux basaltes ayant une texture et un degré de fractionnement différents ? En effet, la matrice des basaltes est un indicateur sur leur mode de refroidissement, et donc de mise en place. Puisque cet aspect est très important pour comprendre l'évolution magmatique, nous avons étudié une météorite martienne et une picrite, qui sont des basaltes relativement proches en composition, mais présentant cependant une matrice représentative d'un mode de mise en place différent (McSween *et al.*, 2006). L'objectif est de montrer que ChemCam est capable de différencier les deux modes de formation de ces deux basaltes.

DÉVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE APPROCHE D'ANALYSE

Curiosity va se poser dans le cratère nommé Gale, qui présente des argiles, des sulfates ainsi que des basaltes sur les bords du cratère (Milliken *et al.*, 2009; Thomson *et al.*, 2011). D'ordinaire, un des processus de traitement des données de ChemCam sera l'analyse quantitative, afin de connaître la composition élémentaire de la cible analysée. La technique utilisée est le "Partial Least Square" (méthode des moindres carrés) qui utilise une base de données spectrales ainsi que les compositions associées pour déterminer la composition d'un spectre inconnu. Cependant, cette technique, malgré sa rapidité, est fortement dépendante de la base de données utilisée.

Dans le cadre de cette étude l'objectif est d'évaluer la possibilité d'utiliser une autre technique, permettant de faire un modèle afin d'être capable de déterminer la composition de roches mafiques ainsi que celles de roches altérées, en utilisant la même base. Le second objectif est de chercher une méthode graphique permettant de discriminer les roches altérées des roches saines.

Cette thèse intitulée "LIBS pour l'exploration martienne" a donc pour objectif de participer à la calibration scientifique de ChemCam, la première application du LIBS à la géologie extra-terrestre.

Calibration de la fonction autofocus

La fonction autofocus permet au télescope de ChemCam de se focaliser automatiquement en moins de deux minutes sur une cible afin d'obtenir le meilleur plasma ou la meilleure image possible. La précision de la focalisation du télescope est de 0.5 % de la distance entre l'instrument et la cible, donnée par les mesures de NavCam.

Au début de ma thèse, j'ai pris en charge la calibration de l'autofocus de ChemCam, en collaborant avec les opticiens du CNES pour les performances optiques et avec l'équipe scientifique du CESR/IRAP pour les mesures de dispersion.

4.1 LA FONCTION AUTOFOCUS

ChemCam Mast-Unit (CCMU) comporte trois fonctions qui nécessitent un système de focalisation précis du télescope : la caméra RMI, le laser LIBS, et la collecte de la lumière émise par le plasma. La focalisation est réalisée par un mécanisme qui permet au miroir secondaire de se déplacer. Ce système requiert des performances optiques, une diode CWL (Continuous Wavelength Laser) collimatée, de l'électronique, ainsi que des logiciels de bord.

Le mécanisme permettant la translation du miroir secondaire est piloté par un moteur pas-à-pas. La course du miroir est d'environ 15 mm de long, ce qui équivaut à 12 000 pas-moteurs (pm). La distance de focalisation possible est comprise entre 1 et 10 mètres (figure 4.1). La plus courte est de 1.15 m, correspondant au "close-focus". La focalisation pour les longues distances correspond à "l'Infinity". A chaque extrémité du mécanisme se trouvent des systèmes appelés "hard stop", empêchant le miroir secondaire de cogner la butée. Une relation entre la position du miroir secondaire (x , en pm) et la distance à la cible (en mm) est établie par :

$$distance = \frac{\alpha x + \beta}{\gamma x + \delta} \quad (4.1)$$

Les coefficients ont des valeurs bien définies : $\alpha=63.93$, $\beta=-70730$, $\gamma=0.00693$ et $\delta=0.27167$ (figure 4.2).

La fonction autofocus est pilotée par l'électronique de CCMU. Dans un premier temps, le miroir secondaire se place à la position calculée d'après la distance à la cible (équation 3.1).

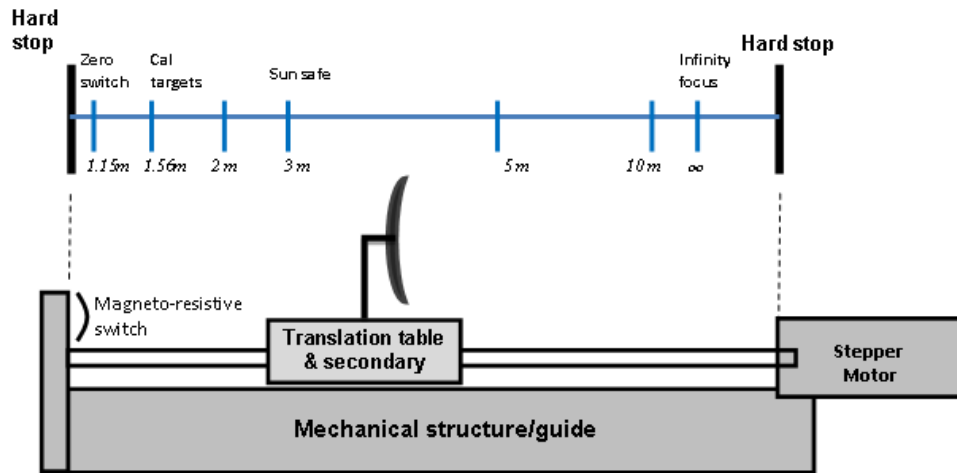


FIGURE 4.1 – Schéma du déplacement du miroir secondaire.

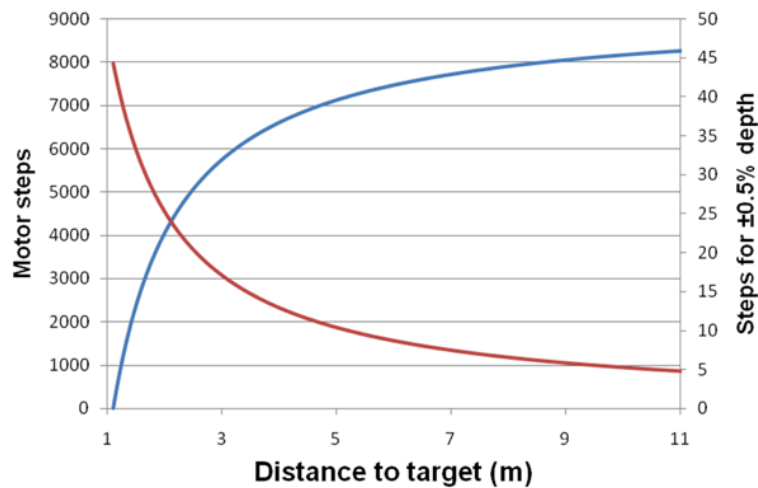


FIGURE 4.2 – Relation entre la distance à la cible et la position du miroir secondaire en pas-moteur en bleu. La précision établie à 0.5 % de la distance à la cible est indiquée sur l'axe des ordonnées à droite, avec la courbe rouge.

Dans un deuxième temps, la diode CWL éclaire la cible en émettant un signal optique modulé en amplitude et collimaté. Le signal réfléchi par celle-ci dépend de sa distance et de certains de ses paramètres physiques (albédo, structure, etc..). Dans le même temps, le miroir se déplace de sa position initiale jusqu'à la position indiquée par la distance de la cible (appelée " x_{lut} "). La troisième étape consiste à traduire le miroir secondaire entre sa position $x_{lut}-1276$ et $x_{lut}+1276$, avec la CWL allumée. Le miroir secondaire réalise 368 déplacements, avec un incrément de 4 pas-moteurs. Pour chaque déplacement, 128 mesures sont acquises et moyennées. Le signal réfléchi par la cible est alors réceptionné, amplifié et démodulé par l'électronique de CCMU puis échantillonné par le FPGA (Field Programmable Gate Array) (figure 4.3). Ces données sont ensuite transmises au Body Unit qui calcule le meilleur point focal grâce à l'algorithme. Une

fois la meilleure position focale connue, l'ordre est donné au FPGA de piloter le moteur afin de venir placer le miroir secondaire à cette position de "Best Focus".

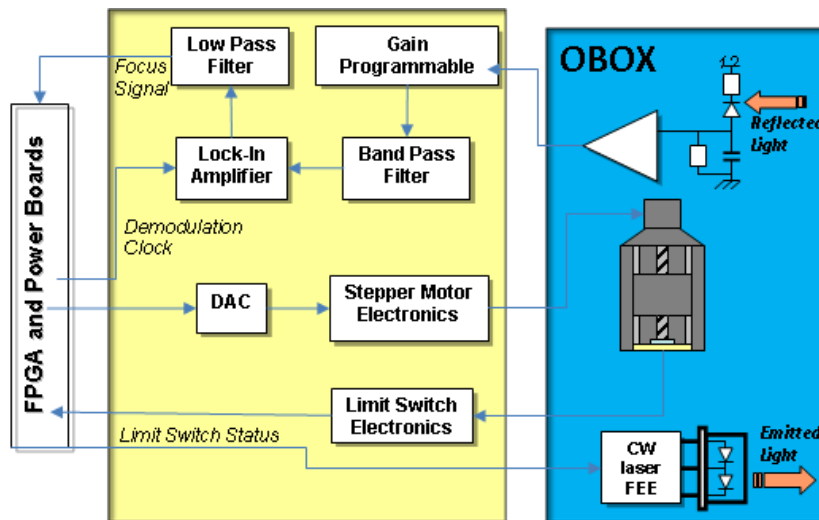


FIGURE 4.3 – Schéma du traitement du signal.

En théorie le meilleur point focal est obtenu au maximum de la courbe autofocus, qui se présente sous la forme d'une gaussienne. Cependant il est parfois difficile de déterminer le maximum du signal, à cause du bruit électronique. C'est pourquoi l'algorithme de calcul du meilleur point focal se sert de la symétrie de la courbe, entre 15 et 80 % du maximum, afin de limiter l'influence du bruit électronique (figure 4.4).

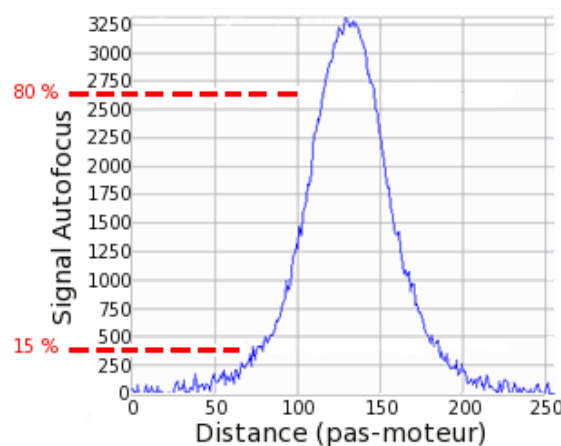


FIGURE 4.4 – Courbe autofocus du granite à 7m. Le bruit électronique est "concentré" dans les parties haute et basse de la courbe, du fait de la pente plus faible.

L'algorithme utilisé calcule le meilleur point focal en déterminant l'axe de symétrie de la courbe autofocus qui représentera le meilleur point focal. Le moteur se déplace tous les 638 pm sur une course de 2552 pm. Or, les points d'échantillonnage de la

courbe s'espacent de plus en plus avec le nombre de valeurs (celles-ci variant selon l'échantillonnage), acquises dans la zone du scan (figure 4.5). Il y a donc peu de probabilités de trouver un point correspondant au point P_m sur l'aile droite de la courbe. L'algorithme doit donc créer le point noté P'_n . Pour cela il se sert des points P_{n-1} et P_n qui sont des points connus. Ensuite, l'algorithme calcule un point approximé de l'axe de symétrie de la courbe en calculant la moyenne des abscisses des points P_m et P'_n (nommé $Pfoc_m$ sur la figure 4.5). Le point focal est obtenu en appliquant ces calculs du début de la courbe (partie gauche) jusqu'à son maximum, et faisant une moyenne de toutes ces valeurs.

Calcul du point focal :

$$Pfoc_m = \frac{1}{2} \left[xpm + xpn + (xpn - xpn - 1) \frac{ypm - ypn}{ypn - ypn - 1} \right] \quad (4.2)$$

$$Pfoc = \frac{1}{k} \sum_{m=1}^k Pfoc_m \quad (4.3)$$

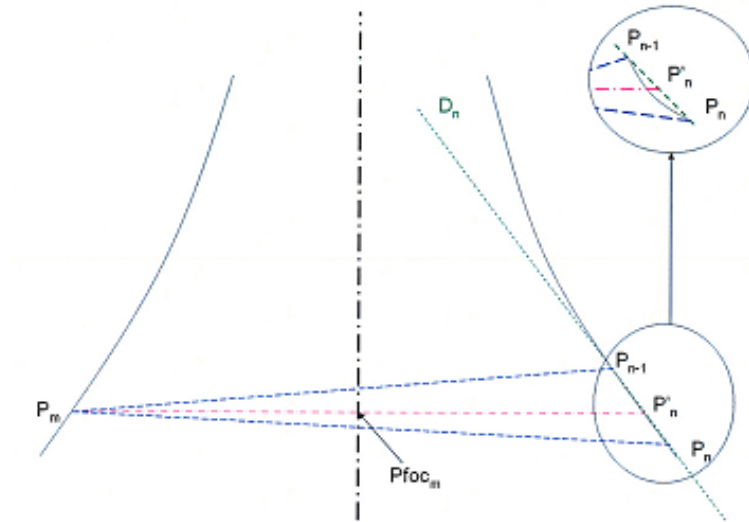


FIGURE 4.5 – Principe de l'algorithme de l'autofocus.

Le signal réfléchi par la roche dépend de plusieurs paramètres, notamment leur coefficient de réflexion, et indicatrice de direction (lambertien ou directif), et diminue lorsque la distance à la cible augmente (figure 4.6).

4.1.1 PERFORMANCES OPTIQUES

L'autofocus est l'étape principale pour l'acquisition des données spectrales et images. Ces performances doivent donc être clairement caractérisées. NavCam mesure la distance du mât à la cible avec une précision de 5 %. Pour la fonction autofocus, cette précision doit être de 0.5 %, ce qui correspond à 50 pm à 1.5 m, et seulement 5 pm à 12 m. Le paramètre le plus important à prendre en compte est la profondeur de champ

du LIBS, et de la RMI. La dispersion de l'autofocus ne doit pas être supérieure à ces profondeurs de champ.

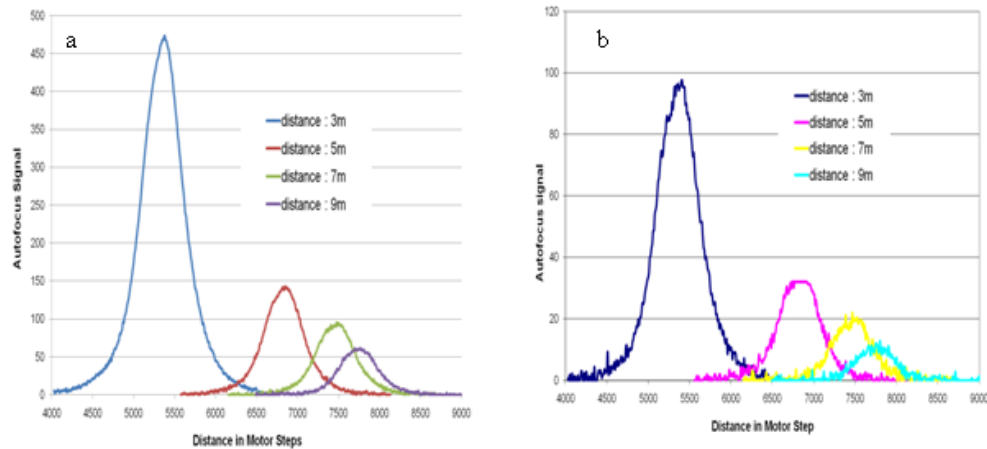


FIGURE 4.6 – Courbes autofocus à différentes distances pour un granite (a), et pour un basalte (b).

Profondeur de champ de la RMI. Après avoir réalisé un autofocus sur une cible USAF, une image de celle-ci est acquise. Ensuite le miroir secondaire est déplacé de quelques pas-moteurs, et une image est acquise. Chaque fois, la résolution de l'image est calculée. La profondeur de champ de la RMI correspond à l'intervalle de distance pour lequel le contraste de l'image diminue de 10 % par rapport au meilleur contraste. Ces mesures ont été répétées pour différentes distances de la cible USAF (entre 1.5 m et 12 m). La profondeur de champ ainsi calculée est de $\pm 13 \text{ } \mu\text{m}$ quelque soit la distance, avec un écart-type de 2.3 μm . La figure 4.7 présente la profondeur de champ de la RMI (en mm) en fonction de la distance de la cible (en m).

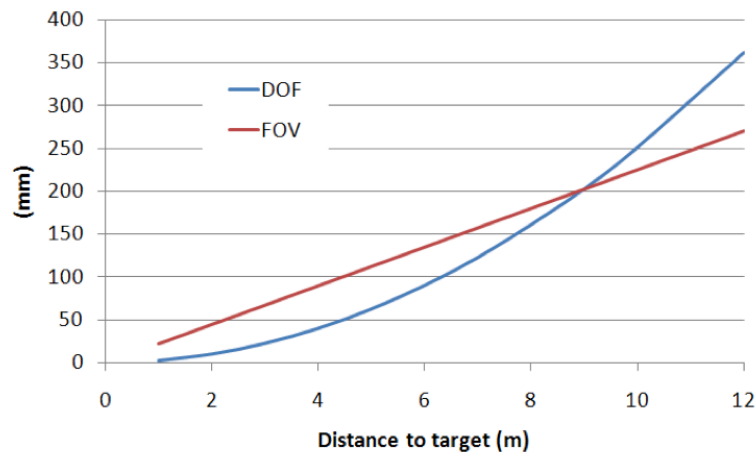


FIGURE 4.7 – Profondeur de champ de la RMI (DOF) et son champ de vue (FOV) en fonction de la distance à la cible.

Profondeur de champ du LIBS. La profondeur de champ du LIBS a été mesurée en utilisant de nombreuses données, notamment celles acquises lors des tests à froid à Los

Alamos. Différentes manières ont été utilisées pour la calculer :

- Critère de la densité d'énergie. Après avoir réalisé un autofocus et mesuré la densité d'énergie, le miroir secondaire est déplacé afin de mesurer cette densité d'énergie pour différentes positions moteurs. La profondeur de champ du LIBS correspond à l'intervalle dans lequel la perte de la densité d'énergie est inférieure à 20 %.
- Critère spectral. De la même manière, après avoir réalisé un autofocus et acquis un spectre, un spectre va être acquis pour différentes positions du miroir secondaire. Certaines raies dans chacun des domaines spectraux sont considérées comme référence. La profondeur de champ LIBS est calculée selon le rapport d'intensité entre la raie de référence (du spectre acquis au meilleur focus), et celle du spectre acquis à une autre position. Cette profondeur de champ LIBS correspond à une gamme de distance pour laquelle le rapport d'intensité ne diminue pas plus de 20 %.

Pour ces études, différentes cibles ont été utilisées : la plaque de titane, un basalte à olivine, et un granite. Ces mesures ont été réalisées en plaçant les cibles à des distances entre 1.5 m et 12 mètres.

La figure 4.8 présente un exemple de détermination de la profondeur de champ. La mesure de la densité d'énergie s'est réalisée à 2.5 m. Le miroir secondaire a été déplacé tous les 2 pas-moteurs dans un intervalle d'environ 25 pm autour de la position de "best focus". La densité d'énergie a été mesurée pour chacune de ces positions moteurs. La perte d'irradiance de 20 % correspond à l'intervalle de ± 8 pm autour de la position focale (entre 4808 et 4824 pm). Cette expérience a été réalisée sur les 3 différentes cibles et à différentes distances. C'est la moyenne obtenue sur ces différentes mesures qui représente la profondeur de champ moyenne du LIBS.

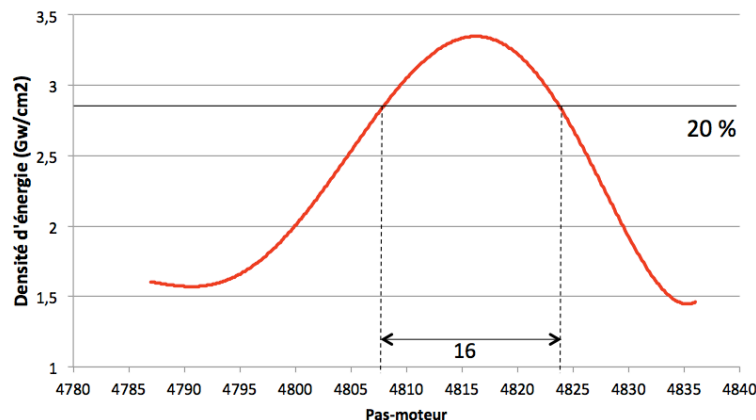


FIGURE 4.8 – Densité d'énergie en fonction de la position du miroir secondaire, pour une distance de 2.5 m.

Avec ces méthodes, la profondeur de champ LIBS déterminée est constante avec la distance et correspond à ± 14.5 pm.

Précision de la fonction autofocus. Plusieurs paramètres peuvent entraîner des erreurs sur le calcul du meilleur point focal. Ces paramètres sont :

- dus à la mécanique et l' électronique : lors de changement de direction du miroir secondaire (une erreur sur la position du miroir) et lorsque le signal est faible (le bruit contribue à la propagation d'erreur sur le calcul),
- dus aux offsets : la meilleure position focale est différente pour l'autofocus, la RMI et le LIBS à cause des effets chromatiques. Des offsets doivent donc être implémentés pour focaliser correctement la RMI et le LIBS, à partir de l'autofocus. Ces offsets dépendent de la température et de la distance.
- d'ordre algorithmique.

En considérant toutes ces sources d'erreur sur la position focale, la précision de la fonction autofocus est estimée à ± 8 pm.

4.2 DISPERSION DE LA FONCTION AUTOFOCUS

La dispersion de la fonction autofocus doit être inférieure aux profondeurs de champ LIBS et RMI. C'est pourquoi l'objectif de cette étude est de tester cette fonction sur différents types de roches à différentes distances, afin de caractériser sa précision.

4.2.1 MESURES EXPÉRIMENTALES

Les cibles utilisées pour cette étude sont présentées dans le tableau 4.1. Celles-ci présentent des caractéristiques de rugosité et de granulométrie différentes, qui ont été indexées arbitrairement (0 : lisse et/ou sans grains visibles à l'oeil, 4 : très rugueux et/ou très cristallisée). De plus, ces cibles n'ont pas le même albédo (par exemple la pastille de sable est claire alors que le basalte vacuolaire est très sombre), ni la même structure interne.

Les tests ont été effectués à différentes distances (3 m, 5 m, et 9 m), lesquelles ont été mesurées par un télémètre. Les cibles ont été placées à l'ambiante perpendiculairement au faisceau (sauf si le test nécessitait une autre disposition). Pour les roches vacuolaires et très cristallisées, une série d'autofocus a été réalisée à différents endroits de la roche, pour la distance à 3 m (premiers tests).

Après avoir indiqué la distance à la cible, un premier autofocus est lancé, pour déterminer le gain optimal nécessaire. L'intensité du signal doit être comprise entre 500 et 4000 unités. Si le signal est plus faible, alors le calcul de l'algorithme risque d'être biaisé par le bruit. Si le signal sature, alors le calcul est réalisé mais biaisé également. Une fois ce premier autofocus réalisé, le miroir secondaire est déplacé à 10 000 pm, puis à 500 pm afin d'étaler la graisse du système, et ainsi éviter les erreurs de positionnement du miroir qui sont liées à la butée électronique. Par la suite, la série d'autofocus est lancée, avec un étalement de la graisse du système tous les 5 autofocus.

4.2.2 ANALYSE DES RÉSULTATS

Lissage des courbes autofocus. Les courbes de signal autofocus sont plus ou moins bruitées avec la distance (figure 4.6). Plus la courbe est bruitée, plus le calcul de la meilleure position focale est compliqué et parfois faussé.

Roches	Rugosité (indice de 0 à 4)	Granulométrie (indice de 0 à 4)
Brèche polie	0	2
Granite poli	0	4
Talc poli	0	0
Pastille de sable	0	1
Péridotite	1	3
Péridotite altérée	2	3
hématite	2	1
Brèche d'impact	2	1
Talc non poli	2	0
Granite non poli	3	4
Basalte à olivine	3	2
Brèche	3	2
Basalte vacuolaire	4	0
Sable meuble	/	1

TABLE 4.1 – Présentation des roches utilisées, ainsi que leur caractéristiques en terme de rugosité et granulométrie.

La nécessité de lisser les courbes est donc apparue avant de calculer la position focale, pour une meilleure précision. Deux méthodes peuvent être appliquées pour ce lissage : faire passer une fenêtre glissante sur un certain nombre de points, soit par une médiane soit par une moyenne.

Un lissage par une médiane est trop compliqué à réaliser pour le FPGA. C'est donc une fenêtre glissante moyennant un certain nombre de points qui assurera le lissage des courbes de signal autofocus. La détermination du nombre de points à considérer pour lisser la courbe autofocus a été réalisée en comparant les résultats obtenus en utilisant 2, 4 et 8 points. Nous avons utilisé une courbe parfaite (fonction de Moffat), à laquelle nous avons ajouté du bruit gaussien de façon aléatoire. Le bruit rajouté à la courbe ayant la même amplitude que le bruit observé sur les roches pour chacune des distances, nous avons simulé 15 courbes autofocus pour 3 distances : 3 m, 5 m, et 9 m. Ensuite nous avons appliqué l'algorithme de l'autofocus sur chacune d'elle afin de déterminer leur meilleure position focale. Enfin, nous avons calculé la dispersion des résultats pour chacune des distances, selon le nombre de points considérés pour le lissage (figure 4.9). L'écart-type a été calculé en utilisant la fonction MAD (Median Absolute Deviation), qui calcule tout d'abord la médiane sur les 15 valeurs, puis l'écart-type à partir de celle-ci. Ceci permet d'éliminer les valeurs aberrantes dues à l'électronique ou autre système (mécanisme, etc.).

La moyenne sur 4 ou 8 points est équivalente jusqu'à la distance de 5 m. Ensuite, à 9 m, la moyenne sur 8 points est plus efficace (avec 8 points l'écart-type obtenu est de 0.70 pm, contre 0.90 pm avec 4 points moyennés). Les résultats qui seront présentés

par la suite résultent des courbes lissées, par une moyenne de 8 points sur une fenêtre glissante.

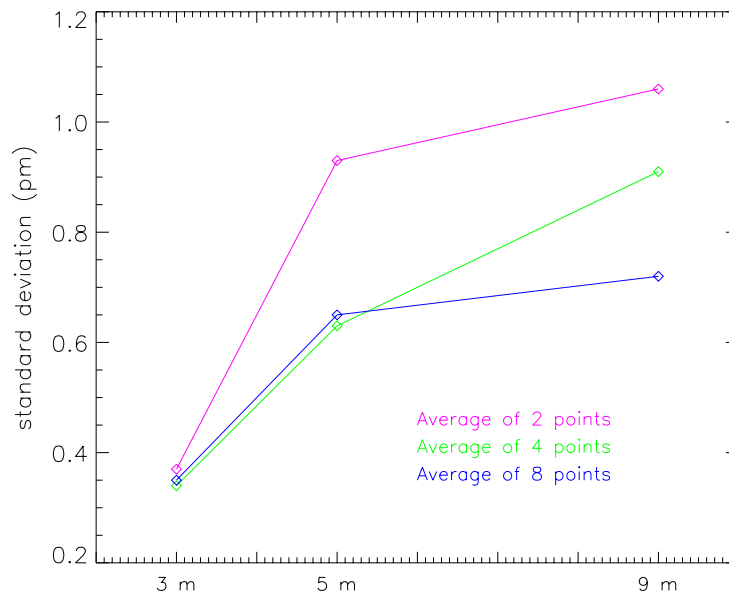


FIGURE 4.9 – Dispersion de l'autofocus (en pm) selon la distance et selon le nombre de points pris en compte pour le lissage, réalisé par une moyenne sur une fenêtre glissante.

Propriétés des cibles. Les tests concernant les propriétés des roches ont été réalisés à 3 mètres. Toutes les roches de la table 4.1 ont été analysées, et parfois selon différents paramètres. Pour ces premiers tests, le mode d'acquisition du signal était ainsi : le moteur se déplaçait toutes les 13 microsecondes de 10 pm, et faisaient alors une moyenne de 16 mesures du signal.

La figure 4.10 représente la dispersion de l'autofocus selon le type de roches, classées par rugosité croissante. Aucune relation entre la rugosité et la dispersion de la fonction autofocus n'est observée. L'écart-type moyen de l'ensemble des roches à 3 mètres est de 2.45 pm. Ces résultats sont en accord avec les spécifications de départ, propres à la fonction autofocus (0.5 % de la distance), qui sont à cette distance équivalents à 17 pm. La profondeur de champ LIBS (30 pm) également est bien plus élevée que cette dispersion.

La figure 4.11 montre que la dispersion de l'autofocus n'a pas de relation également avec la granulométrie des roches. Les roches les plus rugueuses (indice élevé) ne présentent pas forcément la plus forte dispersion de l'autofocus.

L'implication de l'orientation de la cible par rapport au faisceau de la diode CWL a également été étudiée sur des roches à caractéristiques différentes. Ces roches (talc, granite et brèche polie) ont d'abord été placées perpendiculairement au faisceau, puis placées à 45° par rapport au celui-ci. Le talc est une roche très peu rugueuse (indice 2) avec aucun minéral visible à l'oeil (indice 0), la brèche est polie (indice 0 en rugosité), alors que le granite est une roche bien cristallisée à gros grains (indice 4), et relativement rugueuse (indice 3). L'écart-type obtenu lorsque la roche est orientée est différent de celui obtenu pour les roches perpendiculaires. Cependant il est difficile de conclure

sur l'effet de l'orientation des cibles, puisqu'aucune relation n'est clairement observée (figure 4.12).

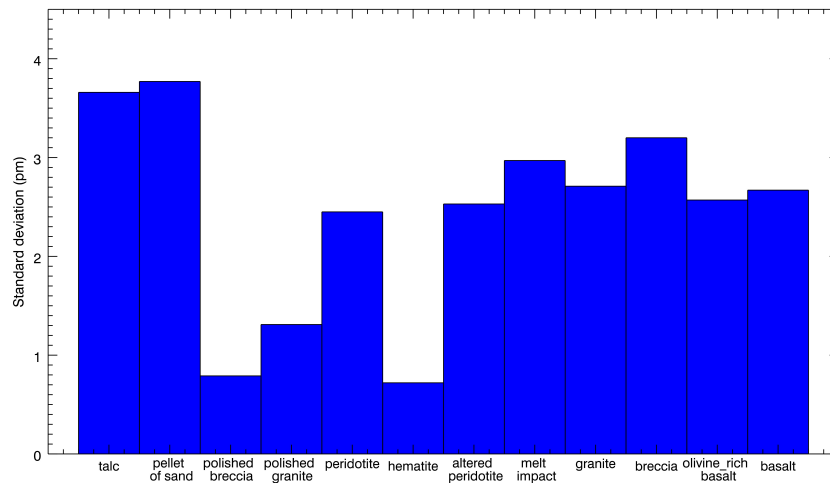


FIGURE 4.10 – Dispersion de l'autofocus (en pm) selon le type de roche.

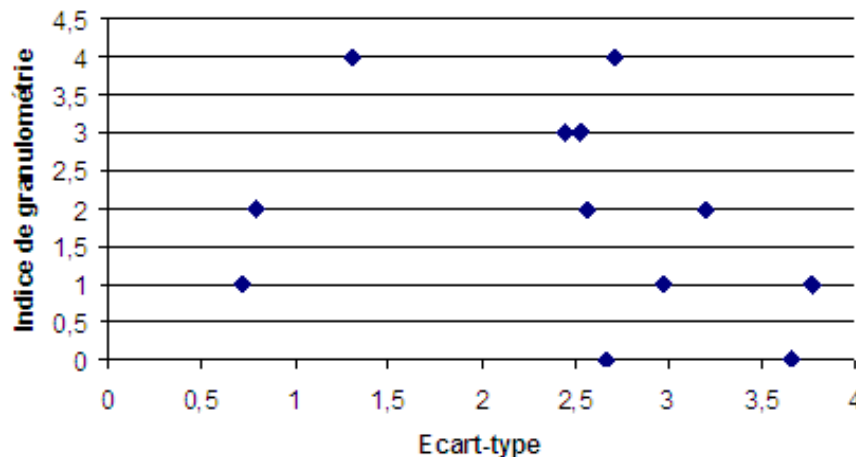


FIGURE 4.11 – Dispersion de l'autofocus (en pm) selon la granulométrie des roches.

Des autofocus ont été réalisés également sur les roches vacuolaires ou très cristallisées, à différents endroits sur ces cibles. Notamment considérant le basalte vacuolaire, sur la matrice amorphe, dans une vacuole, ou encore à cheval entre une vacuole et la matrice. De même pour le granite qui est une roche bien cristallisée, les tests ont été faits sur chaque type de minéral. Il s'est avéré que les résultats étaient équivalents, donc pour la suite des tests, le faisceau se focalisait entre la matrice et une vacuole pour les roches vacuolaires, ou entre plusieurs minéraux pour une roche cristallisée.

Ces tests à 3 mètres montrent qu'à priori ni la rugosité, ni la taille des grains, et ni l'orientation de la cible par rapport au faisceau n'ont une influence sur la dispersion de

la fonction autofocus. C'est pourquoi par la suite toutes les roches n'ont pas été étudiées. Seule une roche caractéristique de chaque indice de rugosité n'a été conservée (figure 4.13), et ces roches ont toutes été placées perpendiculairement au faisceau.

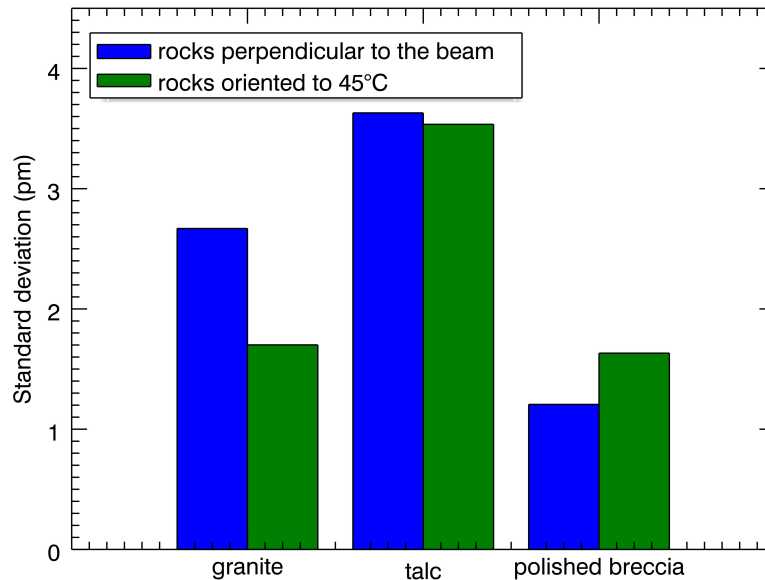


FIGURE 4.12 – Effet de l'orientation de la cible sur la répétabilité autofocus.

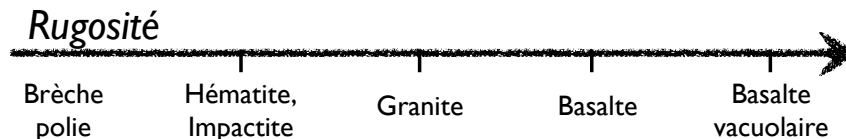


FIGURE 4.13 – Roches de rugosité différente étudiées.

Effets de la distance. Une série de 15 autofocus a été réalisée sur chacune de ces cibles, à 3 m, 5 m et 9 m. Cependant, dès 3 m et malgré le lissage des courbes, celles-ci restent encore assez bruitées. Le principal problème est que ce bruit augmente avec la distance. C'est pourquoi la méthode d'acquisition du signal a été modifiée, afin d'obtenir un signal plus lisse et donc des résultats plus robustes. Désormais le signal est acquis toutes les 52 microsecondes, avec un déplacement du moteur tous les 4 pm, et représentant une moyenne de 128 mesures. l'acquisition du signal est donc légèrement plus lente, mais surtout plus précise. Les courbes ainsi obtenues sont nettement moins bruitées, comme on peut l'observer sur la figure 4.14.

La figure 4.15 présente les résultats obtenus pour les tests réalisés à 3 m, 5m, et 9 m pour chacune des 4 cibles retenues. Lorsque les cibles sont placées à 3 m de l'instrument, l'écart-type moyen est de 3.47 pm. Cette dispersion est plus importante que

celle obtenue précédemment sur la totalité des roches (même distance) avec l'ancienne méthode d'acquisition du signal. Cependant, la dispersion reste encore largement inférieure aux spécifications. La dispersion moyenne de l'autofocus à 5 m de distance est de 3.75 pm (figure 4.15), là encore bien inférieure aux spécifications. La dispersion moyenne de l'autofocus à 9 m de distance est égale à 3.2 pm (figure 4.15).

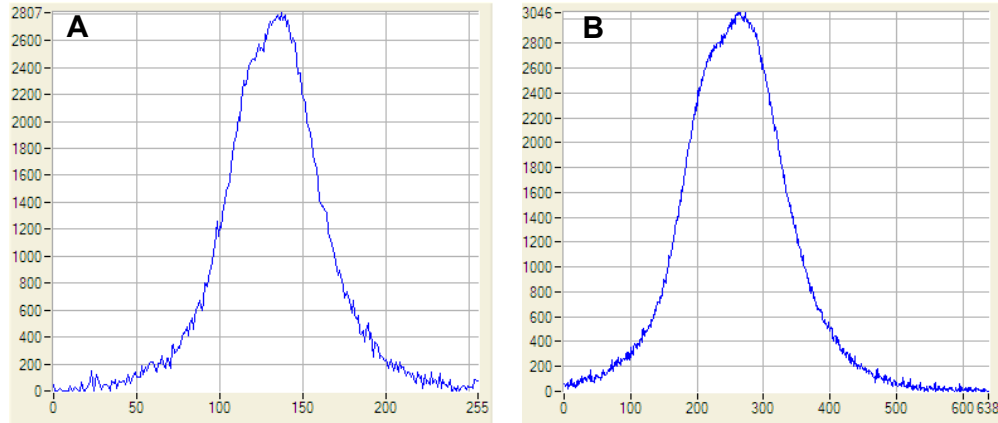


FIGURE 4.14 – Comparaison des méthodes d'acquisition du signal autofocus à 3 mètres sur un basalte. **A** : acquisition toutes les 13 microsecondes, déplacement de 10 pm et moyenne de 16 points (ancienne méthode). **B** : acquisition toutes les 52 microsecondes, déplacement de 4 pm, et moyenne de 68 points (nouvelle méthode).

Tous ces résultats sont satisfaisants d'un point de vue des spécifications. La profondeur de champ du LIBS et de la RMI est de ± 14.5 pm et ± 13 pm, respectivement, quelque soit la distance. La dispersion de l'autofocus globale (quelque soit la distance) est de $\pm 3.47 \pm 0.75$ pm, ce qui est donc bien inférieur à ces profondeurs de champ. La figure 4.16 présente les performances optiques (profondeurs de champ RMI et LIBS), les spécifications (précision de 5 % en ce qui concerne la distance donnée par NavCam, précision de 0.5 % pour la fonction autofocus), ainsi que la dispersion moyenne de la fonction autofocus comme calculée au cours de cette étude.

4.2.3 CONCLUSION

La fonction autofocus joue un rôle primordial dans l'instrument ChemCam, celle-ci servant non seulement à bien focaliser le télescope pour obtenir le meilleur plasma, mais aussi à récupérer au mieux la lumière de ce dernier, ainsi qu'à obtenir une bonne image de la cible. Sa calibration au sein de l'EQM nous a permis de montrer que celle-ci était robuste. Cette fonction ne dépend pas du type de roche visée, que celle-ci soit lisse, rugueuse, cristallisée ou non. De plus, la fonction autofocus ne dépend pas non plus de la distance entre l'instrument et la cible. Enfin, ces observations permettent de prédire que les données récoltées par ChemCam une fois sur Mars seront acquises de la meilleure qualité possible, grâce à une bonne focalisation.

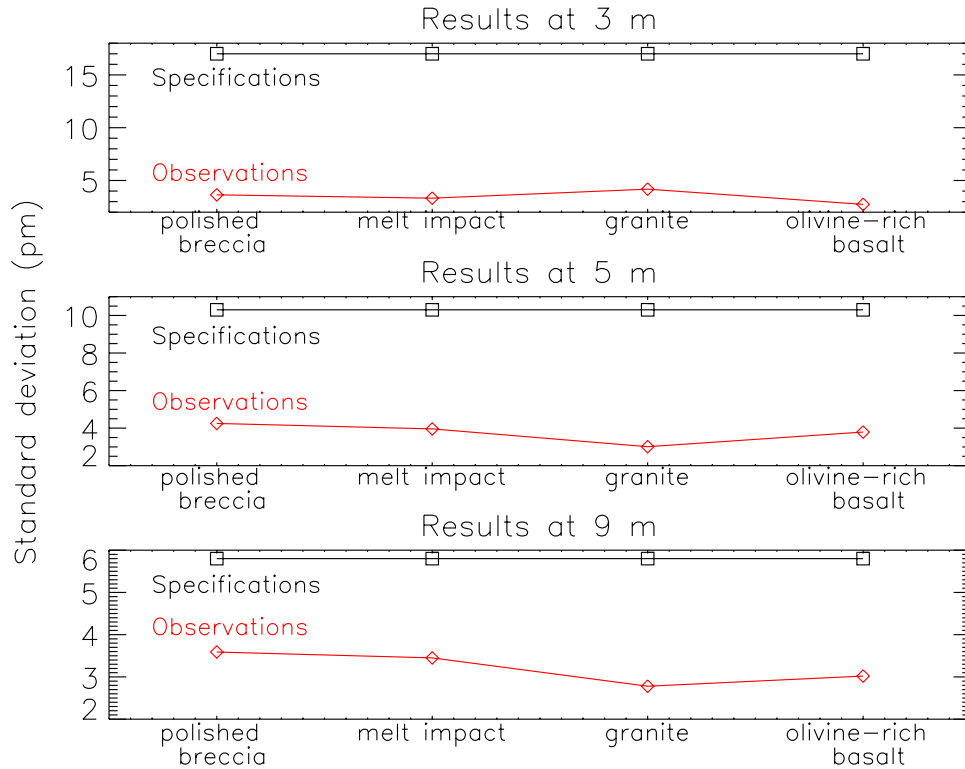


FIGURE 4.15 – Dispersion de la fonction autofocus (en rouge) pour chacune des cibles de rugosité différente, et pour chacune des distances étudiée. Les spécifications de 0.5 % de la distance sont représentées en noir.

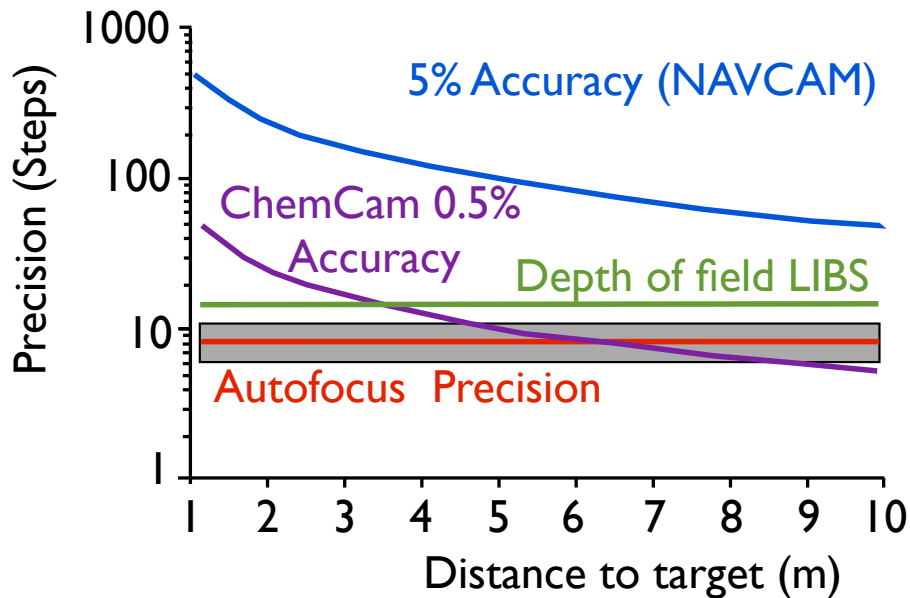


FIGURE 4.16 – Spécifications de départ (distance donnée par NavCam en bleu, distance calculée par l'AF en violet), les profondeurs de champs LIBS (en vert), et la précision mesurée de la fonction autofocus en rouge (erreurs systématiques), +/- les erreurs de mesure (en gris).

Traitement des données

5.1 ARCHITECTURE GÉNÉRALE

Une fois les données acquises et archivées au JPL, celles-ci vont être traitées selon un ordre bien défini. La figure 5.1 montre le schéma général de ces traitements.

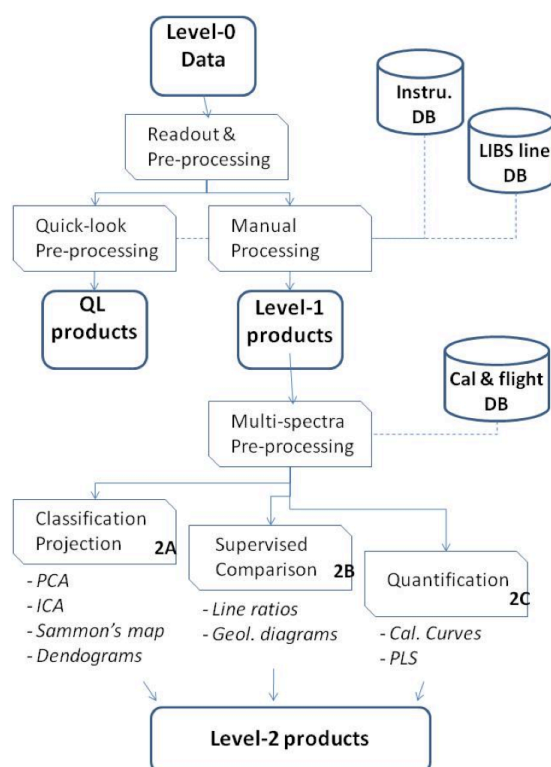


FIGURE 5.1 – Schéma général du traitement des données LIBS ChemCam.

5.1.1 LES DONNÉES AU NIVEAU 0

Les données LIBS brutes sont stockées au JPL, et peuvent être téléchargées depuis le LANL ou le CNES via un serveur spécial. Ces données sont archivées sous forme de fichiers binaires, et sont appelées des "EDR" (Environmental Data Record)

5.1.2 PRODUCTION DES PRODUITS DE NIVEAU 1

Supports de données - niveau 0

Base de données des raies LIBS et logiciel C-Quest

Afin de produire des données de niveau 1 (spectres ayant subi l'intégralité ou une partie des traitements), certains outils sont utilisés, avec l'appui de deux bases de données de raies élémentaires :

- La base de données de référence, NIST : cette base contient 17 553 raies qui ont été observées. Celle-ci a été construite sous vide ainsi qu'à l'ambiante, avec différentes expériences, non spécifiques au LIBS.
- La base de données effectuée avec l'EQM, à Toulouse, dans les conditions martiennes (voir sections 5.3 et 5.4). Cette base est spécifique au LIBS et spécialement à ChemCam, avec plus de 1300 raies.

Ces deux bases de données de raies d'émission sont utilisées pour la calibration en longueur d'onde, ainsi que pour identifier rapidement les raies d'émission remarquables présentes dans chacun des spectres.

Ces bases de données se présentent sous forme d'un fichier texte, contenant l'élément, son niveau d'ionisation, sa longueur d'onde et son intensité. Celles-ci sont très utiles, mais difficiles d'accès sous ce format. Le "ChemCam Quick Element Search Tool" (C-QuEST) est un outil qui a été développé afin de pouvoir y accéder facilement. Celui-ci contient donc les deux bases de données. L'utilisateur peut choisir l'une ou l'autre, voire même les deux. Ensuite il peut choisir le domaine spectral, avec une longueur d'onde minimale et maximale. L'utilisateur, s'il cherche une raie précise, peut également faire la recherche en indiquant une longueur d'onde définie, avec une fenêtre autour de cette position. Les différents éléments des bases de données sont présentés dans le tableau de Mendeleiev, et l'utilisateur peut ne choisir qu'un seul élément, celui de son intérêt, ou alors les éléments par catégories (éléments majeurs, mineurs, traces, ou encore organiques). La figure 5.2 correspond à l'outil C-QuEST, après avoir sélectionné la base de données martiennes. Les éléments sélectionnés sont les organiques (C,H,N,O,P,S), pour une longueur d'onde comprise entre 240 et 390 nm. Les raies correspondantes à cette recherche s'affichent dans l'encadré de droite, avec leur nombre en bas.

Base de données instrumentale

Cette base de données contient toutes les données relatives à l'instrument, notamment la fonction de réponse, ou encore les coefficients à appliquer à chaque domaine spectral afin de faire la conversion pixel-longueur d'onde. Cette base de données n'est pas fermée et peut être sujette encore à accueillir de nouvelles données, comme par exemple la correction de la distance, ou encore de la température pour la calibration en longueur d'onde.

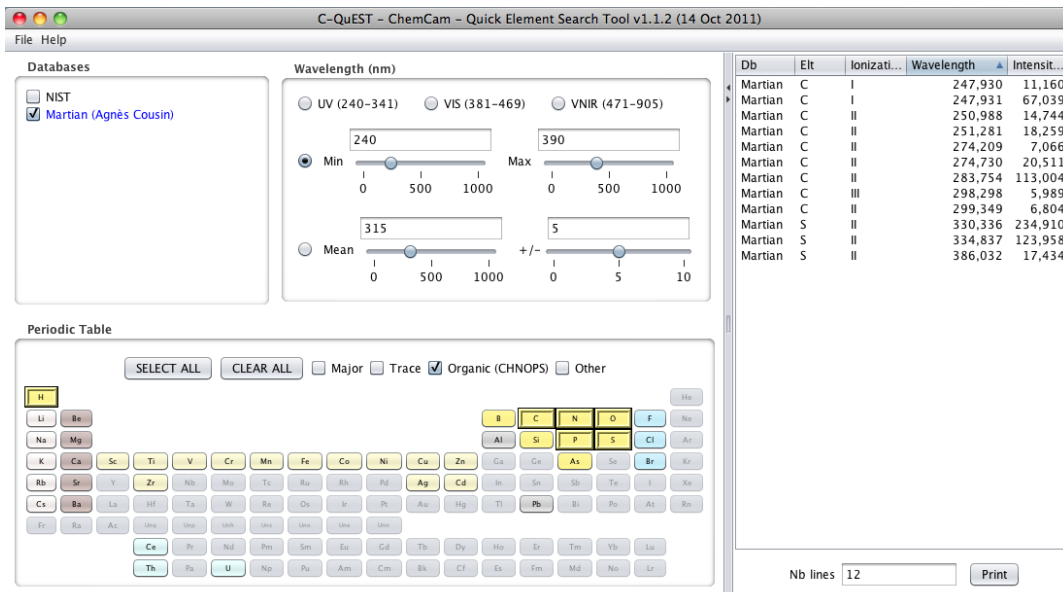


FIGURE 5.2 – Capture d'écran du logiciel C-QuEST pour la recherche des raies d'émission correspondant aux éléments organiques, entre 240 et 390 nm, dans la base de données martienne.

Procédure initiale : vérification des données

Cette première procédure consiste à lire les données, vérifier qu'elles ne sont pas détériorées (vérification des "check-sum"), lecture des en-têtes afin d'avoir des informations sur ces dernières. Ces informations renseignent sur le spectre, c'est-à-dire s'il s'agit :

- d'un spectre 1D ou 2D (utilisé pour le diagnostic instrumental),
 - d'un spectre acquis par tir laser ou un spectre passif,
 - d'un spectre moyenné ou non,
- mais aussi sur
- le nombre de spectres,
 - la séquence-temps,
 - les températures de l'instrument,
 - savoir si les statistiques ont été calculées, et lesquelles (quartile, etc..)

Cette étape crée pour chaque donnée un fichier de sortie de taille $2148 \times 3 \times N$, avec N étant le nombre de spectres dans la donnée d'entrée, 2148 étant la taille de chacun des domaines spectraux, au nombre de trois.

Création des "Quicklooks"

Une fois les données vérifiées, le bruit et la ligne de base sont enlevés automatiquement au spectre lors de la création automatique des "quicklooks". Ces quicklooks permettent d'avoir un aperçu des données, et se présentent sous la forme d'image, avec trois panneaux (un pour chaque domaine spectral). Deux types de quicklooks sont produits (figure 5.3) :

- *Spectre moyen.* Les spectres acquis sont moyennés et alors seul le spectre moyen est affiché par domaine spectral. Afin de comparer plusieurs produits quicklooks, chaque domaine est normalisé à 1, et la dynamique est notée sur le côté. Les raies d'éléments les plus caractéristiques sont visualisées par des pointillés, et sont identiques d'un produit à l'autre. En bas de la page un cadre indique le nom du spectre, la cible, et quelques informations telles que la distance, le nombre de tirs, le nombre de spectres moyennés, etc.
- *Spectre de profondeur.* Dans le cas où une analyse en profondeur est réalisée, c'est-à-dire qu'un certain nombre de tirs est effectué au même endroit, alors ce quicklook est créé afin de visualiser l'évolution des spectres avec la profondeur. Chacun des spectres est empilé pour chaque domaine, et un code couleur est utilisé selon le nombre de coups. Ceci permet d'observer rapidement des différences entre les spectres si la couleur n'est pas fixe pour chaque canal. De même, en bas de la page un encadré indique les informations majeures de la donnée.

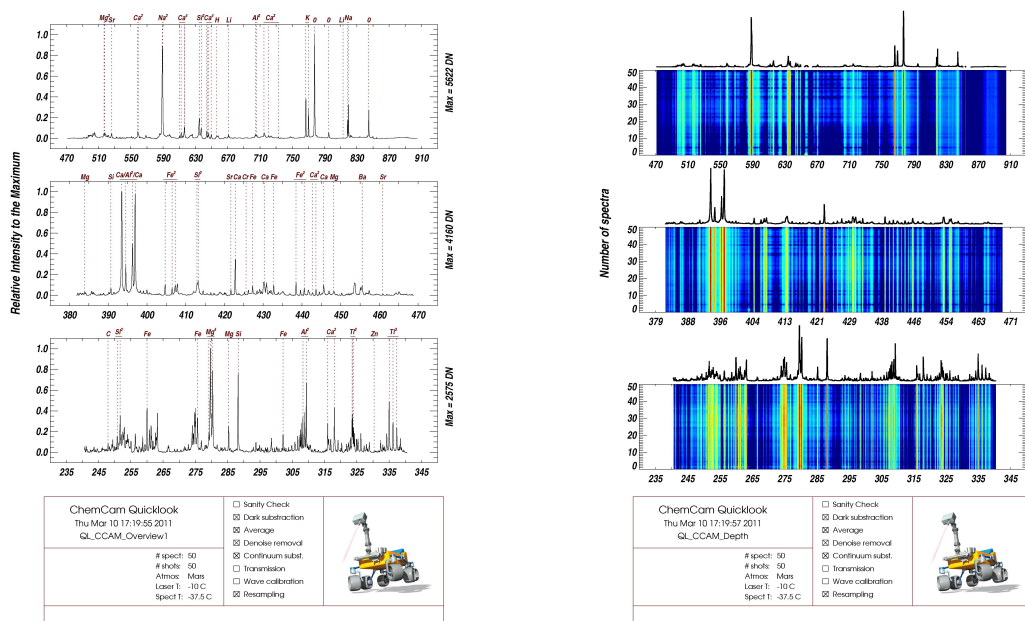


FIGURE 5.3 – Exemple de quicklook obtenu pour une cible basaltique. A droite le quicklook pour le spectre moyen avec la localisation des raies les plus caractéristiques, et à gauche le quicklook sur la profondeur : les différents spectres acquis au même endroit sont représentés les uns en dessous des autres pour chaque domaine, avec un code couleur pour chaque canal.

Traitements supervisés

Cette étape consiste à appliquer certains traitements à chacune des données brutes (après la vérification), en utilisant les bases de données instrumentale et de raies d'émission :

- *soustraction du dark.* La routine va chercher le dark acquis le plus proche dans le temps, afin de le soustraire à chacun des spectres,

- *correction de la fonction de réponse instrumentale*. La fonction de réponse optique de l'instrument est prise en compte afin de corriger les intensités observées.
- *calibration en longueur d'onde et ré-échantillonnage*. Le ré-échantillonnage permet d'avoir des données ayant la même base de longueur d'onde, afin par la suite de pouvoir les comparer et les utiliser ensemble pour les analyses multi-variées.
- *soustraction du bruit et du continuum*.

Ces étapes sont présentées en détail dans la section 5.2.

5.1.3 PRODUITS DE NIVEAU 1

Pour chaque spectre subissant le traitement supervisé, un fichier de sortie est créé. Un autre fichier est créé contenant le spectre moyen. D'autres fichiers sont également générés, contenant l'écart-type du spectre, le 1^{er} et 3^{ème} quartiles. Le format de ces fichiers est de $2048 \times 3 \times (N+5)$, N étant le nombre de spectres et 5 représentant les statistiques (quartiles, etc.), et 2048 le nombre de canaux pour chacun des 3 domaines. Deux formes de produits sont générées :

- **Niveau 1A** : les données ainsi générées n'ont pas été corrigées de la distance ni de la fonction de réponse de l'instrument.
- **Niveau 1B** : ces données ont subi l'intégralité des traitements.

Ces deux produits, ainsi que les quicklooks sont archivés dans FEI dans le dossier des RDR ("Reduced Data Record").

5.1.4 TRAITEMENTS DU NIVEAU 2 – ANALYSE DES DONNÉES

Base de données spectrale

Cette base de données contient les spectres acquis durant les tests de calibration de ChemCam, sous un environnement proche de celui du Rover, sur Mars. Ces tests de calibration ont été réalisés sur un maximum de cibles, de natures variées (roches volcaniques, sédimentaires, etc.). Il sera possible d'ajouter des spectres de nouveaux échantillons par la suite. Cette base de données contient également les compositions élémentaires de chacune des cibles de calibration. Il est possible que chacun des spectres traités (de niveau 1) puisse être renormalisé afin d'être cohérent et comparable avec cette base de donnée.

Les spectres archivés dans cette base de données sont utilisés par les différentes méthodes d'analyse qui seront présentées par la suite. Cependant, la table des compositions n'est utilisée que pour la quantification, afin de retrouver la composition des cibles analysées sur Mars, grâce à la méthode PLS ("Partial Least Square").

Outils de classification

Ce type d'analyse peut être réalisée par différentes techniques. Ces outils permettent de savoir, grâce à des moyens statistiques, quel type de roche est représenté par le spectre acquis. Les méthodes multivariées, telles que l'ACP (Analyse en Composantes Principales) et l'ACI (Analyse en Composantes Indépendantes) sont très utilisées dans notre

domaine (voir le chapitre 7 pour plus de détails). La méthode "Sammon's map" utilise les résultats retournés par ces deux méthodes afin de représenter en 2D les différents groupes de roches ainsi formés. Une autre technique, celle du dendogramme, permet également de visualiser les différentes classes de roches. Afin de classer un spectre inconnu, la distance entre celui-ci et les différents groupes de roches est calculée. Le spectre est alors assigné au groupe le plus proche. Les groupes existant sont formés en créant des modèles (ACP, ACI) qui utilisent justement les spectres traités, de la base de données spectrale. Ces classifications produisent un produit de niveau 2, qui renseigne pour chaque spectre le groupe auquel il est assigné. Ceci permet donc de savoir à quel type de roche correspond le spectre inconnu (basalte, roche sédimentaire, etc).

Outils de comparaison

Ce type d'analyse n'est pas automatisé. Il s'agit d'analyses plus conventionnelles, n'utilisant pas de méthode statistique. Elle consiste à utiliser certains diagrammes géochimiques, dans lesquels on reporte des rapports de raies discriminants. Ces outils sont pour le moment moins rapides d'un point de vue tactique car ils ne sont pas automatisés. Ce sera à l'utilisateur de calculer les rapports de raies (après avoir fitté chacune des raies d'intérêt), et de les rapporter dans le diagramme concerné. Ce type d'outils a été utilisé dans le cadre de ma thèse, dans les chapitres 8 et 9.

Outils de quantification

Cette étape de l'analyse permet de calculer la composition élémentaire de la cible analysée. Ce résultat peut être acquis en utilisant la méthode statistique PLS ("Partial Least Square"), ou bien des courbes de calibration spécifiques. L'utilisation des courbes de calibration est une étape longue, et de plus c'est une technique qui souffre d'effets de matrice. Une technique multivariée est donc utilisée, afin de s'affranchir de ces problèmes. La méthode PLS permet d'obtenir aussi bien la composition d'une cible inconnue en fractions atomiques qu'en poids d'oxydes. Pour cela, cette technique compare le spectre inconnu à un modèle linéaire multivarié, contenant les spectres de calibration et leurs compositions, qui correspondent à la base de données spectrale. Cet outil permet à l'utilisateur de choisir le ou les spectre(s) inconnu(s) dont on veut connaître la composition. Il est également possible de sélectionner l'intégralité de la base de données, ou seulement la partie la plus significative pour créer le modèle de prédiction. En effet, par exemple, si les outils de classification ont montré que le spectre inconnu est une éventuelle argile, alors l'utilisateur peut choisir de réduire la base de référence aux argiles, afin d'obtenir des meilleures prédictions. Le logiciel choisit le nombre de composantes nécessaires pour obtenir les prédictions élémentaires avec l'écart-type minimum sur l'erreur de prédiction, comme calculé à partir de la base de données. Les résultats constituent des produits de niveau 2, sous forme de tableau contenant la composition élémentaire et en poids d'oxydes prédite, ainsi que l'erreur relative de la prédiction, mais également l'écart-type de cette erreur.

Ce schéma général de traitement des données de ChemCam est encore en évolution, et donc risque d'être légèrement modifié d'ici l'atterrissage de MSL.

5.2 OUTILS DE TRAITEMENT DES DONNÉES

Les quatre principaux outils utilisés lors du traitement supervisé des données (création des produits de niveau 1) sont présentés dans cette section. Le fit des raies fait partie du traitement des données du 2^{ème} niveau.

5.2.1 FONCTION DE RÉPONSE DE L'INSTRUMENT

La fonction de réponse instrumentale a été mesurée à chaque configuration des tests de calibration. La figure 5.4 présente la fonction de réponse de ChemCam obtenue pour la configuration finale, pour les trois domaines spectraux. Cette réponse optique est la résultante de la transmission de chaque pièce constituant le chemin optique. Les miroirs du télescope contribuent à quelques absorptions au sein du spectre. La fibre optique acheminant la lumière entre le Mast Unit et le Body Unit réduit la transmission à la fin de l'UV. Le démultiplexeur contribue également à la réduction de la transmission, près des bords des domaines spectraux. Cette fonction de réponse optique est appliquée de manière à corriger toutes ces absorptions dues aux composés optiques de l'instrument.

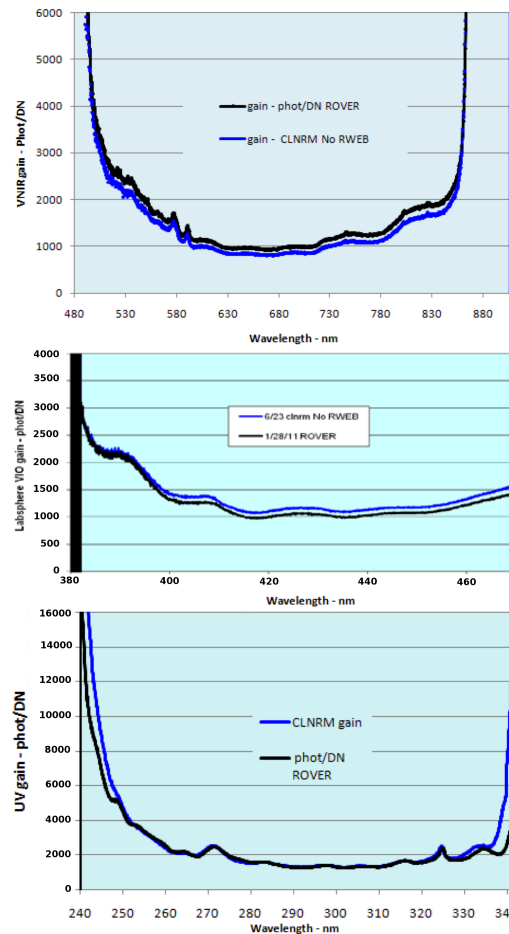


FIGURE 5.4 – Fonction de réponse optique de ChemCam dans la configuration finale, pour les trois domaines spectraux.

5.2.2 DÉBRUITAGE

La présence et l'amplitude du bruit dépend des conditions expérimentales (température des CCD, cible utilisée, etc.). Un tel bruit est évalué par un "bruit blanc Gaussien", qui correspond à un signal aléatoire ayant une distribution d'amplitude gaussienne. Plusieurs séries de fonctions en ondelettes sont calculées pour toutes les échelles 2^k possibles. Pour chacune des échelles, l'écart-type du bruit est calculé de manière itérative, assumant un bruit blanc gaussien. Seuls les coefficients des ondelettes ayant une valeur supérieure à un certain seuil (typiquement 3 fois supérieurs à l'écart-type du bruit) sont retenues. Finalement, le spectre débruité est obtenu en sommant toutes les échelles des ondelettes (Starck and Murtagh, 2006). En général, sur les données ChemCam, le bruit blanc correspond rarement à plus d'une douzaine de coups par canal.

5.2.3 SOUSTRACTION DU CONTINUUM

En ce qui concerne les plasmas induits par laser, la ligne de base (également appelée "continuum") est due à l'émission "Bremsstrahlung" et aux processus de recombinaison des ions et des électrons (Bastiaans and Mangold, 1985). Ce continuum ne contient que peu ou pas d'information spectrale, par rapport aux raies d'émission. Il est par conséquent enlevé pour chaque spectre, selon cette procédure : de la même manière que pour enlever le bruit, le spectre est décomposé en ondelettes. Dans cet espace et de manière itérative, le minimum local est alors recherché. La recherche de ces minima débute des échelles les plus grandes jusqu'aux plus petites. Cela s'arrête à l'échelle fixée par l'utilisateur. Pour finir, une fonction spline est alors interpolée à travers les différents minima, ce qui définit alors le continuum, pour le soustraire par la suite.

5.2.4 CALIBRATION EN LONGUEUR D'ONDE ET RÉ-ÉCHANTILLONNAGE

Les spectres délivrés par le Body Unit sont en pixels. Une calibration en longueur d'onde est nécessaire pour connaître la position des raies en nanomètres et non pas en pixels. Pour cela, différentes techniques sont possibles. La plus simple est d'utiliser une base de référence de raies spectrales et de déterminer quelques raies simples dans chacun des domaines. Une fois ces raies repérées, une simple corrélation polynomiale entre leur position en pixel et leur position de référence d'après la base de données permet de calibrer correctement un spectre. Cette technique s'applique au premier spectre d'une série d'acquisition, puis il suffit d'appliquer les coefficients issus de la corrélation à chacun des autres spectres de la même série (il est nécessaire de refaire cette corrélation entre chaque série de tirs, car cela dépend de la température des spectromètres).

Le ré-échantillonnage est nécessaire afin de comparer des spectres acquis lors de différentes analyses. Etant acquis avec un intervalle de temps, leur calibration en longueur d'onde va permettre de pouvoir identifier les raies d'émission, mais ces spectres ne possèdent pas la même base de longueur d'onde. Il est nécessaire que chaque pixel corresponde à une longueur d'onde prédéfinie. L'étape de ré-échantillonnage est automatique et permet d'attribuer la même base de longueur d'onde à tous les spectres

acquis, permettant alors de pouvoir les comparer entre eux ainsi que de les utiliser pour appliquer des méthodes multivariées telles que l'ACI ou encore le PLS.

5.2.5 FIT DES RAIES

La caractérisation de chacune des raies d'émission LIBS est le stade final du traitement des données ChemCam. Cette étape permet de connaître l'intensité de chacune des raies, leur position, ainsi que leur largeur à mi-hauteur à un dixième de nanomètre près. Les raies ayant une intensité supérieure à trois fois le niveau de bruit sont fit-tées par une série de fonctions de Lorentz (Colao *et al.*, 2004). En fait, la physique du LIBS prévoit la fonction de Lorentz pour fitter ce type de raie (Cremers and Radziemski, 2006). Cependant, en la convoluant avec la fonction de réponse de l'instrument, qui est une Gaussienne, la fonction obtenue est une fonction de Voigt, qui en réalité est une convolution d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne. Afin de fitter les raies LIBS, la fonction de Voigt est donc plus appropriée. Cependant ces deux fonctions (Voigt et Lorentz) permettent d'obtenir les mêmes paramètres sur les raies observées (position, largeur et intensité), et la fonction de Lorentz requiert un paramètre de moins. Notre algorithme de fit de raies utilise la technique "Levenberg-Marquardt" (Gill *et al.*, 1982) qui résoud le problème des moindre-carrés, afin d'optimiser l'ajustement des paramètres de la fonction de Lorentz aux données. Quelques limites sont tout de même fixées pour contraindre le calcul : la position du pic doit être à ± 1 nm d'écart maximum où la raie a été repérée, et la largeur à mi-hauteur au moins à 0.06 nm.

5.3 CRÉATION DE LA BASE DE DONNÉES MARTIENNE

ChemCam est le premier instrument utilisant la technique du LIBS pour l'exploration spatiale, afin d'étudier la géochimie du sol martien. De nombreuses études sont réalisées sur la technique du LIBS, principalement concernant la physique du plasma et les paramètres pouvant influencer son émission (Russo, 1995; Multari *et al.*, 1996; Castle *et al.*, 1997; Thareja, 1998; Al Wazzan, 1996), mais aussi sur différentes applications telles que dans le domaine de l'industrie (Gruber *et al.*, 2004), le domaine artistique (Osticioli *et al.*, 2008). Depuis une dizaine d'années, avec le projet ChemCam, le domaine spatial est largement étudié pour l'application du LIBS (Knight *et al.*, 2000; Arp, 2004; Colao *et al.*, 2004; Sallé, 2004; Sallé *et al.*, 2005a).

Dans la technique du LIBS, les ions et atomes excités émettent des photons lorsqu'ils retournent à leur état stable, à des longueurs d'onde qui sont spécifiques à chacun des éléments. L'identification des raies est alors une étape très importante pour les analyses de données LIBS. Des bases de données de raies d'émission existent afin de pouvoir déterminer les raies observées dans un spectre donné. La base NIST (National Institute of Standards and Technology)¹ est probablement celle la plus utilisée dans le domaine de la spectroscopie. Celle-ci regroupe des mesures de laboratoire ainsi que des calculs théoriques, faisant d'elle une base de données extrêmement complète.

1. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines/_form.html

Celle-ci est d'ailleurs considérée comme la base de données de référence dans notre domaine. Des bases dédiées à la technique du LIBS existent, comme par exemple la base de données OSCAR². Cependant les espèces excitées dans un plasma dépendent de l'énergie déposée sur la cible, et donc directement de l'instrument utilisé pour initier le plasma. C'est pourquoi cette étude a pour objectif la création d'une base de données de raies élémentaires spécifiques à ChemCam, sous atmosphère martienne (pression et composition).

L'objectif de cette étude est donc de créer un sous-ensemble de la base NIST approprié à l'environnement martien et aux niveaux d'irradiance de ChemCam. L'objectif n'est pas de rassembler toutes les raies possibles de tous les éléments du tableau de Mendeleiev, mais les éléments majeurs, mineurs et traces qui sont significatifs pour la géochimie des sols et roches martiennes (Rieder *et al.*, 1997; McSween, 2002; Bandfield, 2002), et connus pour être détectés avec la technique du LIBS (Wiens *et al.*, 2002). Pour cela, une station sol a donc été développée. Celle-ci utilise le modèle EQM du Mast Unit (modèle de qualification) ainsi que des spectromètres commerciaux pour imiter le Body Unit (voir section 3.4). Cette réplique de ChemCam est quasiment identique au modèle de vol, permettant alors d'observer les mêmes raies d'émission. Afin d'être dans les conditions les plus proches de celles du modèle de vol, les cibles ont été placées dans une chambre martienne recréant l'atmosphère et la pression sur Mars (95.7 % CO₂, 1.6 % Ar, 2.7 % N₂ à 6 mbar) - voir section 3.4. Les cibles utilisées correspondent pour la plupart à des cibles pures, permettant ainsi l'identification des raies observées plus simple.

Différentes études ont montré que la pression jouait un rôle important sur la taille du plasma, et donc également sur son émission. Notamment, Iida (1990), Knight *et al.* (2000), Yalcin *et al.* (2004), Arp (2004), Sallé *et al.* (2005b), Radziemski *et al.* (2005), Cremers and Radziemski (2006) ainsi que Miziolek *et al.* (2006) ont montré que sous environnement martien le plasma était plus brillant et conduisait à des raies d'émission nettement plus intenses qu'à pression ambiante ou sous vide. Nous avons voulu caractériser ces effets également avec ChemCam. Plusieurs analyses ont été réalisées avec différentes compositions de gaz (atmosphérique, martien, azote), et différentes pressions (du vide jusqu'à la pression atmosphérique).

Afin de pouvoir identifier chacun des pics au sein des spectres, les données ont été traitées. Le traitement ainsi appliqué aux données est présenté : la soustraction du bruit et du continuum. De plus, afin de connaître la position exacte d'une raie, il est nécessaire de la fitter. La fonction pour fitter les raies est un choix important, entre la gaussienne, la lorentzienne ou encore la fonction de Voigt. Nous avons choisi d'utiliser la fonction de Lorentz, après une analyse des différentes possibilités.

Enfin, nous avons donc créé une base de données contenant plus de 1300 raies élémentaires pour 32 éléments d'intérêt géochimique pour Mars : H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ar, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cs, Ba, and Pb. Cette base de données est donc un sous ensemble de NIST, spécifique à ChemCam et à ses besoins.

2. <http://www.creosa.desu.edu/LIBS.html>

5.4 PUBLICATION : BASE DE DONNÉES MARTIENNE



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment

A. Cousin ^{a,b,*}, O. Forni ^{a,b}, S. Maurice ^{a,b}, O. Gasnault ^{a,b}, C. Fabre ^c, V. Sautter ^d, R.C. Wiens ^e, J. Mazoyer ^{a,b}

^a Université de Toulouse, UPS (Université Paul Sabatier)–OMP (Observatoire Midi Pyrénées), IRAP (Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie), Toulouse, France

^b CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), IRAP, 9 Av. colonel Roche, BP 44346, F-31028 Toulouse cedex 4, France

^c G2R, Nancy Université, France

^d MNHN, Paris, France

^e Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 August 2011

Accepted 21 October 2011

Available online xxxx

Keywords:

ChemCam

LIBS

Mars

Emission lines

Spectroscopy

ABSTRACT

The NASA Mars Science Laboratory rover will carry the first Laser Induced Breakdown Spectroscopy experiment in space: ChemCam. We have developed a laboratory model which mimics ChemCam's main characteristics. We used a set of target samples relevant to Mars geochemistry, and we recorded individual spectra. We propose a data reduction scheme for Laser Induced Breakdown Spectroscopy data incorporating de-noising, continuum removal, and peak fitting. Known effects of the Martian atmosphere are confirmed with our experiment: better Signal-to-Noise Ratio on Mars compared to Earth, narrower peak width, and essentially no self-absorption. The wavelength shift of emission lines from air to Mars pressure is discussed. The National Institute of Standards and Technology vacuum database is used for wavelength calibration and to identify the elemental lines. Our Martian database contains 1336 lines for 32 elements: H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ar, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cs, Ba, and Pb. It is a subset of the National Institute of Standards and Technology database to be used for Martian geochemistry. Finally, synthetic spectra can be built from the Martian database. Correlation calculations help to distinguish between elements in case of uncertainty. This work is used to create tools and support data for the interpretation of ChemCam results.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

ChemCam is the first Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) instrument for planetary exploration. It will fly on NASA's Mars Science Laboratory (MSL) rover named *Curiosity*, with launch in late 2011 and arrival on Mars in August, 2012. The primary science goal of ChemCam is to investigate the diversity of Martian geochemistry [1]. It will analyze soil and rock elemental composition at stand-off distances from 1 to 7 m. In the LIBS method, a high power pulsed laser is focused onto a target, resulting in the creation of a plasma from ablated material. Electronically excited atoms and ions in the plasma decay to lower energy states, emitting photons at wavelengths that are specific to the elements present in the target. Light is then collected and analyzed by means of spectrometers.

LIBS is the topic of different studies in plasma physics, particularly investigating various parameters influencing the emission [2–6] for a variety of applications: industry, environment, art, and for our concern, space exploration [7–11]. Amato et al. [12] have also developed

an interesting technique inspired by text retrieval to obtain a most probable qualitative composition of a given sample. In parallel with the development of the ChemCam instrument, studies have been performed to set requirements for instrument-critical parameters [1,13], to assess its capability to detect specific elements [14–16], and to implement multivariate methods for rock classification and quantification methods [17–20].

Emission line identification is of fundamental importance to LIBS data processing. The purpose of this paper is to identify the elements and energy levels responsible for each peak in a given spectrum. The National Institute of Standards and Technology (NIST) maintains an Atomic Line Database [21], which serves that purpose: in emission spectroscopy, each peak should correspond to an entry in the NIST database. Since the NIST database relies on a large number of laboratory measurements and theoretical calculations, it is very extensive, and so it is extremely rare – often questionable – to identify a LIBS line which is not part of the NIST database. As a result, we generally consider NIST database as error-free with regards to peak identification, position, and ionization level unless shown otherwise.

The NIST database also provides a relative intensity index for most peaks, with a warning: “... relative intensities are source dependent and typically are useful only as guidelines for low density sources. These are values that are intended to represent the strengths of the lines of a spectrum as they would appear in emission. The values in the Database are taken from the cited publications “(...) the relative

* Corresponding author at: IRAP 9 avenue du Colonel Roche BP 44346, 31028 Toulouse cedex 4, France. Tel.: +33 561556644.

E-mail addresses: a.cousin@cesr.fr (A. Cousin), o.forni@cesr.fr (O. Forni), s.maurice@cesr.fr (S. Maurice), olivier.gasnault@irap.omp.eu (O. Gasnault), Cecile.Fabre@g2r.uhp-nancy.fr (C. Fabre), vsautter@mnhn.fr (V. Sautter), rwiens@lanl.gov (R.C. Wiens).

intensities should be considered as qualitative values...” This is also clear considering the physics of the emission lines, where the probability of any given electronic transition is strongly dependent on the plasma temperature, which varies significantly between different experimental conditions. The conclusion is that the NIST relative intensity index should not be trusted to identify the brightest peaks, as will be demonstrated later. The only way to reproduce lines of interest in representative proportions to those seen on Mars is to generate spectra with apparatus and environmental conditions as close as possible to the expected ones.

There are several reports in the literature on subsets of the NIST database for the specific use of the LIBS technique [22], each with some explicit instrument parameters or environmental conditions which influence plasma generation and expansion. This work aims at extracting from the NIST database a subset of LIBS emission lines appropriate for the Martian atmospheric environment and ChemCam irradiance levels. It is an essential work for processing the ChemCam data. The objective of this manuscript is to create an optimized library of emission lines for major, minor, and trace elements, which are relevant to soil and rock chemistry on Mars. The scope is not to cover the whole Mendeleev table but rather to adequately study elements which are most significant to Martian geochemistry [23–25] and known to be detectable with the LIBS technique [26].

The experimental setup is described in Section 2, together with the targets which have been used. In the course of establishing the LIBS Martian database, we found it critical to revisit the major atmospheric parameters which cause specificity in the database: absolute pressure and gas composition (Section 3). Key data processing steps are described Section 4. They lead to the characterization of LIBS peaks and their elemental identification, from which the Martian database can be created. A synthetic spectrum serves as a test for peak identification and comparison with results from NIST. Finally the Martian database is applied to the identification of minerals and complex targets (Section 5).

2. Experimental setup and samples

The ChemCam team has recently built LIBS instruments similar to ChemCam, in France and in the United States, to create spectral databases under hardware and environmental conditions similar to those on MSL. The setup at the Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP), Toulouse, France, is used for this study (Fig. 1). ChemCam consists of two major sections: A Mast Unit (MU) on the mast of the rover which includes the laser and a 110 mm diameter Schmidt-Cassegrain telescope. The telescope focuses the laser beam on the target and collects the returning plasma light and launches it into an optical fiber extending into the rover body. The Body Unit (BU) receives the plasma light via the fiber and records the spectrum using an optical demultiplexer and three spectrometers [1].

The laboratory model, as used for the data described in this paper, consists of the Engineering and Qualification Model for the MU and commercial spectrometers for the BU. The two sections are connected to each other via a 6 m long flight-like optical fiber. The MU is an exact copy of the Flight Model. It uses a pulsed Nd:KGW laser at 1067 nm, operating at 10 Hz. The pulse duration is 5 ns, with energies, measured at the laser, ranging from 15 to 30 mJ depending on the diode stack temperature. The Gaussian quality (M_2) of the beam at the laser output is less than 2 [27]. The laser beam is first expanded by a Galilean telescope, and then focused on the target with the telescope. Only half of the laser energy is deposited onto the target due to losses in the telescope. A focus mechanism is used to optimize the laser/matter interaction [28]. The mean spot size is $\sim 300 \mu\text{m}$ at 3 m, providing irradiances greater than $2 \text{ GW}/\text{cm}^2$ [27]. The same telescope collects the LIBS plasma light. The incoming optical path is diverted from the outgoing beam by a custom dichroic mirror, and finally the light is launched into a $300 \mu\text{m}$ core fiber.

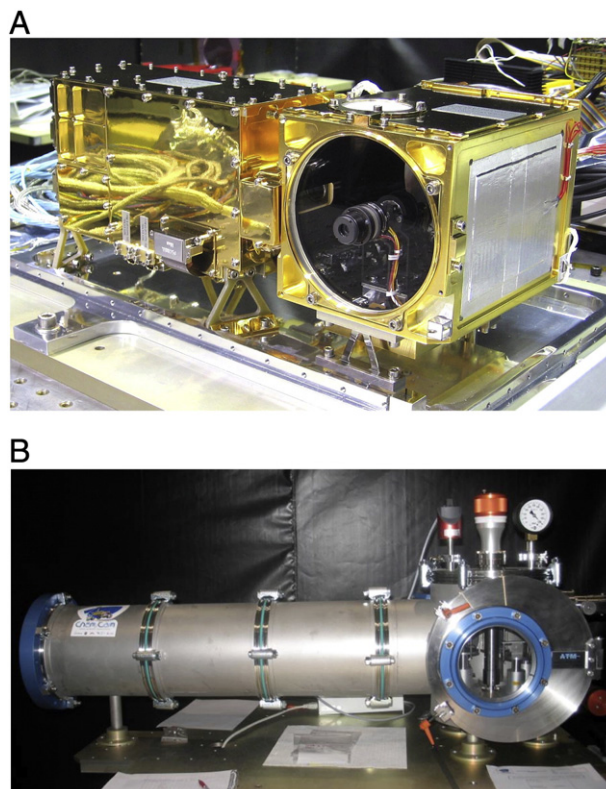


Fig. 1. A: Mast unit – engineering and qualification model – used for the ChemCam lab unit in Toulouse. ©ChemCam/N. Striebig. B: Martian Chamber used for the lab unit in Toulouse. The ChemCam lab unit is positioned several meters to the left.

Whereas on Mars the three BU spectrometers are operated simultaneously [29], for the current setup the spectrometers are used without the demultiplexer and are thus operated sequentially, requiring the operator to reconnect the fiber to each spectrometer. As a consequence, three separate laser bursts are required to record data over the entire wavelength range. The BU spectrometers in this setup consist of three commercial spectrometers from Ocean Optics (HR 2000). A gap in the spectral range in the near UV is imposed by $\lambda/3$ harmonic of the dichroic which reflects the laser beam and transmits the LIBS plasma light. As a result, the wavelength ranges are 240–340 nm (hereafter named UV range), 380–470 nm (VIS range), and 480–950 nm (VNIR range). The pixel resolutions are 0.049 nm for the UV, 0.043 nm for the VIS, and ranging from 0.19 nm at one end of the VNIR to 0.23 nm at the long wavelength extremity. The spectrometers resolve peaks at roughly 3.5 pixels full width half maximum (FWHM). The commercial spectrometers use a single row of 2048 pixels each, while the flight unit collapses 2D images into spectra.

The operating software is identical to the flight instrument for the MU. For the ChemCam flight model, the spectrometer throughput is better and the optical elements and electronic components are of higher quality. Even though for this study the configuration was run at room temperature, which results in lower laser energy (as the crystals were optimized near 0°C for the Mars environment), at the target distance (3 m) the irradiance threshold reached $1 \text{ GW}/\text{cm}^2$ [30], which is sufficient to excite most of LIBS lines. The flight unit can make such detections at greater distances (up to 7 m).

To reproduce the Martian environment, a dedicated chamber was developed (Fig. 1b) and placed on 10 m long tracks to account for the remote sensing aspect of the ChemCam experiment. For this work the distance was fixed at 3 m. The chamber volume is 70 l. The 200 mm diameter window is stood off 1 m from the samples to avoid focusing the laser beam on it. The chamber is regularly pumped at 10^{-3} mbar

and then filled with 95.7% CO₂, 1.6% Ar, 2.7% N₂ to reproduce the Martian atmosphere. The initial pump-down to near-vacuum purges the chamber of Earth atmosphere, and also degasses the targets. A continuous flow of gas is regulated to maintain a pressure of 7 mbar. Up to five targets are placed in the chamber at a time and a carousel allows the operator to successively expose each target to the laser beam. The chamber is kept at room temperature, which is a difference from flight-like conditions, but it should be generally of no importance because of the high temperature of the plasma [$\sim 8000^\circ\text{K}$, [31]] with respect to ambient temperature. The only difference could be for the preservation of water or other volatiles in special targets, such as phyllosilicates.

A major difference between the lab setup and ChemCam on Mars is the end-to-end transmission and efficiency budget. The Martian chamber is closed by a thick fused silica window, which attenuates the signal and modifies the spectral response function. Conversely, on MSL, ChemCam is located in the rover remote-warm-electronic-box, which is itself closed by a glass window not reproduced on the ground. As a result the collection efficiency is lower for the lab unit than for ChemCam. To account for the spectral transmission, the lab setup has been radiometrically calibrated using a broad spectrum halogen lamp. However, the transmission differences have been measured to be less than 10%. This does not change the registration of LIBS peaks, which is the prime interest of the Martian database. It can modify slightly the relative intensities but corrections have been applied. With regards to detection limits, the main difference between the two models will be the irradiance level. A priori, we can foresee that the laboratory unit cannot detect as many elements as the flight model. In that sense, our approach would provide an upper value for the limit of detection, if we were working on similar targets. To counter this effect and to build the Martian database, we have used pure targets or element-rich compounds for each element of interest. Doing so, we have maximized the number of LIBS lines per element that can be detected. We found that far less lines will be detectable in natural targets, which contain few percents or trace amount of these elements. As an example from our database, Sr and K have 20 lines: generally only 2 or 3 lines of these elements are observed in natural targets even with ChemCam. Hence the Martian database is expected to encompass more LIBS lines than expected in reality.

The Ocean Optics spectrometers are calibrated accurately for wavelength for this study. Under Martian conditions, a spectrum is generated using a well-known basalt target for which a large number of emission lines are observed and identified. Using the NIST database for the wavelength lines under vacuum as a reference, a channel-to-wavelength correlation is determined for each spectrometer. At least 7 to 10 lines are used per spectrometer. A quadratic relation is used for the correlation. Analyses of many emission lines shows that the final accuracy is ± 0.04 nm for the UV, ± 0.04 nm for the VIS, and near ± 0.2 nm for the VNIR, values below the intrinsic FWHM resolutions of the spectrometers and reaches the pixel resolution.

To ease unambiguous line identification during data processing, whenever it was possible, we used pure targets with only one or two elements (purity > 99.98%), such as sheets or coupons of Titanium, Aluminium (88%)–Silicon (12%), Iron, Sulphur, Manganese, Copper, Carbon, Nickel, Lead, Fluorite (CaF₂), Magnesium, Salt (NaCl), Zinc, and Pyrite (FeS₂). Other more complex targets were also used: potassium nitrate (KNO₃) to focus on K, celestite (SrSO₄) for Sr, lepidolite ((KLi₂Al(Al,Si)₃O₁₀(F,OH)₂) and spodumene ((Li,Al)Si₂O₆) for Li, vanadinite (Pb₅(VO₄)₃Cl) for V and Cl, Melanterite (MHC2319) doped with Arsenic for As, and sphalerite (ZnS) for Zn. We also used well-characterized calibration targets on MSL [16] for the special cases of Be, B, P, Cr, Cs, and Ba. H and Rb were found in numerous targets. Thus LIBS lines that could be detected represented 31 elements: H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ar, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cs, Ba, and Pb. On a few occasions, we used data

from the flight model, taken at Los Alamos National Laboratory (LANL), together with data from the setup at IRAP.

To build the database, samples were placed in the Martian chamber, their main surface being perpendicular to the incident laser beam. For each spectrum, five bursts of 10 laser shots were fired at 10 Hz. The CCD integration time was 1 s, collecting 10 shots in each exposure. On homogenous targets (the series of high purity samples) bursts were aimed at the same spot. For other samples, the targets were moved to acquire a new analysis location after each burst. A dark spectrum, e.g., without the laser, was taken to account for the ambient illumination. The camera automatically removed the electronic bias.

3. Atmosphere pressure and composition

The rationale behind a Martian database, beyond the reference to specific ChemCam parameters, is the influence of the Martian atmosphere on LIBS line emissions. As it is well known, the pressure on Mars is typically 6 mbar, and the atmosphere is nearly all ($\sim 96\%$) CO₂. Under this environment, the physical properties of the plasma are different compared to Earth. Several studies [7,30,32,33–35] have been conducted to understand the effect of the pressure on the LIBS spectra. These showed that under Martian conditions the plasma is much brighter, with more intense lines, and therefore the signal acquired is higher under this environment than under ambient or vacuum conditions. Moreover, the line widths and the self-absorption effects are also dependent on the gas pressure [7,8,30,36]. To characterize these effects with ChemCam, several analyses were performed with different gas compositions (including nitrogen) at different pressures, from near-vacuum to one atmosphere.

3.1. Line positions

The refractive index depends on the wavelength and on the medium. Consequently, the wave velocity, c , and the wavelength, λ , depend also on the medium ($\lambda = c/\nu$, where ν is the frequency). Therefore, emission line positions are slightly different in vacuum compared to ambient pressure. The maximum wave velocity is found under vacuum, and hence the line positions in vacuum are at longer wavelengths than under ambient (the mean shift is 0.076 nm in UV, 0.120 nm in VIS, and 0.191 nm in VNIR). The position of the lines under Martian conditions will be shifted relative to terrestrial pressure but not quite as far as vacuum, given the Martian pressure of $\sim 1\%$ of terrestrial sea level. Here, we adopt the following convention: all wavelengths are reported as they would be observed in vacuum, independently of the actual environment, such that spectra acquired in the Martian environment show lines at the same positions than those acquired in vacuum. For example, the Al line at 396.26 nm (from NIST under vacuum) is observed under vacuum conditions with our experimental setup at 396.28 nm (the 0.02 nm difference due to slight inaccuracy of calibration), and under Martian conditions after calibration using vacuum wavelengths it is forced to be at the same position. In reality, the difference between vacuum and Mars pressure wavelengths should be miniscule, < 0.003 nm.

3.2. Broadening and self absorption effects

The main line-broadening mechanisms are the Stark effect and the Doppler effect. The Doppler broadening is related to the plasma temperature, while the Stark effect (or pressure broadening) is related to the electron number density [8,30]. These broadening effects are variable during the lifetime of the plasma, as well as spatially within the plasma, and affect plasma lines differently depending on the abundance of the studied component and the transition considered [30,37,38]. Generally, when the elemental abundance is more than a few percents, the lines having their lower level of transition close to

the ground state are broader at higher pressure, in contrast to those ending at higher energy levels; their FWHM can be estimated with fitting routines, assuming the instrument resolution is sufficient.

Experiments were performed in order to evaluate these broadening effects with ChemCam using the aluminium and silicon target, fluorite target, as well as the iron target, placed at 3 m from the instrument. Two gas compositions and pressures were tested: Earth-like (ambient gas at 1 bar), and Mars-like (Martian composition at 6 mbar). Table 1 shows the FWHM of these lines (calculated using a Lorentzian fit) for each pressure, with the error returned by the fit. The Al and Ca lines, which have low energy final levels (transitions from <3.15 eV to 0.0 eV), are clearly broader at ambient than under Martian pressure, whereas the FWHM of the Fe line is nearly constant. The Fe line has a higher energy final level (transition to 1.48 eV) and does not present significant broadening behaviour.

The broadening effect was also studied using a basalt spectrum acquired under 6 mbar and ambient pressure. In the 390–405 nm range, the four lines of Al and Ca all show broadening at higher pressure, contrary to the Fe line (Table 1). The basalt data seem consistent with the results obtained with pure targets, suggesting that the pressure effects on the line widths are more important than the effects from the matrix components, at least over such large differences in pressure.

Results shown in Table 1 are clearly due to the Stark effect. Between the samples used, all the studied elements (Ca, Al and Fe) were largely present in the sample. These enlargements of the lines profile are only observed if the lines have their energy of the lower level of transition is near to the ground state [8,36]. This increasing of the FWHM of the Ca and Al lines shows clearly that these lines suffer from self-absorption as the pressure increases. The effects of self-absorption on LIBS quantitative analyses have been studied by [39].

3.3. Line intensities

As the surrounding pressure increases, the electron density, the conductivity and also the plasma shielding increase. The increase in electron density, also responsible for the collision broadening, implies a signal increase due to a higher number of emitting atoms [10,34,40,41]. Instead, the increase in conductivity and plasma shielding results in a decrease in signal. Indeed, when the pressure increases, the plasma cools faster because of higher conductivity. Moreover, with increasing plasma shielding, part of the laser energy is absorbed by the plasma, and therefore the laser energy deposited on the sample is lower, resulting in weaker signal intensities.

The fact that the plasma under Martian pressure is brighter than at higher or lower pressures is explained as the result of a reduced cooling rate compared to the ambient environment [7,30,32,33–35]. Moreover, the CO₂ which comprises 96% of the Mars atmosphere

Table 2

Intensities of emission lines in the 390–405 nm range in Mars and Earth atmospheres, with the error returned by the fit.

	Wavelength (nm)	Intensities (arbitrary units)	
		Mars atm.	Earth atm.
Ca II	393.477	1018 ± 34	578 ± 42
Ca II	396.959	1027 ± 35	709 ± 47
Al I	394.512	373 ± 42	95.1 ± 1.5
Al I	396.264	748 ± 43	232 ± 63

has a lower conductivity than air, which also lowers the cooling rate, such that the plasma lifetime is extended. Therefore, the Martian conditions are optimal for ablation and ionization. As ChemCam by default uses long exposure times of several ms due to the fact that its CCDs are not gated, it takes full advantage of the extended lifetimes of plasmas under Mars conditions.

Table 2 shows the intensities of the Al and Ca lines from the basalt, under ambient and Martian conditions. Intensities at ambient conditions are lower than at Martian pressure, with a loss of 25% to 70% of the signal. These results are consistent with the literature cited above. Fig. 2 shows that the best signal-to-noise ratio (SNR) is obtained under Martian conditions, as presented in [30] and consistent with results given in [42]. The data in Fig. 2 were taken on pure targets. For each spectrum, the noise was estimated by computing the standard deviation of that spectrum for a range of wavelengths without any detectable line (these regions were: 420–425 nm for the Al lines; 410–420 nm for the Ca line; 460–470 nm for the Fe line; 384–388 nm for the Ti line; and 320–330 nm for Si the line).

Fig. 3 reveals the combined effects of the surrounding gas composition and pressure on the Mg line at 518.5 nm. Note that this line has quite a high final energy level (transition from 5.1 to 2.7 eV). Experiments were done using a picrite target, which is a homogeneous synthetic basalt glass calibration target [15]. Several gases were tested: Earth-like atmosphere, nitrogen and Mars-like atmosphere, with pressures ranging from 5×10^{-3} mbar to 1 bar. The intensity of the magnesium line increases with pressure until about 50 mbar, and then the intensity decreases at higher pressure. This trend is observed independently of the gas composition. The behaviour displayed with this Mg line is typical of emission lines having the same range of energy over this pressure range.

These intensity variations as a function of pressure confirm the fact that the Martian conditions are optimal with effectively greater line intensities than under vacuum or ambient conditions. These observations reveal the combined effects of various parameters (plasma shielding, conductivity, and electron density) that occur in the plasma when

Table 1

Widths of emission lines in the 390–405 nm range under various conditions, with the error returned by the fit.

Line	Transition energy levels			Full width half maximum (FWHM; nm)			
	Wavelength (nm)	Upper (eV)	Lower (eV)	Pure element targets	Basalt target		
				Mars atm.	Earth atm.	Mars atm.	Earth atm.
Ca II	393.477	3.151	0.000	0.108 ±.011	0.944 ±.077	0.107 ±.002	0.235 ±.001
Ca II	396.959	3.123	0.000	0.173 ±.009	0.669 ±.053	0.097 ±.004	0.188 ±.002
Al I	394.512	3.143	0.000	0.068 ±.004	0.184 ±.004	0.090 ±.005	0.164 ±.003
Al I	396.264	3.143	0.000	0.078 ±.003	0.242 ±.003	0.090 ±.002	0.156 ±.006
Fe I	404.696	4.549	1.484	0.117 ±.012	0.133 ±.019	0.112 ±.016	0.138 ±.028

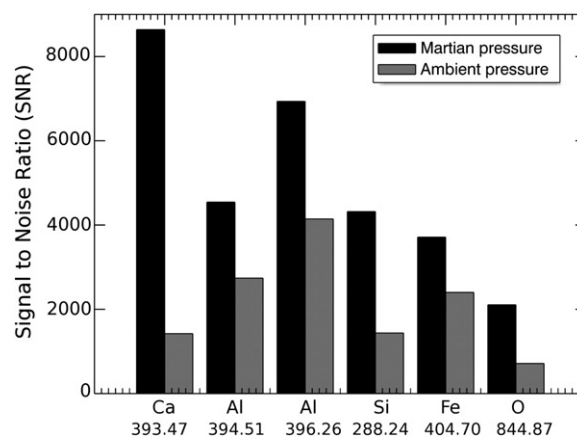


Fig. 2. SNR obtained for selected lines in the Martian environment and at ambient pressure. Here the elements are arranged by increasing energy of the lower level of transition. Below each element label is the wavelength in nm of the lines.

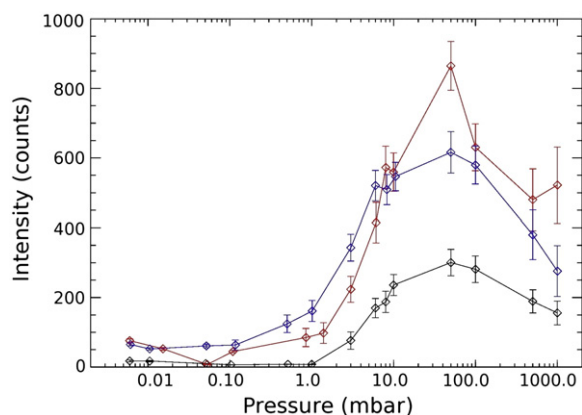


Fig. 3. Intensity obtained for the Mg line at 518.5 nm versus pressure for several atmosphere compositions: air (black), Mars (blue), nitrogen (red). Error bars are given by the fit of the line.

increasing the pressure. The increase of the plasma density implies an increase in the intensity: because of the greater number of collisions in the plasma, the number of excited atoms becomes greater and consequently more light is emitted by atoms returning to their initial state. That effect must be dominant at lower pressures, as is shown in Fig. 3. As is well described in [7], the observed decrease of lines intensity above 100 mbar is attributed to an increase in plasma shielding with increasing pressure. This shielding absorbs part of the laser energy before it reaches the target, leading to a less efficient ablation and therefore weaker line intensities. This plasma shielding is also dependent on the laser fluence, power density and pulse duration [43–45].

Fig. 3 also reveals the importance of the surrounding gas composition on the intensity of the lines. Up to few mbar, the Mg line intensity is always higher in the Martian composition atmosphere. Indeed, the plasma life must be longer under Martian conditions, because the lower conductivity of CO₂, compared to N₂ and air (0.0166, 0.0259 and 0.0262 W m⁻¹ K⁻¹ at 20 °C, respectively), implies a longer time to cool the plasma. Around 7 mbar, i.e. at typical Martian pressures, other mechanisms seem to become dominant. At higher pressures, the Mg line is more intense when the target is in a nitrogen atmosphere. This may be explained by reduced shielding effects. In fact, nitrogen has the highest energy of ionisation [21] and therefore it is more difficult to ionize this gas. A similar behaviour has been observed with the calcium line at 616 nm (which has nearly the same energy levels).

Our experiments used 6 mbar as the Martian pressure. If we consider the pressure variations during one year at the Martian surface, for example at Gale crater, which is chosen as the MSL landing site, the pressure can vary from 5.3 mbar to 6.3 mbar. Looking at Fig. 3, only one mbar in pressure variation should have no effect on the signal acquired, which is also supported by [34] and [7].

4. Martian database

The purpose of this section is to describe the different steps and hypotheses that lead to the Martian LIBS line database.

4.1. Data processing

For each target there are five 2048-channel spectra (each are averages of multiple laser shots) times three spectral ranges and one dark spectrum over the same ranges. The dark spectrum is first subtracted. The following processes are implemented in the order given.

4.1.1. Denoising

The presence and the amplitude of noise depend on the experimental conditions. Such noise is approximated as a “white Gaussian

noise”, which is a random signal with a Gaussian amplitude distribution. A series of cubic-spline undecimated wavelet functions are computed for all possible 2^k scales. Then at each scale, the noise standard deviation is iteratively computed, assuming a white Gaussian noise. Only the wavelet coefficients with values greater than a defined threshold, typically 3 times the noise standard deviation, are returned. Finally, the denoised spectrum is obtained by summing all modified wavelet scales [46]. When the white noise is removed, it was rarely more than half a dozen counts per channel.

4.1.2. Continuum removal

For LIBS plasmas, background continuum is due to Bremsstrahlung emission and ion/electron recombination processes [47]. As such, the background continuum contains little or no spectral information, in contrast to emission lines; it is removed from each spectrum applying the following procedure. Similar to the previous step, we decompose the spectrum into a set of undecimated wavelet scales. In this space, we iteratively find the local minima or convex hulls. The search for these minima starts from the larger scales to the smallest. It is stopped at a scale which is fixed by the user. At the end, a spline function is interpolated through the different minima.

4.1.3. Peak fitting

The characterization of each LIBS peak is the final step of our processing. It returns the line intensity in DN, the position, and the FWHM in decimal fraction of a channel or nanometers. Spectral intensities greater than three times the noise level are fitted simultaneously by a series of Lorentzian functions [10]. The Lorentz shape is indeed predicted by LIBS physics [30]. However, when convolved by the response function of the instrument, namely a Gaussian, it yields a Voigt function, which is in reality a convolution of the two. As was shown in 3.2, the line widths under Martians conditions are narrow, implying the Stark widths are comparable to or narrower than the instrument resolution. The Voigt function might be preferred in order to fit both simultaneously. However, both Voigt and Lorentz fits return the same peak position, while the Voigt requires one additional parameter. For simplicity, the lines were fitted by a Lorentzian function in this study. Our fitting algorithm uses the Levenberg–Marquardt technique [48] to solve the least-squares problem, which optimizes the adjustment of Lorentz parameters to the data points. A few limits are set to constrain the fitting routine: the peak position must be within ± 0.1 nm of the measured maximum intensity and the FWHM must be at least 0.06 nm.

4.2. Peak identification

Once the spectrometers are calibrated for wavelength and the LIBS peaks are fitted, each line is manually identified with respect to the NIST vacuum database. The approach described by [30] was applied. Around each peak, within ± 1.2 times the resolution of the spectrometers, the NIST database is searched for likely elements and lines. To isolate the correct element and line: 1) when using pure targets, there is no ambiguity on the element, but it can still be difficult to determine between lines that are very close together. The choice of the appropriate one is made by comparison of their ionization levels (prefer low levels: neutral or singly ionized), their relative intensities given by NIST (prefer highest values), and also their energy level (prefer low values). 2) Using complex targets, several lines from the same or different elements are possible. The same methodology applies: ionization level, relative intensity and energy level are observed. If several lines from different elements are still candidates, the composition of the target helps. If ambiguity remains, several candidates are kept in our database.

As an example, pure forsteritic olivine (Mg₂SiO₄) displays a peak at 285.26 nm. From the NIST database, no Si or O lines are candidates but there are two Mg lines at 285.25 nm and 285.29 nm that are not

resolved by the UV spectrometer. These two lines are neutral, but the one at 285.29 nm is listed with a higher relative intensity (50 vs. 16) in the NIST database and is produced with lower energy levels (transition from 4 eV to 0 eV). This one is therefore kept in our database.

However, when analyzing a natural olivine ((Mg,Fe)₂SiO₄) several lines are candidates around 285.26 nm: the two Mg lines we mentioned earlier and also four Fe lines (285.23, 285.26, 285.28, and 285.30 nm). The one at 285.26 has the highest relative intensity (15,100 vs. ~100) and lower energy levels than others (transitions from ~5 eV to 1 eV vs. ~7 eV to ~1.5 eV). This one is therefore preferred for Fe. Since the sample contains significant amounts of both Mg and Fe, it is not possible to differentiate between Mg and Fe lines. A pure Fe target was then checked to determine if it still has an emission line at this position, which it did, with the result that both Mg and Fe lines have to be kept in our database. Ideally, a much higher resolution spectrometer could be used with the same environmental conditions and the same sample to distinguish between line pairs that were undetermined in our database.

As known in LIBS physics, Fe, Ti, and Mn have many lines. On the other extreme, elements of astrobiological interest (C, H, N, O, P, S) have only a few lines, and often more singly ionized than neutral ones. Carbon lines were studied using a graphite target. Twenty-three lines were identified between 240 nm and 730 nm, with only two of them being neutral. The three most intense observed lines are singly ionized and are located at 426.84 nm, 657.98 nm, and 723.84 nm, and do not suffer interference from other elemental lines. The difficulty is to distinguish between emission lines from the CO₂ rich atmosphere, and contributions from C in the target. This is the topic of on going studies in the community [49].

Only one hydrogen line is observed, appearing on several targets at 656.46 nm. This line can suffer from interference from several other lines, including an O line at 656.22 nm and an Ar line at 656.6 nm. Fifteen nitrogen lines were identified. All of them are located in the VNIR range. The two most intense ones are seen at 500.66 nm and 568.11 nm and are singly ionized. The first one suffers interference from the Pb line located at 500.68 nm. The oxygen lines are always present because of O in the atmosphere. They are located in the VNIR range between 600 and 850 nm. The most intense lines correspond to the triplet at 777.41 nm, 777.63 nm, and 777.75 nm, as well as a line at 844.86 nm. No single target was used to study the phosphorous lines. These were observed using the standard deviation spectrum of calibration data acquired at LANL (see below for more explanation about this spectrum). Only four lines were identified as P, located between 530 nm and 610 nm. The most intense is the one at 537.97 nm. From the NIST database, the most intense one is located at 253.63 nm, but is not observed with our experiment. Sulfur lines were identified using a sphalerite target (ZnS). Twenty-seven lines were observed and only one is neutral; the others are singly ionized. The most intense are located at 402.98 nm and 468.27 nm. A Ti line at 402.94 nm and a Zn line located at 468.15 nm interfere with these S lines. See [14,9] for more information about the sulfur detection by LIBS in a Mars-like atmosphere.

Some other trace elements are important to constrain geological processes. However, these lines are sometimes difficult to identify. Chromium is known to be present in some igneous minerals (like pyroxenes), but also to be mobilized into clays. Only two lines are identified, using the picrite calibration target [15]. These two lines are neutral and located in the VIS range, at 425.55 nm and 427.6 nm. The last one can be interfered by a copper line at 427.63 nm (the eleventh brightest of 66 copper lines) and/or an iron line at 427.29 nm. Some elements like the lithium or arsenic can be used as indicator for aqueous alteration. Lithium can be observed in some igneous rocks. Five neutral lines are identified. The most important ones are located in the VNIR range at 610.52 nm and 670.97 nm. The first one has interference from a Ca line at 610.44 nm which is a bright Ca line in this region. Concerning As, this element was identified in

melanterite (MHC2319) containing only 964.8 ppm of As. The identified As line is located at 450.89 nm, which is nearly coincident with a weak Cu line at 450.72 nm. Strontium is an indicator for igneous rocks. Twenty lines are identified, in the VIS and VNIR domains. They are principally neutral. The three most intense lines are located in the VIS, at 460.87 nm, 421.67 nm, and 407.88 nm. The last one can suffer from a weak C line interference at 407.70 nm. Barium is principally found in sulphates. Three lines are observed in the VIS and VNIR ranges. The most intense is at 455.53 nm and is singly ionized. This line can have interference from a Ti line located at 455.67 nm, though this Ti line is not significant. The Martian soil seems to be rich in Zn [50,51]. Eight Zn lines are identified using a sphalerite target. They are principally neutral. The most important one is located in the UV, at 330.35 nm. Finally, chlorine is interesting because it can be an indicator of volcanic degassing [52] and it can help to constrain the origin of alteration, but also because some perchlorates and chlorides were found in the Martian soil at the Phoenix landing site [53]. Twenty-five lines are identified, principally in the VNIR range. The most intense Cl line observed is at 771.97 nm and is neutral.

5. Discussion

Our database concerns 32 elements of interest for Martian geochemistry: 1336 lines are identified unambiguously. The observed emission lines are compiled with their position, their ionisation level, and their relative intensity from NIST, but also their observed intensity with our setup, the spectral range (UV, VIS or VNIR), and the target name where this line was observed. The complete list can be found as an electronic document attached to this manuscript. Table 3 summarizes the number of observed lines per element, and the most intense lines per spectral range for each of them. More neutral lines are observed than singly or doubly ionized states. On average, the ratio of neutral-to-singly ionized lines is 1.9 for the NIST database and 1.6 for this one. However, some elements still have more singly ionized lines than neutral states. Very few double ionization states are observed.

The Martian data set reported here is a subset of the whole NIST database, which accounts for 17,553 lines (all ionization stages) for the same wavelength range and elements, for which a third of the lines are attributed to Fe. As mentioned in the introduction, lines in the Martian database do not necessarily correspond to those with the highest “relative intensity” indices of the NIST database. As an illustration, the NIST relative intensity for iron is plotted as a function of wavelength in Fig. 4, successively for three levels of ionization. Iron has 4988/382/138 lines for neutral/singly/doubly ionized states. Lines which have been identified in the Martian database are overplotted in red. We observe no correlation between the Martian selection and NIST relative intensity values.

To emphasize the value of the Martian database, the peak identification scheme is applied to a common spectrum, using alternatively the Martian and NIST databases. During ChemCam calibration tests in the spring of 2010 using the LANL Thermal Vacuum Chamber (TVAC), the flight instrument was held at −45 °C and the laser warmed to −10 °C, where its energy output is optimum [27] as planned on Mars. Twenty eight targets were placed at 1.56 m from the instrument, in a Martian chamber similar to the one described earlier. See [54] for details on this ChemCam calibration suite. A standard deviation spectrum was created from all data acquired during this test using data from all 28 samples except graphite and titanium. Therefore, this spectrum contains most of LIBS lines relevant to Mars igneous and sedimentary rocks, astrobiological targets being beyond the scope of the present study.

A list of 247 peaks $\geq 3\sigma$ above the background was compiled and the peaks were fitted simultaneously. With one or the other database, twenty-one elements were identified: H, Li, C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, and Ba. At the resolution of the

Table 3

Number of LIBS lines in the Martian database. First three columns are a different oxidation state. Brighter lines are presented for each spectral range. The brightest line per element is presented in bold.

	I	II	III	λ (nm) for brightest lines		
				UV (239.15 nm–339.66 nm)	VIS (383.82 nm–471.44 nm)	VNIR (490.61 nm–928.02 nm)
H	2	–	–	–	–	656.46
Li	5	–	–	–	460.42	670.97 , 610.52, 812.88
Be	–	1	–	313.19	–	–
B	–	1	–	–	412.31	–
C	4	15	8	247.93, 283.75	426.82	657.99 , 589.14
N	4	11	–	–	–	500.65
O	7	1	–	–	–	777.41 , 777.63 , 844.86
F	11	3	1	–	393.53	601.75 , 603.97, 604.92
Na	4	4	–	312.53	–	589.16 , 589.76 , 819.71, 818.55
Mg	21	8	–	279.63 , 280.35, 279.88, 285.29	448.24	518.51, 517.41
Al	9	20	1	309.36, 308.31	396.21 , 394.56	704.4, 705.85
Si	16	16	1	288.24	412.92, 413.42, 390.66	634.88, 637.31
P	–	4	–	–	–	537.97 , 550.87, 558.48
S	1	26	–	330.33	402.99, 468.26	639.91, 639.97
Cl	10	13	2	310.53	426.57	771.97 , 521.94, 507.97, 837.82
K	11	9	–	–	418.74	766.70 , 770.11
Ar	3	1	–	–	–	750.59 , 795.04
Ca	36	10	3	318.02, 315.98	393.48 , 396.96, 422.79	616.3, 559.60
Ti	164	104	–	308.89, 307.3, 309.03, 307.95, 335.04	430.71, 439.51, 455.01	626.28, 503.73, 522.57
V	52	19	–	306.73 , 307.62	455.09, 439.65	626.03, 500.37
Cr	2	–	–	–	427.60 , 425.55	–
Mn	137	56	3	295.01 , 294.01, 289.04	446.32, 423.63	601.51, 537.91
Fe	242	64	11	275.01 , 275.65	438.48, 427.23, 432.7, 404.69	516.89, 521.77, 522.86
Ni	45	8	–	310.28 , 301.29	440.28 510.14	–
Cu	25	33	8	324.85, 327.49	406.38	521.97 , 515.47
Zn	6	2	–	330.35 , 334.59, 328.32	468.15	780.15, 761.5, 776.0
As	–	1	–	–	450.89	–
Rb	3	–	–	–	–	794.98 , 780.24
Sr	16	4	–	–	407.88 , 421.67, 460.86	525.84, 689.45, 644.85, 515.75
Cs	–	1	–	–	460.51	–
Ba	1	2	–	–	455.53	–
Pb	15	6	3	280.28	405.89 , 424.61, 438.77	666.20

spectrometers 1809 lines have been suggested by NIST database and 543 by the Martian database. There is no peak without a match in one or the other database. Fig. 5 is a 10 nm region in the UV range of the standard deviation spectrum. There are 21 peaks that have been identified above the background and fitted simultaneously. The individual fits are shown. For each peak the NIST database proposes several possibilities, often for the same elements within the resolution of the spectrometers. For each peak, the solution for the Martian database is shown in red. This region is rich in Ti, Fe, Mn, and V peaks, and also contains one or more peaks of Mg, Ni, Cu, Al, and Na. Although NIST proposes elements such as Cr, Ar, Li, S, Be, Si, Zn, Rb, and O, according to the Martian database, these are not observed with ChemCam in this spectral region. The Al lines seen at 308.31 nm and 309.36 nm are major Al peaks in this spectral range, more intense than the other peaks that interfere with them. Effectively, the Al peak located at 308.31 nm has an interfering Mn peak at 308.29 nm. This Mn peak is weakly observed with ChemCam: this is

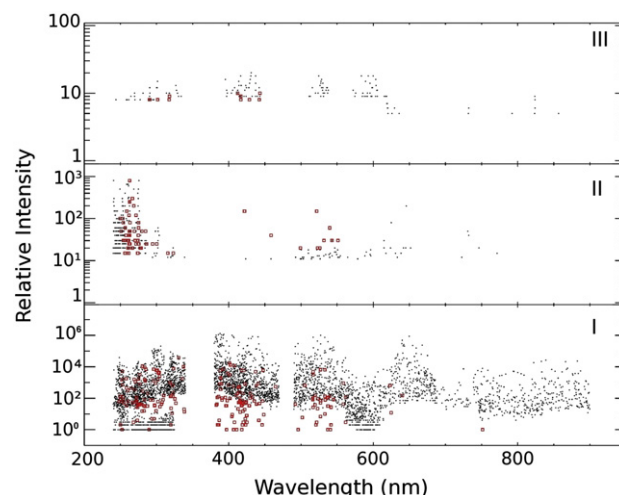


Fig. 4. Iron LIBS lines from the NIST database (black dots) for the lowest three ionization levels. Those lines which are part of the Martian database are in red.

the 191st most intense Mn peak, considering there are 196 Mn peaks in the Martian database. The Al peak located at 309.36 nm overlaps with a Mg peak at 309.39 nm and a V peak at 309.40 nm. This Mg peak is the 21st peak out for 29 Mg peaks in intensity. Therefore, if other weak Mg peaks (at 293 nm for example) are not clearly observed, there is much more probability that Al is observed, likely with little or no interference from Mg at 309.40 nm. Moreover, the V peak is relatively bright for ChemCam (10th peak in intensity out of V 71 peaks), but this element is rarely observed in rocks. Finally, to resolve ambiguities, a correlation method is used to discriminate the several peaks (see below).

To follow on the comparison of NIST and Martian databases, Fig. 6 is a histogram of the number of identifications per peak. The NIST database includes a number of lines per peak, up to ten and above. The Martian database shows fewer possibilities: For more than 40% of the peaks, only one solution is proposed, and for another 25% two solutions are possible.

To discriminate between different solutions for a single peak, correlations across the spectrum are required. To that end, the Martian database was used to build synthetic LIBS spectra for each element. As stated in the Introduction and demonstrated in Fig. 4 for Fe, relative intensities from NIST can hardly be used to identify lines. However, for the Martian database all data were acquired with similar setups

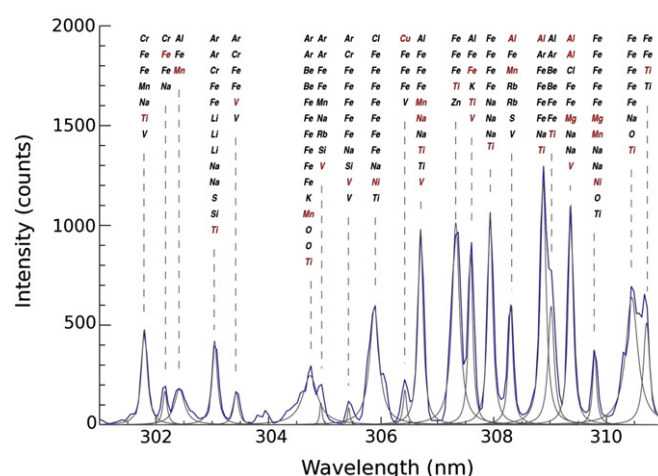


Fig. 5. Standard deviation spectrum for a 10 nm wavelength range (blue continuous line). Twenty one peaks have been detected. For each, the fit by a Lorentzian is shown in gray and the series of elements that have been detected in NIST database are given. Those lines that are also in the Martian database are in red.

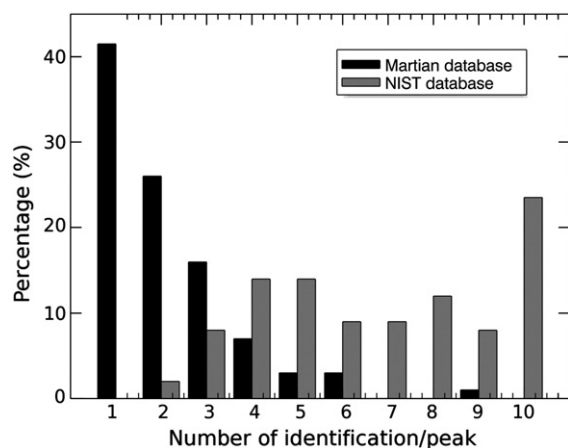


Fig. 6. Statistics of the number of identifications per peak using the NIST database (in grey) and the Martian database (in black). The NIST database includes a number of lines per peak more important than the Martian database. When the number of identifications is greater than 10, it is displayed as 10.

(either at IRAP or with the flight model) and under the same observational conditions (distance, gas composition and pressure). In general LIBS lines for a given element were obtained from a single target. Where it was obtained from several targets, normalization was applied to match lines that are common to distinct targets. In both cases, relative intensities among the different lines of an element are meaningful. As a result, synthetic spectra, normalized to one for the brightest peak, can be built for each element. Fig. 7 shows synthetic spectra for Al, Mn and Ni. They were generally produced from a single target, and lines were easily added from other targets. The Flight Model and the Engineering and Qualification Model Mast Unit are also very similar concerning their response function. They are radiometrically calibrated; therefore it is possible to switch between these two models in order to recreate synthetic spectra with the response function of ChemCam on Mars. Such spectra help to predict which lines should be most intense and should give a reasonable estimate of relative intensities. When it is difficult to distinguish between two elements or lines for a given peak, cross-correlations are calculated between synthetic spectra of those two elements and the rest of the spectrum: if the difference is largely in favor of one of the elements (by a factor >3 on the correlation), the other can be rejected. The correlation method helps for making decision with

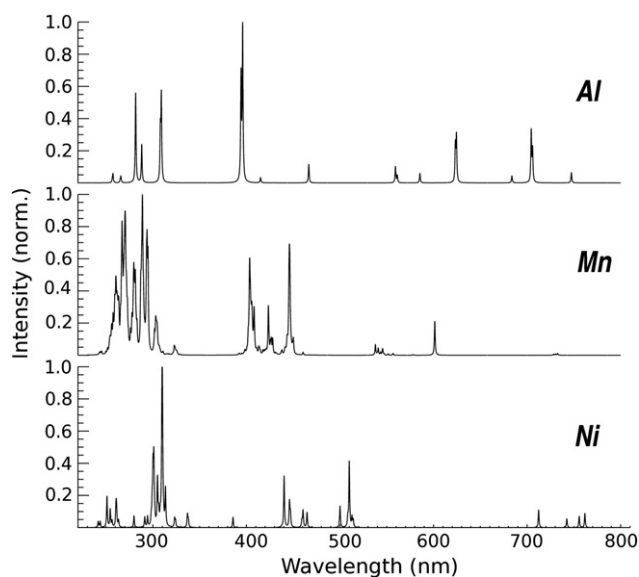


Fig. 7. Synthetic spectra for Al, Mn, and Ni, from the Martian database.

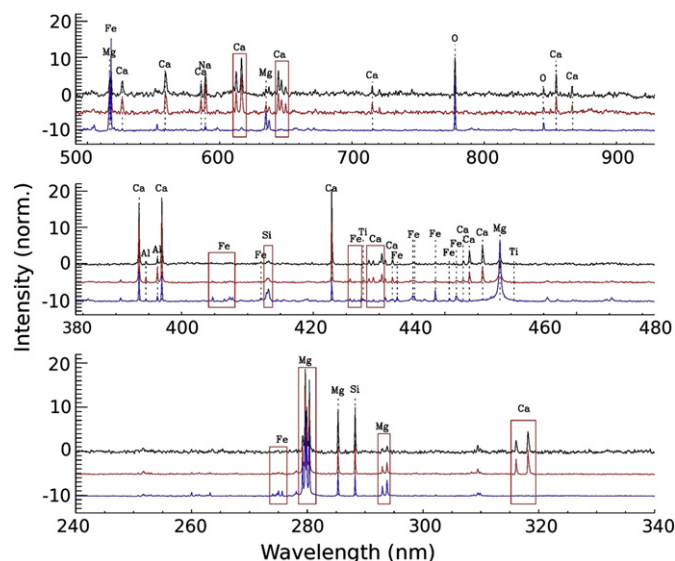


Fig. 8. Spectra of three pyroxenes: enstatite (blue — lower), diopside (red — middle), augite (black — upper). Each spectrum is normalized to its standard deviation. Enstatite and Diopside spectra are offset for clarity.

regards to line identification. However, users should be aware that matrix effects in LIBS can significantly modify relative line intensities [30,55]. Another technique to perform automatic identification is presented by [12], where the authors allocate a weight to each observed line. For that, they take into account the importance of the line (which is its intensity divided by the total intensity of the spectrum), and its selectivity (if there are many lines in this range). Then, a “match filter” algorithm is performed to check for element occurrence in the sample. It may be relevant in future works to use this technique for automatic determination of the qualitative composition of a studied sample, before to use statistical tool as the Partial Least Square method.

The Martian database is the first step for LIBS data processing on Mars. We use peak positions to identify lines, and peak intensity (with care) to distinguish between ambiguous detections. To assess the usefulness of the Martian database, we have performed automatic peak identification on three pyroxenes. Pyroxenes are major mineral constituents in basalts on Earth and Mars. Their formula is $[(X,Y)(Si,Al)_2O_6]$, where X is a large cation and Y is a smaller one. We focused on ferromagnesian and calcium-rich pyroxenes, such as enstatite ($Mg_2Si_2O_6$) for the Mg end-member, diopside ($MgCaSi_2O_6$) for the Mg + Ca end-member, and augite ($(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$) which is located between the Mg + Ca and Fe + Ca poles. The corresponding spectra are shown in Fig. 8, after normalization to their standard deviation. The bottom spectrum (enstatite) is rich in Mg and Si, with no Ca and traces of Fe and Al. The middle one (diopside) is also rich in Si, it has less Mg than the bottom one, and a lot of Ca. The top one (augite) has Ca, Al, and Si, even less Mg than the previous ones and, almost no Fe. These observations are in agreement with the definitions of these minerals. However, this qualitative comparison allows us to conclude that the enstatite sample is not the pure Mg end-member, but rather a solid solution between the enstatite and the ferrosilite (Fe end-member), as the Fe lines are well identified. The augite sample is clearly more Mg-rich than Fe-rich, which implies that this augite is closer to the Mg-pole than the Fe one.

6. Conclusion

Line identification is a key aspect of LIBS data processing which requires a reference database of atomic emission lines. The purpose of this study was to reduce the size of the reference library, namely NIST, to a library dedicated to the analysis of geological targets on

Mars, under circumstances similar to the ChemCam experiment on MSL.

ChemCam will be the first LIBS experiment on another planet and is a unique instrument, with technical details that are driven by the mission constraints. Both the Martian environment and the instrument idiosyncrasies modify the characteristics of the LIBS lines that can be detected. The atmospheric pressure at Mars yields a stronger LIBS signal, while the gas composition induces interferences with the carbon and oxygen lines. For all these reasons, we carefully constructed a database of reference LIBS lines dedicated to the study of Mars with ChemCam. Moreover, the existing and well-documented NIST database is too extensive for a rapid data analysis imposed by the necessity to make operational decisions every day during the exploration of the landing site. Therefore, our database construction has focused on the most relevant chemical species for Mars rocks and soils. We used pertinent calibration data and experimental setups to mimic the expected Martian measurements, along with a large number of certified targets.

In the course of this work we identified more than 1300 LIBS lines for 32 elements on interest. A summary list is shown in Table 3 and the full database is available online. Finally, we checked that the resulting lookup table could be used by automatic procedures to extract useful geologic information from the measurements

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at doi:10.1016/j.sab.2011.10.004.

References

- [1] R. Wiens, S. Maurice, The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory Rover curiosity: remote sensing by laser-induced plasmas, *Geochem. News* 145 (2011) <http://www.geochemsoc.org/publications/geochemicalnews/gnl45jun11/chemcaminstrumentsuite.html> Special issue: Curiosity on Mars: Geochemical Instrumentation and Context Observations.
- [2] R.E. Russo, Laser-ablation, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 14–28.
- [3] R. Multari, L. Foster, D. Cremers, M. Ferris, Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 50 (1996) 1471–1605.
- [4] B. Castle, K. Visser, B. Smith, J. Winefordner, Spatial and temporal dependence of lead emission in laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 921–1079.
- [5] R. Thareja, Investigation of laser ablated metal and polymer plasmas in ambient gas using fast photography, *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 1919–1930.
- [6] R. Al-Wazzan, Spatially and temporally resolved emission intensities and number densities in low temperature laser-induced plasmas in vacuum and in ambient gases, *Appl. Surf. Sci.* 96–98 (1996) 170–174.
- [7] A. Knight, N. Scherbarth, D. Cremers, M. Ferris, Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for application to space exploration, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 331–459.
- [8] Z.A. Arp, D. Cremers, R. Harris, D. Oswald, G. Parker, D. Wayne, Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a Venus mission, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 987–999.
- [9] B. Sallé, J.-L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D.A. Cremers, R.C. Wiens, Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1413–1422.
- [10] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, LIBS application for analysis of Martian crust analogues: search for the optimal experimental parameters in air and CO₂ atmosphere, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 143–152.
- [11] B. Sallé, D. Cremers, S. Maurice, R. Wiens, P. Fichet, Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 805–815.
- [12] G. Amato, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, F. Sorrentino, E. Tognoni, Progress towards an unassisted element identification from Laser Induced Breakdown Spectra with automatic ranking techniques inspired by text retrieval, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 664–670.
- [13] Y. Cho, S. Sugita, K. Ishibashi, S. Ohno, S. Ka-mata, K. Kurosawa, Y. Sekine, T. Arai, M. Kobayashi, H. Senshu, K. Wada, N. Namiki, T. Matsui, Effect of laser energy on LIBS spectra, *Lunar Planet. Sci. Conf.*, vol. XXXI, The Lunar and Planetary Institute, Houston TX, 2010, abstr. 2158.
- [14] N. Lanza, R. Wiens, S. Clegg, A. Ollila, S. Humphries, H. Newsom, J. Barefield, Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on Mars, *Appl. Opt.* 49 (2011) 211–217.
- [15] D. Dyar, J. Tucker, S. Humphries, S. Clegg, M. Samuel, R. Wiens, M. Lane, Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulphur in geological samples, *Spectrochim. Acta Part B* 66 (2011) 39–56.
- [16] C. Fabre, S. Maurice, A. Cousin, R. Wiens, O. Forni, V. Sautter, D. Guillaume, On-board calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument, *Spectrochim. Acta Part B* 66 (2011) 80–89.
- [17] S. Clegg, E. Sklute, D. Dyar, J. Barefield, R. Wiens, Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 79–88.
- [18] D. Death, A. Cunningham, L. Pollard, Multi-element and mineralogical analysis of mineral ores using laser induced breakdown spectroscopy and chemometric analysis, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 1048–1058.
- [19] J. Gottfried, R. Harmon, F. De Lucia Jr, A. Miziolek, Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 1009–1019.
- [20] J. Lasue, R. Wiens, S. TF, O. Forni, S. Clegg, S. Maurice, Non-linear projection techniques for LIBS analysis: application to ChemCam data, *Anal. Bioanal. Chem.* (2011) 1–14.
- [21] Y. Ralchenko, A. Kramida, J. Reader, NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), <http://physics.nist.gov/asd32011>.
- [22] S. Rock, A. Marcano, C. Sabanayagam, N. Melikechi, all the Oscar team (Optical Science Center for Applied Research), <http://www.creosadesu.edu/LIBS.html2011>.
- [23] R. Rieder, T. Economou, H. Wanke, A. Turkevich, J. Crisp, J. Bruckner, G. Dreibus, H. McSween, The chemical composition of Martian soil and rocks returned by the mobile alpha proton x-ray spectrometer: preliminary results from the x-ray mode, *Science* 278 (1997) 1771–1774.
- [24] H. McSween, Leonard Medal Address: The rocks of Mars, from far and near, *Meteorit. Planet. Sci.* 37 (2002) 7–25.
- [25] J. Bandfield, et al., Global mineral distributions on Mars, *J. Geophys. Res.* 107 (2002) 5042.
- [26] R. Wiens, R. Arvidson, J. Blacic, S. Chevreil, R. Brennetot, S. Maurice, H. Newsom, Critical issues in Martian geochemistry involving minor and trace elements, and the applicability of Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Lunar Planet. Sci. Conf.*, vol. XXXIII, The Lunar and Planetary Institute, Houston TX, 2002, abstr. 1348.
- [27] S. Maurice, R. Wiens, G. Manhès, D. Cremers, B. Barraclough, J. Bernardin, M. Bouyé, A. Cros, B. Dubois, E. Durand, S. Hahn, D. Kouach, J.-L. Lacour, D. Landis, T. Moore, L. Parès, J. Platzer, M. Saccoccio, B. Sallé, R. Whitaker, ChemCam instrument for the Mars Science Laboratory (MSL) rover, *Lunar Planet. Sci. Conf.*, vol. XXXVI, The Lunar and Planetary Institute, Houston TX, 2005, abstr. 1580.
- [28] A. Cousin, S. Maurice, Y. Parot, Y. Michel, N. Le Roch, J. Dalmau, L. Parès, R. Perez, A. Cros, R. Wiens, The ChemCam team, ChemCam (MSL) Autofocus Capabilities, *Lunar Planet. Sci. Conf.*, vol. XXXX, The Lunar and Planetary Institute, Houston TX, 2009, abstr. 1684.
- [29] R. Perez, B. Barraclough, S. Bender, A. Cousin, A. Cros, L. DeFlores, N. LeRoch, S. Maurice, A. Paillet, L. Pares, Y. Parot, M. Saccoccio, R.C. Wiens, et al., The ChemCam instrument for the 2011 Mars Science Laboratory mission: system requirements and performance, *IPPW*, 2011, p. 126.
- [30] D. Cremers, L. Radziemski, *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, first ed. John Wiley & Sons Ltd., 2006.
- [31] D. Cremers, L. Radziemski, *Hystory and Fundamentals of LIBS*, in: A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006, pp. 9–16, Chapter 1.
- [32] L. Radziemski, D. Cremers, K. Benelli, C. Khoo, R.D. Harris, Use of the vacuum ultraviolet spectral region for laser-induced breakdown spectroscopy-based Martian geology and exploration, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 237–248.
- [33] A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, first ed., Cambridge University Press, 2006, pp. 14–15.
- [34] Y. Iida, Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples, *Spectrochim. Acta Part B* 45 (1990) 1353–1367.
- [35] S. Yalcin, Y. Tsui, R. Fedosejevs, Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1295–1301.
- [36] B. Salle, D. Cremers, S. Maurice, R. Wiens, Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 479–490.
- [37] I. Schechter, V. Bulatov, Plasma morphology, in: A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006, pp. 50–62, Chapter 2.
- [38] I. Gornushkin, L. King, B. Smith, N. Omenetto, J. Winefordner, Line broadening mechanisms in the low pressure laser induced plasma, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 1207–1217.
- [39] V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 807–820.
- [40] Y. Iida, H. Morikawa, A. Tsuge, Y. Uwamino, T. Ishizuka, Laser induced plasmas observed with an optical imaging spectrometer, *Anal. Sci.* 7 (1991) 61–64.
- [41] C. Aragon, J. Aguilera, Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 893–916.
- [42] B. Salle, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, G. Manhès, Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 301–313.

- [43] J.M. Vadillo, J.M. Fernandez Romero, C. Rodriguez, J.J. Laserna, Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 1009–1015.
- [44] X. Mao, R. Russo, Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles, *Appl. Phys. A* 64 (1997) 1–6.
- [45] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, A. Vertes, Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modelling? *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 1867–1893.
- [46] J.-L. Starck, F. Murtagh, *Astronomical image and data analysis*, astronomy and astrophysics library, Springer, Berlin, 2006.
- [47] G. Bastiaans, R. Mangold, The calculation of electron density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra, *Spectrochim. Acta Part B* 40 (1984) 885–892.
- [48] P. Gill, W. Murray, M. Wright, *Practical Optimization*, Academic Press, London, 1981, pp. 36–137.
- [49] A. Ollila, J.G. Blank, R.C. Wiens, J. Lasue, H.E. Newsom, S.M. Clegg, A. Cousin, S. Maurice, Preliminary results on the capabilities of the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) instrument to detect Carbon on Mars, *Lunar Planet. Sci. Conf.*, vol. XXXXII, The Lunar and Planetary Institute, Houston TX, 2011, abstr. 2395.
- [50] R. Gellert, R. Rieder, R. Anderson, J. Brückner, B. Clarck, G. Dreibus, T. Economou, G. Klingelhöfer, G. Lugmair, D. Ming, S. Squyres, C. D'Uston, H. Wänke, A. Yen, J. Zipfel, Chemistry of rock and soils in Gusev crater from the alpha particle X-ray spectrometer, *Science* 305 (2004) 829–832.
- [51] V. Chevrier, P.E. Mathé, Mineralogy and evolution of the surface of Mars: a review, *Planet. Space Sci.* 55 (2007) 289–314.
- [52] J.M. Keller, W.V. Boynton, S. Karunatillake, V.R. Baker, J.M. Dohm, L.G. Evans, M.J. Finch, B.C. Hahn, D.K. Hamara, D.M. Janes, K.E. Kerry, H.E. Newsom, R.C. Reedy, A.L. Sprague, S.W. Squyres, R.D. Starr, G.J. Taylor, R.M.S. Williams, Equatorial and mid-latitude distribution of chlorine measured by Mars Odyssey GRS, *J. Geophys. Res.* 111 (2006) E03S08.
- [53] M.H. Hecht, S. Kounaves, R.S. West, S. Young, D. Ming, D. Catling, B. Clark, W. Boynton, J. Hoffman, L. DeFlores, K. Gospodinova, J. Kapit, P. Smith, *Science* 325 (2007) 64–67.
- [54] R. Wiens, S. Clegg, S. Bender, N. Lanza, B. Barraclough, R. Perez, O. Forni, S. Maurice, M.D. Dyar, H. Newsom, Progress on calibration of ChemCam LIBS instrument for the Mars Science Laboratory (MSL) rover, *Lunar Planet. Sci. Conf.*, vol. XXXXI, The Lunar and Planetary Institute, Houston TX, 2010, abstr. 2205.
- [55] A. Eppler, D. Cremers, D. Hickmott, M. Ferris, A. Koskelo, Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 50 (1996) 1175–1181.

Ablation LIBS en profondeur

Le profil en profondeur consiste à tirer de nombreuses fois au même endroit, afin d'échantillonner la cible en profondeur. Cette possibilité avec le LIBS est très importante pour ChemCam, car l'analyse d'une roche en surface ne révèle que très rarement sa composition globale ("bulk composition"), à cause des altérations de surface. De plus, une roche hétérogène peut présenter des variations de composition avec la profondeur. Le profil en profondeur permet l'analyse des roches martiennes qui sont exposées depuis des millions d'années, et présentent une couche d'altération importante, ayant une composition différente de celle de la roche (Foley *et al.*, 2003). Il sera donc important d'analyser la composition de cette couche d'altération, mais aussi d'atteindre la couche saine pour analyser la composition globale de la roche, afin de connaître le type de roche, et ensuite déterminer ses conditions de formation.

Les études sur les performances du LIBS concernant le profil en profondeur sont nombreuses (Romero and Laserna, 1997; Borisov *et al.*, 2000; Maravelaki *et al.*, 1997), notamment selon le type de laser utilisé ("nano" ou "femto") (Vadillo and Laserna, 1997; Margetic *et al.*, 2001), la mesure d'épaisseur de la couche de surface sur des tôles d'acier galvanisé ou des tablettes (Balzer *et al.*, 2005, 2006a,b; Mowery *et al.*, 2002). Cependant, aucune étude ne porte sur l'étude de couches d'altération pour des applications géologiques.

Cependant, le fait de réaliser un cratère dans la cible implique un confinement du plasma, et par conséquent ce phénomène peut modifier le signal obtenu. D'après Corsi *et al.* (2005), l'expansion radiale du plasma est impossible lorsqu'il est généré dans un cratère, ce qui implique une expansion plane de celui-ci hors du cratère. Shannon (1998) a montré que plus le diamètre du cratère était petit, plus l'énergie absorbée par le plasma était importante, ce qui peut alors impliquer une diminution du signal. Zeng *et al.* (2004) et Mao *et al.* (2004) ont montré que lors du confinement du plasma dans un cratère, la température du plasma ainsi que la densité du nombre d'électrons augmentent, augmentant alors le phénomène d'écrantage (absorption du laser par le plasma avant d'atteindre la surface de la cible). Ces phénomènes étant d'autant plus intenses que le diamètre du cratère est faible. Cependant il faut un cratère 5 fois plus profond que large pour multiplier par dix la quantité d'énergie laser absorbée par le plasma.

Des méthodes expérimentales ont été développées pour étudier les effets de certains paramètres (pression, gaz environnant, laser,...) sur la qualité du signal ainsi que les per-

formances d'ablation (Anderson *et al.*, 1995; Mateo *et al.*, 2001). Vadillo *et al.* (1998b) et Novotny *et al.* (2007) ont étudié l'effet du gaz et de la pression sur le comportement du plasma dans un cratère. Ils ont montré que le taux d'ablation le plus faible avait lieu à pression atmosphérique. Dans un premier temps, quelque soit la pression et le gaz environnant, l'énergie sur la cible diminue avec la profondeur du cratère puisque la focalisation du laser a été réalisée sur la surface de la cible. De plus, sous environnement atmosphérique, le matériel ablaté se redépote et occulte alors le cratère. Quelque soit le gaz choisi, il est donc préférable de travailler à pression plus faible afin d'éviter le redépôt du matériel ablaté. Ces mêmes auteurs ont montré que le taux d'ablation était plus important sous argon, quelque soit la pression. Novotny *et al.* (2007) ont comparé l'effet de l'hélium, de l'argon et de l'air sur le taux d'ablation d'un acier, et leurs résultats montrent également que sous argon et hélium le taux d'ablation est nettement plus important que sous air.

Les différentes études menées sur le profil en profondeur ont aussi révélé que selon la géométrie du faisceau laser, le volume ablaté était différent. En effet, le faisceau laser classique se présente sous forme d'une gaussienne, d'où une ablation non plane (St-Onge and Sabsabi, 2000). Ces mêmes auteurs expliquent que le taux d'ablation peut varier selon la nature des couches, à cause des effets de matrice. Les études de Asimellis *et al.* (2007) ont également montré que le signal acquis dans un cratère correspondait non seulement au fond du cratère, mais aussi au matériau des murs du cratère, ainsi qu'aux dépôts autour du cratère (même pour des ablations micrométriques). Il est donc relativement difficile d'étudier l'épaisseur de strates par cette technique. Pour remédier à cette "pollution" d'échantillonnage, différentes techniques ont été investiguées, notamment l'utilisation d'un XeCl excimer laser pour générer un faisceau laser avec un profil "plat" (Vadillo *et al.*, 1998a). Cette technique permet alors d'échantillonner une seule profondeur à la fois, et donc de s'affranchir du signal provenant des murs du cratère.

La technique habituelle du LIBS utilise un faisceau laser incident à la surface à analyser. Cette méthode favorise alors l'ablation au centre du cratère, diminuant ainsi la résolution en profondeur. Garcia *et al.* (2000) ont eux étudié l'effet de l'angle d'incidence du laser sur la géométrie du cratère ainsi formé. Ils ont montré qu'il était facile d'obtenir de meilleurs taux d'ablation si le laser ablatant présentait un certain angle d'incidence. Une autre méthode, elle aussi ayant pour but d'améliorer les capacités d'ablation, utilise un laser focalisé en "line-shaped" Mateo *et al.* (2003). Enfin, la technique du LIBS couplée avec un système de "Glow Discharge" (Tereszczuk *et al.*, 2008; Brokaert, 1995; Bengtson, 1996) permet quant à elle de limiter les dépôts de matériel ablaté, en environnement ambiant, ce qui permet alors d'améliorer la résolution en profondeur.

En ce qui concerne l'utilisation de ChemCam, l'analyse LIBS en profondeur permettra d'analyser aussi bien le vernis d'altération que la roche saine. D'après la littérature, les différentes études menées ont montré qu'avec la profondeur différents paramètres affectaient le plasma et par conséquent le signal : la défocalisation du laser, l'écrantage (le plasma absorbe une partie de l'énergie du laser), la pollution du signal par les murs du cratère ainsi que par le matériel ablaté qui se re-dépote en partie au sein du cratère.

Les objectifs de cette étude avec ChemCam sont :

- La vérification des spécificités : le Jet Propulsion Laboratory (JPL) demande à

ce que l'on vérifie une des spécifications de ChemCam, à savoir la réalisation d'un cratère d'1 mm de profondeur sur un basalte placé à 3 m de l'instrument. Différentes techniques ont été expérimentées ;

- L'analyse des variations de composition avec la profondeur sur des cibles géologiques complexes,
- Comprendre comment ces phénomènes observés avec la profondeur peuvent affecter le plasma acquis par ChemCam.

6.1 PROFONDEUR D'ABLATION

Pour cette première approche, les tests ont été réalisés en utilisant la station sol de Toulouse, c'est-à-dire l'EQM. La cible utilisée est un basalte altéré, non homogène. Ce dernier était placé à 3 m de l'instrument, à l'ambiante. L'objectif est de mesurer le taux d'ablation de ChemCam sur ce basalte.

6.1.1 MESURES EXPÉRIMENTALES

La première méthode employée consiste à tirer sur le basalte à différents endroits avec un nombre de tirs variable, afin de connaître la relation entre la profondeur du cratère et le nombre de tirs. Chaque série de tirs a été effectuée à un endroit différent sur la cible. La première série comporte 500 tirs, la deuxième 1000 tirs, et enfin la troisième série comporte 3000 tirs (figure 6.1). Ces tirs ont été réalisés par des séries de 50 tirs à 3 Hz, 100 A. Avec l'EQM, un seul spectre est acquis par série (les 50 tirs sont intégrés).

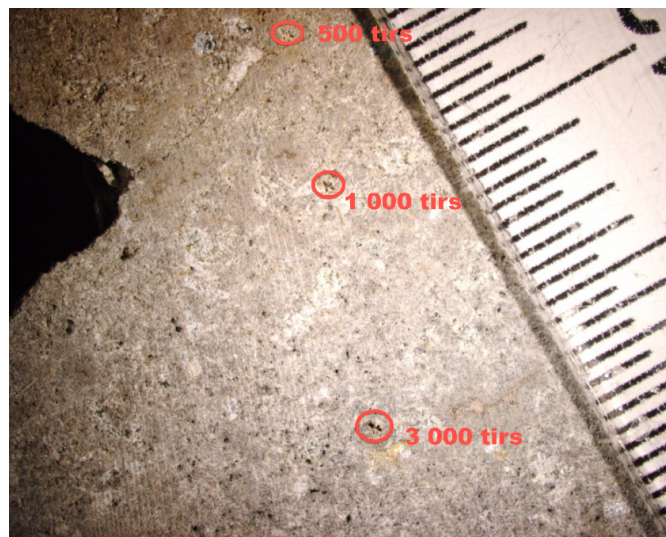


FIGURE 6.1 – Image de la surface du basalte, avec les 3 cratères réalisés.

La seconde technique utilisée consiste à placer, toujours à 3 m de l'instrument et perpendiculairement au faisceau, une lame de 1 mm d'épaisseur de ce même basalte appuyé sur une plaque d'aluminium/silicium. La figure 6.2 présente un schéma de la cible, ainsi que le spectre obtenu dans l'UV pour le basalte et pour la plaque d'Al/Si.

De cette manière, lors des tirs, le spectre acquis en temps réel dans l'UV permet donc de suivre l'évolution de composition, et donc de savoir si la plaque d'Al/Si est atteinte. Effectivement, lors de l'ablation de la plaque de basalte, le spectre acquis doit être similaire au spectre du basalte de la figure 6.2. Une fois le basalte perforé, malgré une contamination éventuelle par les murs du cratère (basaltiques), certaines raies devraient être moins intenses, comme les raies du magnésium (280 nm, 285 nm), et celles du fer (260 nm, 275 nm). D'autres raies cependant devraient être nettement plus intenses : la raie du silicium à 288 nm et celles de l'aluminium (308 nm, 309 nm).

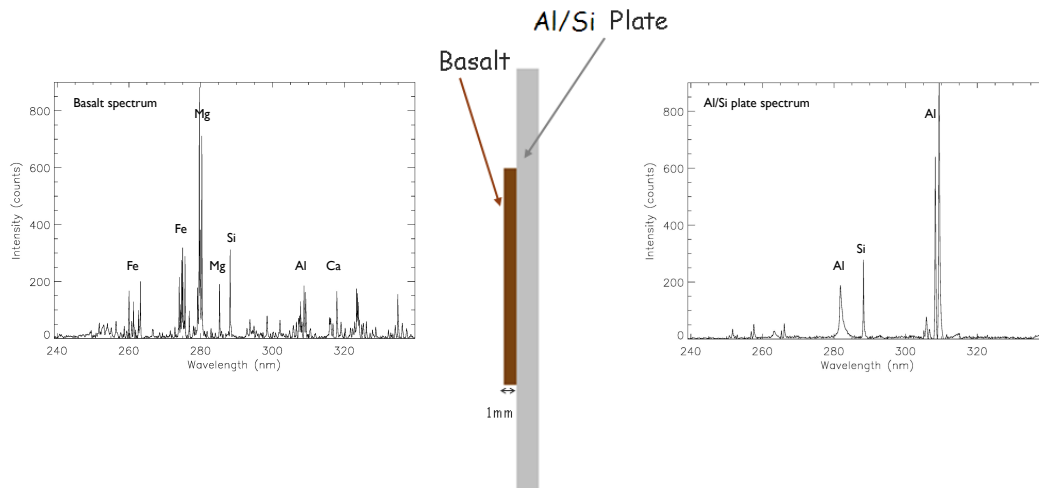


FIGURE 6.2 – Méthode expérimentale mise en place pour ablater une couche de basalte d'1 mm d'épaisseur. Le spectre acquis pour chaque cible est présenté près de la cible concernée.

Le suivi spectral en direct a été réalisé pour chaque série de tirs, avec l'UV. Cependant, tous les spectres n'ont pas été enregistrés. Un spectre de chaque domaine spectral a été enregistré toutes les 20 séries de 50 tirs. Au bout des 4150 tirs, le spectre affiché ne permettait pas réellement de savoir si le basalte avait été transpercé puisque la raie du Mg à 285 nm n'était plus observable, ainsi que celle du Si à 288 nm et celles de l'Al vers 308 nm. Ces dernières faisant preuve que la plaque d'Al/Si était atteinte, le test a donc été interrompu. La figure 6.3 (A) montre le premier spectre brut obtenu lors du premier tir effectué. Il s'agit bien du spectre du basalte. Le spectre brut obtenu lors du 4150^{ème} tir est présenté sur la figure 6.3 (B). Il est difficile d'identifier clairement des raies, mises à part celles vers 280 nm. La figure 6.3 (C) présente le même spectre, après traitement (bruit et continuum enlevés). Là aussi on remarque les raies vers 280 nm (magnésium), éventuellement celle du Si à 288 nm, et un bombement vers 318 nm pouvant correspondre aux raies du Ca (raies observées dans le spectre du basalte). Ce spectre n'est donc pas caractéristique du spectre attendu (celui de la plaque d'Al/Si). Au bout de ces 4150 tirs, le signal acquis était alors trop faible pour suivre un changement de composition (figure 6.3 (B)). La mesure au profilomètre a permis de savoir si le basalte avait été perforé. Une profondeur de 430 microns est mesurée, la plaque d'Al/Si n'est donc pas atteinte.

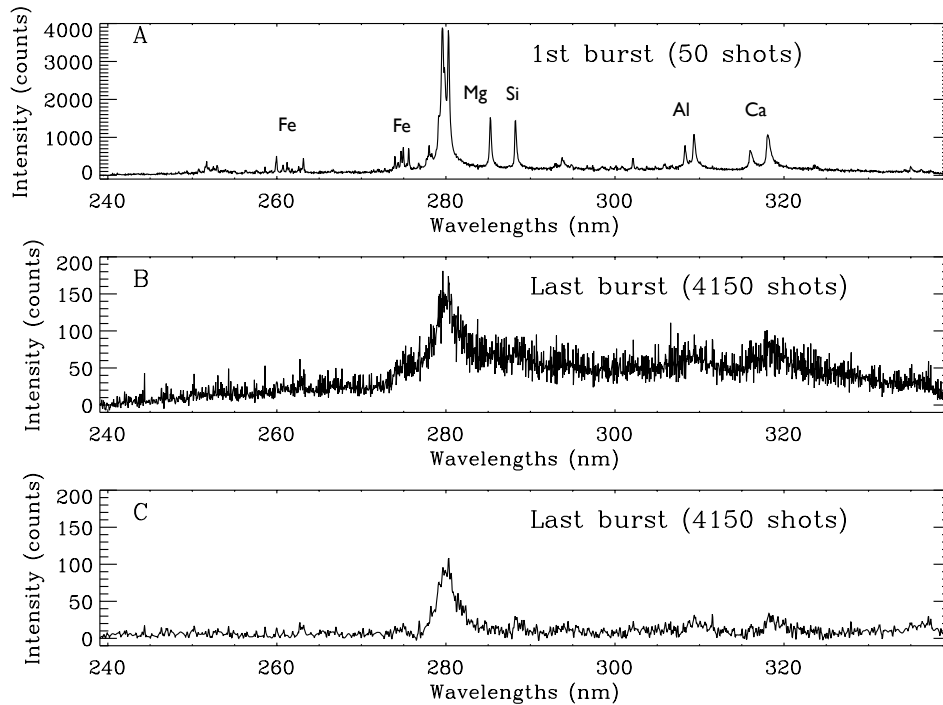


FIGURE 6.3 – Comparaison des spectres du basalte. A : 1er spectre acquis, brut ; B : Dernier spectre acquis, brut ; C : Dernier spectre acquis, après traitement.

6.1.2 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

La réalisation de plusieurs centaines de séries de tirs au même endroit sur un basalte nous a permis d'examiner les impacts créés par ChemCam. La figure 6.4 montre comme exemple le cratère réalisé suite à 3000 tirs à la même place. On peut observer que le cratère n'est pas circulaire, mais se présente sous forme de rosace, avec 3 voire 4 pétales. La taille du cratère atteint un millimètre de long sur environ 300 microns de large. D'après cette géométrie, on en déduit que l'énergie du laser est répartie sur ces 3 impacts, d'où une énergie plus faible.

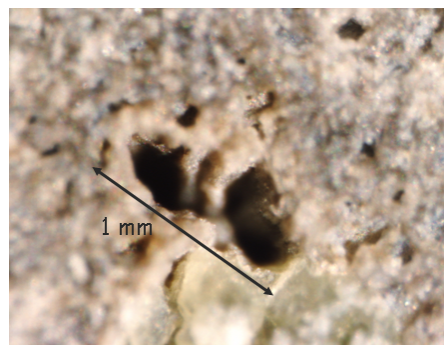


FIGURE 6.4 – Exemple de cratère réalisé sur un basalte avec l'EQM. Celui-ci est réalisé suite à 3000 tirs.

La figure 6.5 présente la relation entre la profondeur du cratère et le nombre de tirs

effectués sur ce basalte. La profondeur des cratères a été mesurée à l'aide d'un profilomètre, par Monsieur Desmarres du CNES. Cette figure montre que plus on tire, plus le cratère est profond. Cependant, nos observations confirment le fait que plus on tire, plus le taux d'ablation diminue. Effectivement, jusqu'à 1000 tirs le taux d'ablation est de 0.28 microns/tir alors qu'à partir de 1000 tirs, le taux d'ablation chute à 0,05 microns/tir. Cette baisse du taux d'ablation est en accord avec la théorie, et peut s'expliquer soit par une défocalisation, soit par un redépôt du matériel ablaté dans le cratère, soit à cause du phénomène de confinement.

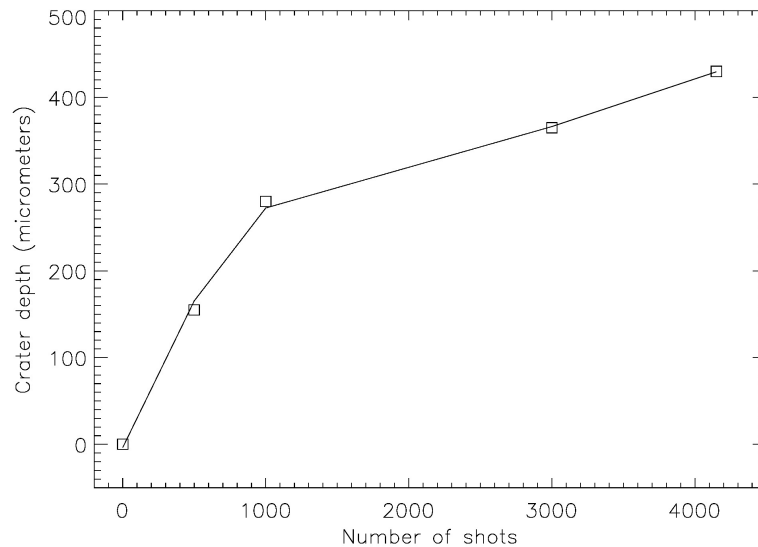


FIGURE 6.5 – Dépendance de la profondeur du cratère selon le nombre de tirs (corrélation d'ordre 3).

Avec ces deux expériences, il n'a pas été possible d'ablater un basalte sur 1 mm. Les analyses ne vont pas au-delà de 430 microns. Cependant, le basalte est un matériau très dur à ablater. De plus, les essais ont été réalisés à l'ambiante, c'est-à-dire avec une énergie laser plus faible que dans les conditions réelles martiennes, pour lesquelles l'instrument a été conçu. Sur Mars, suivant l'épaisseur d'altération et la composition de cette couche, le LIBS sera un bon outil pour des études en fonction de la profondeur. La seule difficulté sera qu'il sera très difficile de connaître la profondeur d'ablation. Différents arguments peuvent expliquer cette faible ablation obtenue lors des tests :

- température/énergie laser : dans un premier temps, comme l'ont démontré Vadillo *et al.* (1998b) et Novotny *et al.* (2007), l'environnement ambiant n'est pas optimal pour ablater une roche. De plus, le laser ChemCam est développé pour être utilisé "à froid", c'est à dire entre -10 et +10 ° C, dans ces conditions son énergie (à la sortie du télescope) est de 15 mJ. Or dans nos conditions expérimentales, il est utilisé à l'ambiante, c'est à dire à 22 ° C en moyenne, impliquant une énergie comprise entre 6 et 10 mJ seulement. De plus, sa température augmente au fur et à mesure des tirs, malgré les temps d'attente effectués afin de limiter cette augmentation. Durant les tests la température du laser a augmenté de 4.5 ° C, ce qui correspond à une perte d'énergie d'un peu plus de 20 % par rapport aux 10

mJ du départ, et d'environ 60 % estimés en comparant au modèle de vol, à froid. Cette perte d'énergie se répercute donc sur le taux d'ablation, qui est alors ici plus faible qu'il le sera sur Mars. Cependant cette perte d'énergie lors des expériences à température ambiante n'est peut-être pas suffisante pour expliquer à elle seule la perte d'ablation.

- répartition de l'énergie : la géométrie du cratère nous informe que l'énergie du laser est répartie en 3 endroits différents. L'énergie est donc plus faible que si elle était concentrée en une seule zone.
- focalisation : le laser est focalisé sur la surface du basalte. Il est possible qu'au fond du cratère (400 microns plus loin que la surface) le laser soit légèrement défocalisé : le moteur devrait reculer de 0.5 pas-moteur (pm). Ceci implique donc une plus faible énergie à l'impact.
- dépôt : enfin, il a été montré que sous ambiante, le matériel ablaté se redéposait et occultait le cratère (Vadillo *et al.*, 1998b), (Novotny *et al.*, 2007), diminuant donc le taux d'ablation.

Tous ces arguments peuvent être des facteurs combinés pouvant expliquer le taux d'ablation observé par l'EQM, ainsi que la "rupture de pente" observée à partir de 1000 tirs sur la figure 6.5.

6.2 VARIATIONS DE COMPOSITION SUR DES ROCHES

6.2.1 MESURES EXPÉRIMENTALES

Différents tests ont été réalisés pour cette étude du profil en profondeur. Les deux expériences réalisées avec l'EQM ont été décrites dans la section précédente. D'autres expériences ont été menées avec le FM à Los Alamos.

Etudes expérimentales réalisées avec l'EQM

En ce qui concerne l'étude réalisée avec l'EQM, les données utilisées concernent la série de spectres acquis lors des 3000 tirs réalisés, ainsi que lors des 4150 tirs sur un basalte. Le modèle de qualification ne possédant pas de démultiplexeur, il est malheureusement impossible d'enregistrer les trois domaines spectraux en une seule série.

Dans le cadre du premier set, les données ont été enregistrées alternativement sur chacun des spectromètres : 1 spectre est obtenu tous les 50 tirs et on change de spectromètre tous les 10 spectres. Ainsi, pour un total de 3000 tirs, chacun des trois spectromètres (UV, VIS et VNIR) a été utilisé deux fois, produisant chacun 20 spectres, soit au total 60 qui sont répartis de la façon suivante :

- UV : 10 premières séries, et de la 31^{ème} à la 40^{ème} série
- VIS : de la 11^{ème} à la 20^{ème} série, et de la 41^{ème} à la 50^{ème} série
- VNIR : de la 21^{ème} à la 30^{ème} série, et de la 51^{ème} à la 60^{ème} série

Dans le cadre du second set, 83 séries de 50 tirs ont été réalisés, pour atteindre les 4150 tirs. Toutes les séries n'ont pas été enregistrées puisque l'évolution spectrale était suivie en direct. De la même manière, 1 spectre est obtenu tous les 50 tirs, et on change

de spectromètre pour chaque spectre. Cependant les spectres ont été acquis toutes les 20 séries seulement. La figure 6.6 présente schématiquement la manière dont on été acquis les 5 spectres par spectromètre.

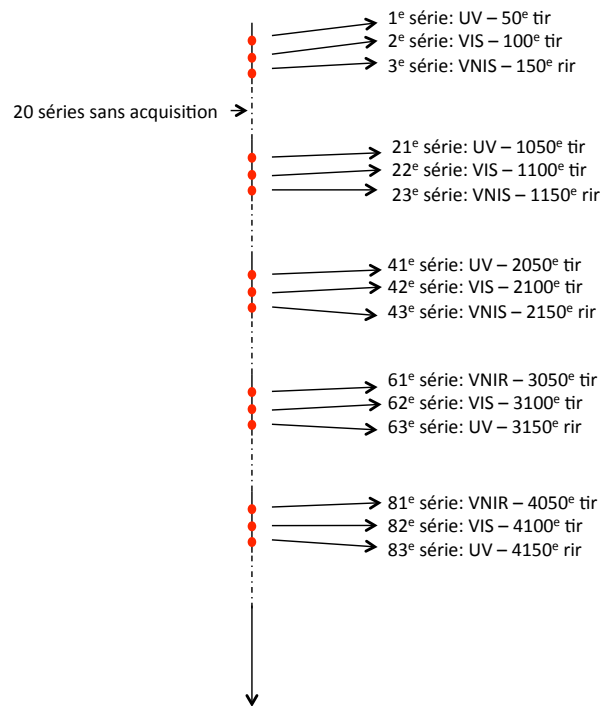


FIGURE 6.6 – Séquence de l’acquisition des données lors du 2^{ème} set [tirs sur la plaque de 1 mm de basalte].

Etudes expérimentales réalisées avec le FM

Les tests réalisés avec le FM ont été réalisés durant les tests à froid au LANL, en avril 2010, lorsque l’instrument était placé dans une chambre à -35 °C (Voir Wiens *et al.* (2010) pour plus d’information sur ces essais). Les cibles sont un basalte et un carbonate, et ont été placées à 3 m de l’instrument à pression et température ambiantes. Huit séries de 125 tirs à 3 Hz et 95 A ont été effectuées, ce qui fait un total de 1000 tirs. Comme les spectromètres de vol permettent d’acquérir pour chaque tir simultanément les 3 domaines, 1000 spectres ont été acquis. Pour chaque série, les 5 premiers tirs de chacune d’elle ont été ignorés afin d’éliminer tout risque de pollution, et les 120 restants ont été moyennés. Huit spectres au final sont enregistrés, et analysés lors de cette étude.

6.2.2 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus sur les études réalisées sur les basaltes (avec l’EQM et le FM), ainsi que sur le carbonate (par le FM).

Etude de l'intensité du signal selon la profondeur

Certaines raies d'intérêt ont été choisies pour suivre l'évolution de leur intensité avec la profondeur. Les raies choisies pour les basaltes dans l'UV sont Mg 279.63 nm, Mg 280.35 nm, Mg 285.29 nm, Si 288.24 nm, Ca 315.97 nm, et Ca 318.02 nm. Dans le VIS les raies étudiées sont Ca 393.47 nm, Ca 396.955 nm, et Ca 422.52 nm. Dans le VNIR, il s'agit de Ca 612.39 nm et Ca 616.31 nm. Leur intensité a été déterminée par le fit de chacune de ces raies d'émission, par une lorentzienne.

La figure (6.7) montre l'évolution de l'intensité de ces raies pour la série de données acquises avec l'EQM, lors des 3000 tirs à la suite. La profondeur du cratère est de 365 microns. Au cours des 10 séries de tirs effectuées d'affilé, on peut observer que les intensités, quelque soit la raie, ont tendance à diminuer avec la profondeur. Même si les intensités des raies concernant les spectres acquis lors des derniers tirs sont nettement plus faibles, cette tendance s'observe. L'intensité des raies décroît de manière linéaire. Concernant les données acquises dans l'UV, la diminution de l'intensité est telle que le signal est réduit de moitié en moyenne entre la 1^{ère} série de tirs et la 10^{ème}. De même qu'entre le 1550^{ème} tir et le dernier de ce domaine. Dans le VIS, durant les 10 premières séries de tirs, l'intensité diminue d'un facteur moyen égal à 1.3. Durant les 10 autres séries de tirs, celle-ci diminue même d'un facteur 2. Dans le VNIR, l'intensité diminue globalement d'un facteur compris entre 1.3 et 1.79 quelque soit la série de tirs.

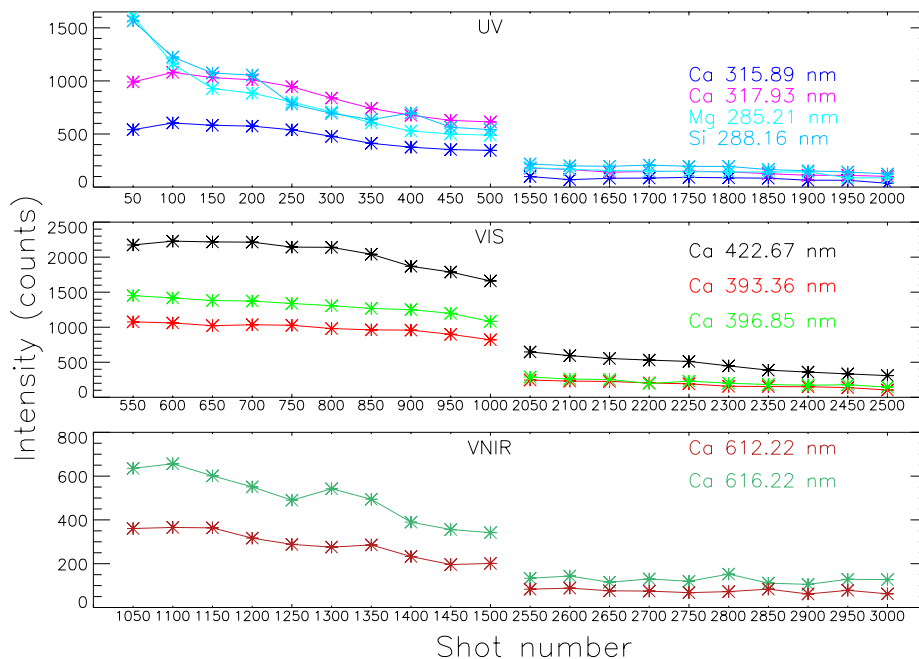


FIGURE 6.7 – Evolution de l'intensité de raies avec le nombre de tirs, lors de 3000 tirs d'affilé sur le basalte avec l'EQM. Les 3000 tirs effectués ont créé un cratère de 365 microns de profondeur.

Cette étude avec l'EQM ne peut être que qualitative puisque ce modèle ne possède pas de "démultiplexeur", c'est-à-dire que chaque domaine spectral est acquis avec un nombre de tirs différent (contrairement au modèle de vol), et donc à une profondeur différente. Il est donc difficile de comparer les données.

La même tendance est observée avec les données acquises par l'EQM, sur les 4150 tirs effectués sur la plaque d'1mm de basalte : l'intensité diminue avec la profondeur pour chacune des raies (figure 6.8).

Les données acquises avec le FM sur le basalte, quant à elles, montrent une intensité constante, quelque soit le nombre de tirs (figure 6.9). Une légère augmentation d'intensité peut être observée entre les 2 premières séries (entre 125 et 250 tirs). Ceci peut s'expliquer par l'initialisation de l'ablation observée avec le modèle de vol, le temps que le laser se stabilise en énergie. Durant cette expérience seulement 1000 tirs ont été réalisés, pour une profondeur de cratère de 290 microns au final. Les données acquises sur le carbonate montrent également des intensités constantes avec le nombre de tirs. Un cratère d'une profondeur comparable a été réalisé avec l'EQM (280 microns), avec 1000 tirs également, impliquant un taux d'ablation égal entre ces deux instruments pour 1000 tirs. Sur la figure 6.8, une nette diminution de l'intensité des raies s'observe sur l'étude réalisée avec l'EQM. La grande différence entre ces deux expérimentations est que le modèle de vol présente une plus grande énergie laser (env. 15 mJ contre 7.5 mJ, sans compter les variations de température), car il est refroidi et stable en température. Une plus forte énergie permet d'empêcher les dépôts du matériel ablaté dans le cratère. Cependant comme le taux d'ablation est comparable dans ces deux expérimentations, la forte puissance du FM doit aussi le rendre moins sensible aux phénomènes d'écrantage, ce qui expliquerait la stabilité de l'intensité des raies.

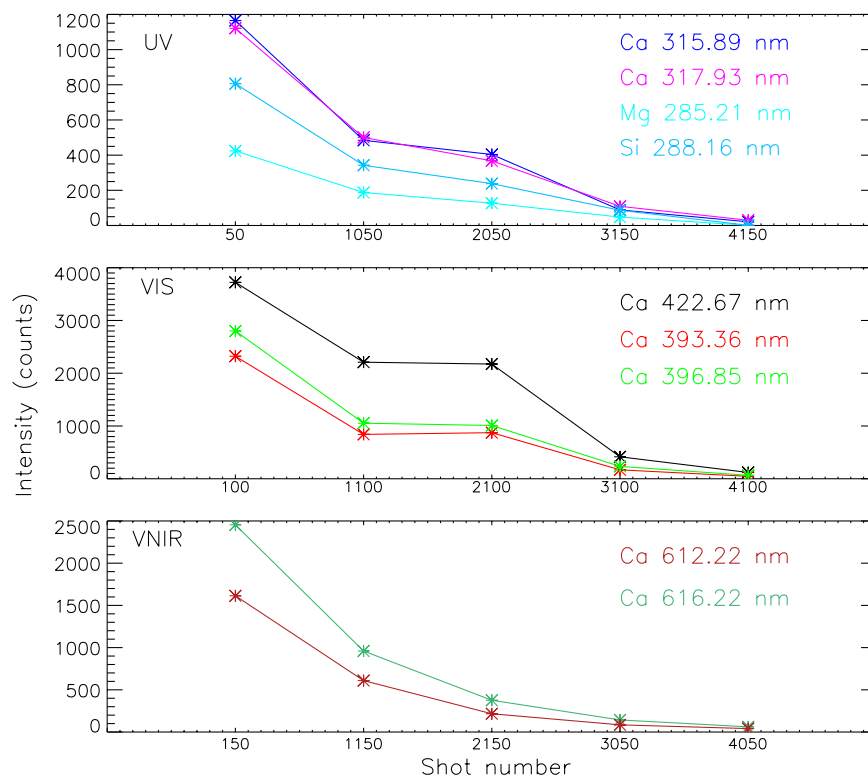


FIGURE 6.8 – Evolution de l'intensité de raies avec le nombre de tir, lors des 4150 tirs effectués sur le basalte avec l'EQM. Le cratère avait une profondeur de 430 microns.

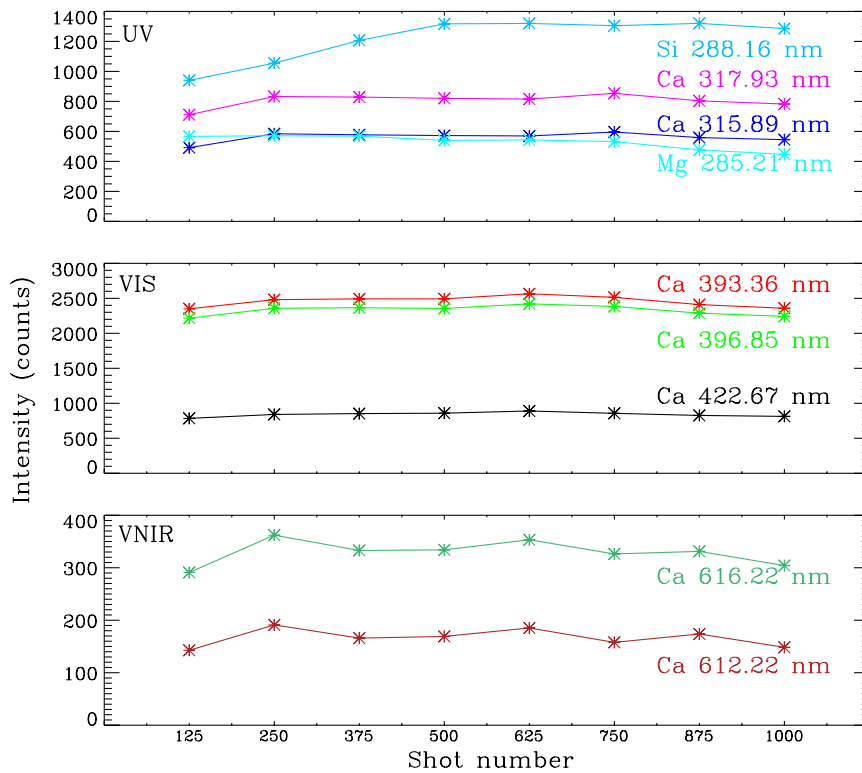


FIGURE 6.9 – Evolution de l'intensité de raies avec le nombre de tir, lors des 1000 tirs effectués sur le basalte avec le FM. Le cratère avait une profondeur de 290 microns.

Etude des rapports de raies

Les rapports de raie selon le nombre de tirs sont relativement constants, quelque soit les données utilisées. Le tableau (6.1) présente les coefficients de variation en %, pour chaque rapport de raie et pour chacune des expériences réalisées. Ce coefficient de variation est toujours plus élevé ($> 10\%$) pour les rapports de raies dans l'UV (Ca à 318nm/Ca à 315nm), principalement pour les données acquises par l'EQM.

Les données acquises par le FM montrent des rapports de raies très constants, exceptés dans l'UV pour le Si/Mg. Ceci est bien visible sur la figure 6.9, où la raie du Si montre une légère augmentation d'intensité avec le nombre de tirs, contrairement à la raie du Mg qui diminue.

Ces rapports de raies indiquent que même pour une profondeur de cratère allant jusqu'à 430 microns, la composition du basalte n'a pas changé significativement à l'échelle de l'analyse LIBS (moins d'1mm de profondeur). Il serait intéressant de faire la même étude en prenant cette fois une roche riche en phénocristaux, afin de comparer les résultats. Pour MSL, ce genre d'étude est important car cela permet de suivre rapidement un changement de composition avec la profondeur, ce qui est le cas pour les roches ayant un vernis d'altération, les roches hétérogènes, ou même les roches qui sont recouvertes de sable plus ou moins induré.

Contexte expérimental	Rapport de raies	RSD (%)
EQM-3000 tirs	Si_288nm/Mg_285nm	11.6
	Ca_318nm/Ca_315nm	14.4
	Ca_397nm/Ca_393nm	8.6
	Ca_616nm/Ca_612nm	9.9
EQM-4150 tirs	Si_288nm/Mg_285nm	22.8
	Ca_318nm/Ca_315nm	18.9
	Ca_397nm/Ca_393nm	8.4
	Ca_616nm/Ca_612nm	6.5
FM-1000 tirs-basalte	Si_288nm/Mg_285nm	18.0
	Ca_318nm/Ca_315nm	0.4
	Ca_397nm/Ca_393nm	0.3
	Ca_616nm/Ca_612nm	3.6
FM-1000 tirs-carbonate	Mg_279nm/Mg_280nm	5.3
	Ca_318nm/Ca_315nm	1.0
	Ca_397nm/Ca_393nm	0.7
	Ca_445nm/Ca_422nm	4.6
	Ca_616nm/Ca_612nm	0.4

TABLE 6.1 – Table regroupant les valeurs du coefficient de variation (en %) des rapports de raies dans le cas des différentes études d’ablation en profondeur. Ce coefficient de variation représente la dispersion des valeurs obtenues pour chaque rapport de raie, sur la totalité des spectres acquis selon la méthode expérimentale.

Etude des largeurs à mi-hauteur (FWHM) et du rapport signal/bruit (SNR)

La figure 6.10 présente les variations des largeurs à mi-hauteur (FWHM) et du rapport signal/bruit (SNR) avec la profondeur, pour les spectres acquis sur le basalte avec le FM. Pour ce test, la profondeur du cratère après 1000 tirs était de 290 microns. Certaines raies d’intérêt pour chaque domaine ont été choisies pour calculer les largeurs à mi-hauteur ainsi que le rapport signal/bruit : Mg 279.63 nm, Mg 280.35 nm, Mg 285.29 nm, Si 288.24 nm, Ca 315.97 nm, Ca 318.02 nm, Al 308.31 nm, Al 209.36 nm, Ca 393.47 nm, Ca 396.955 nm, Ca 422.52 nm, Ca 445.6 nm, Al 394.52 nm, Al 396.27 nm, Ca 612.39 nm, Ca 616.31 nm, K 766.71 nm, K 770.11 nm, et O 777.63 nm. Le bruit a été estimé par l’écart-type de chaque spectre, ce qui a permis alors de calculer le rapport signal/bruit, après avoir fitté chacune des raies.

Dans le cas des données acquises par le FM, sur le basalte, la largeur à mi-hauteur est constante avec la profondeur, quelque soit la raie choisie (figure 6.10). La valeur moyenne de la largeur à mi hauteur dans l’UV est de 0.183 nm, avec un écart-type moyen de 0.001 nm. Dans le VIS, la FWHM moyenne est également de 0.183 nm, avec un écart-type moyen de 0.002 nm, alors que dans le VNIR la FWHM moyenne est de 0.643 nm, avec un écart-type moyen de 0.011 nm. On peut donc conclure qu’aucune de ces raies ne présente un élargissement avec la profondeur, ce qui démontre qu’il n’y a pas de phénomène d’auto-absorption du plasma à cette profondeur. Le rapport

signal/bruit est aussi relativement constant. Il ne semble pas être corrélé à l'énergie laser, qui est représentée par des pointillés noirs dans le VNIR. Des résultats comparables sont obtenus avec les données acquises sur le carbonate dans les mêmes conditions expérimentales.

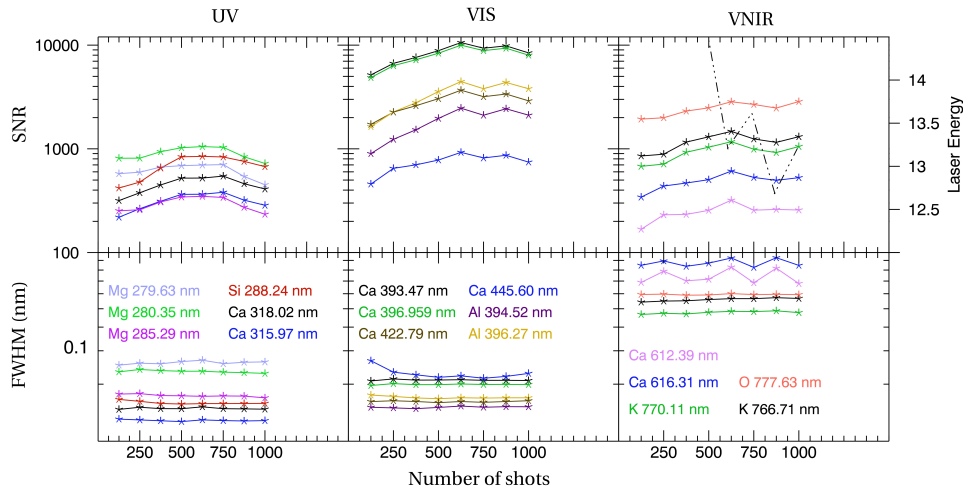


FIGURE 6.10 – Variation de la FWHM (en bas) et du SNR (en haut) avec la profondeur pour les spectres du basalte acquis avec le FM à froid.

Dans le cas des données acquises par l'EQM, lors des 4150 tirs sur la plaque d'1 mm de basalte, les résultats sont globalement similaires en ce qui concerne la variation des largeurs à mi-hauteur. Cependant les écart-types moyens sont plus importants : 0.05 nm dans l'UV, 0.04 nm dans le VIS, et 0.17 nm dans le VNIR. Les rapports signal/bruit quant à eux ne sont pas constants : quelque soit la raie, ceux-ci diminuent avec le nombre de tirs. De plus, les rapports signal/bruit semblent être corrélés avec l'énergie du laser, qui diminue elle-aussi avec le nombre de tirs, du fait du réchauffement du laser (figure 6.11) . Du fait de cette perte d'énergie, le signal diminue avec le nombre de tirs, comme le montre l'expérience de la plaque d'1 mm de basalte. Le bruit étant constant, le rapport signal/bruit diminue alors avec le nombre de tirs.

Etude du continuum

Nous avons essayé de comprendre l'évolution du continuum en fonction du nombre de tirs. Le continuum a été soustrait au signal, comme expliqué dans le chapitre 5.2. Pour cette étude, nous nous sommes basés sur les données acquises par le FM au LANL, durant les tests à froid, donc sur le carbonate et le basalte étudiés dans la section précédente.

La figure 6.12 montre les 8 continua tels qu'ils ont été soustraits, pour chacun des domaines, pour le basalte et le carbonate. Les tons vont des couleurs chaudes (rouge) aux couleurs froides (bleu-noir), correspondant à l'augmentation du nombre de tirs (de 125 à 1000 tirs). En général le 1^{er} spectre (en rouge) est légèrement différent des autres. Les 7 autres continua sont similaires, avec quelques variations d'intensité.

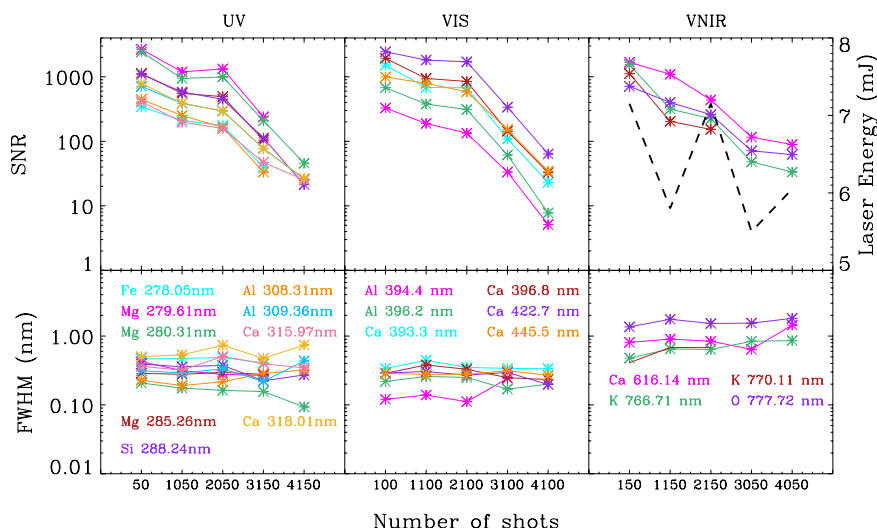


FIGURE 6.11 – Variation de la FWHM (en bas) et du SNR (en haut) avec la profondeur pour les spectres du basalte acquis avec l'EQM sur 4150 tirs.

En ce qui concerne le basalte, quelque soit le domaine, jusqu'à environ 625 tirs l'intensité du continuum diminue. Au delà des 625 tirs, l'intensité commence à augmenter à nouveau. Le phénomène inverse est observé pour le carbonate. Cependant, ces variations d'intensité sont très faibles. Les continua du basalte présentent, au maximum des variations, un RSD de 21 % pour l'UV, 13.5 % pour le VIS, et 14 % pour le VNIR. Ceux du carbonate ont un RSD de 8.3 %, 16 % et 22 % pour l'UV, VIS et VNIR, respectivement. Le continuum ne présente pas de variation significative avec la profondeur. Lors de la mission MSL, le continuum sera enlevé automatiquement des spectres, n'apportant pas d'information supplémentaire.

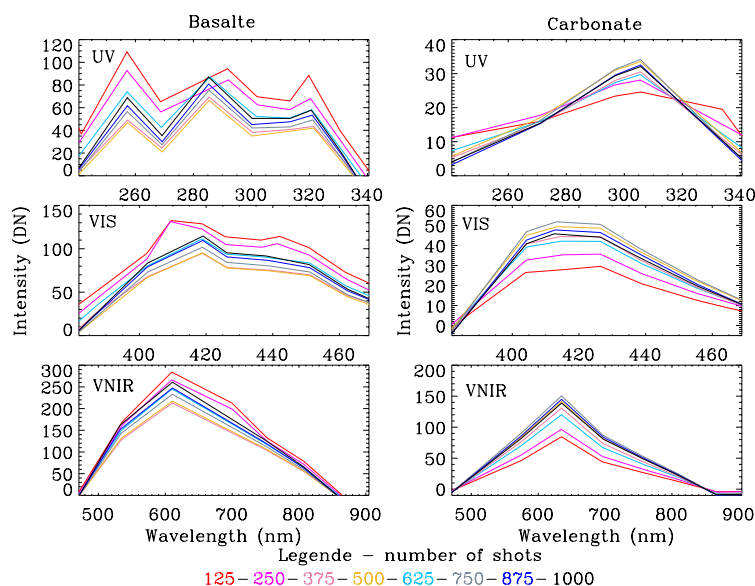


FIGURE 6.12 – Variation du continuum selon le nombre de tirs.

6.3 VARIATIONS DE COMPOSITION SUR UN SOL INDURÉ

6.3.1 MESURES EXPÉRIMENTALES

Pour cette étude, une cible comportant trois couches de compositions différentes a été réalisée. Les trois couches qui se superposent sont de la calcite (CaCO_3), de l'ilménite (FeTiO_3), et de l'olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Cette cible a été réalisée en mélangeant de la poudre de calcite avec de l'alcool. Ce mélange est déposé sur une plaque de verre. Lorsque l'alcool s'est évaporé, il ne reste qu'un dépôt cimenté de calcite. La même procédure est alors appliquée pour l'ilménite, et puis l'olivine. Chaque strate a une épaisseur légèrement supérieure à 1 mm, la cible a une épaisseur moyenne de 3 mm (6.13).

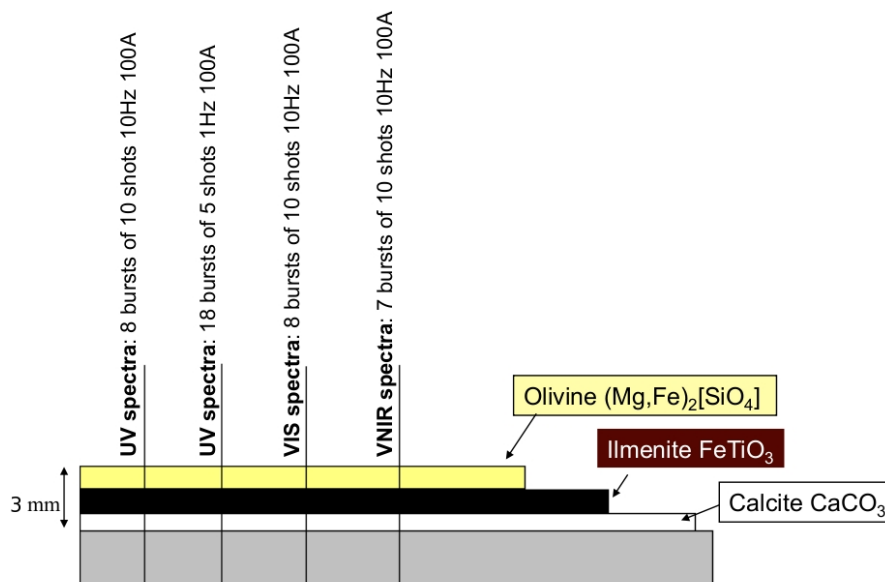


FIGURE 6.13 – Schéma de la cible réalisée pour l'étude d'un sol induré.

Cette cible n'a aucune signification géologique, mais a été réalisée de cette façon car ces différentes couches présentent des compositions complètement différentes, permettant alors à priori une bonne reconnaissance au niveau spectral. Cette cible a été analysée avec l'EQM, à 3 mètres de distance et à l'ambiante. Pour chaque domaine, des séries de 10 tirs à 10 Hz et 100 A ont été effectués, chacune à un endroit différent de la cible. Une série supplémentaire a été réalisée dans l'UV, cette fois avec 5 tirs à 1 Hz, afin de mieux comprendre l'évolution de la composition avec la profondeur (figure 6.14). Chaque série de tirs a entraîné la perforation de la cible, malgré ses 3 mm d'épaisseur, ce qui n'avait pas été possible sur le basalte qui reste une cible difficile à ablater. La poudre cimentée, contrairement au basalte, est une cible très friable et donc plus fragile, plus facile à ablater au LIBS.

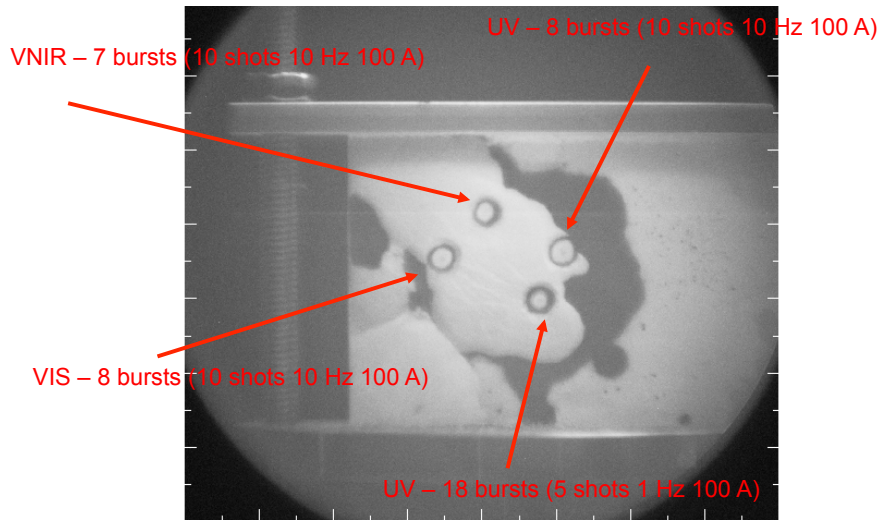


FIGURE 6.14 – Image RMI de la cible après les différentes séries de tir.

6.3.2 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

La figure 6.15 montre chacun des spectres acquis pour chaque série (de 10 tirs à 10 Hz), pour le domaine de l'UV. La signature spectrale de l'olivine est toujours observée à la première série. Celle de l'ilménite apparaît dès la 2^{ème} ou 3^{ème} série. Les raies marquant la calcite apparaissent à l'avant-dernière série, avec cependant des raies du fer et magnésium encore très bien visibles.

Les spectres acquis pour chacune des strates sont résumés dans la figure 6.16. Le spectre de l'olivine est caractérisé par les raies du magnésium surlignées en bleu. Ce spectre ne présente que peu de fer, et pas de titane. Ensuite, le spectre de l'ilménite est caractérisé par les raies du titane et du fer, qui sont pratiquement toutes les raies présentes en plus de celles du magnésium. Ces raies du magnésium sont toujours observables, bien que l'ilménite n'en contienne pas. Enfin, le dernier spectre correspond à celui de la calcite, qui est plutôt difficile à reconnaître. Effectivement, on remarque les raies du calcium qui sont désormais observables (surlignées en rouge), mais les raies marquant l'olivine et celles marquant l'ilménite sont toujours autant visibles.

Ceci est dû à la contamination des couches du dessus sur les couches du dessous :

- soit à cause de la méthodologie appliquée pour la formation de la cible (il y a peut-être eu des interactions entre les couches),
- soit à cause de l'interaction du matériel ablaté avec les autres couches du fait de la faible densité de la cible,
- soit à cause de l'interaction des murs du cratère avec le plasma.

Cette étude montre qu'il est possible avec ChemCam de suivre le changement de composition d'une roche avec la profondeur, mais qu'il y a un risque de contamination. La prise d'image avec la RMI dans ce cas pourrait être utile, avant et après le tir. Il aurait été intéressant cependant de refaire cette expérience avec une autre cible, réalisée cette fois en juxtaposant seulement des pastilles de différentes compositions. Ceci nous aurait permis de vérifier si les contaminations étaient dues au mode de fabrication de la cible.

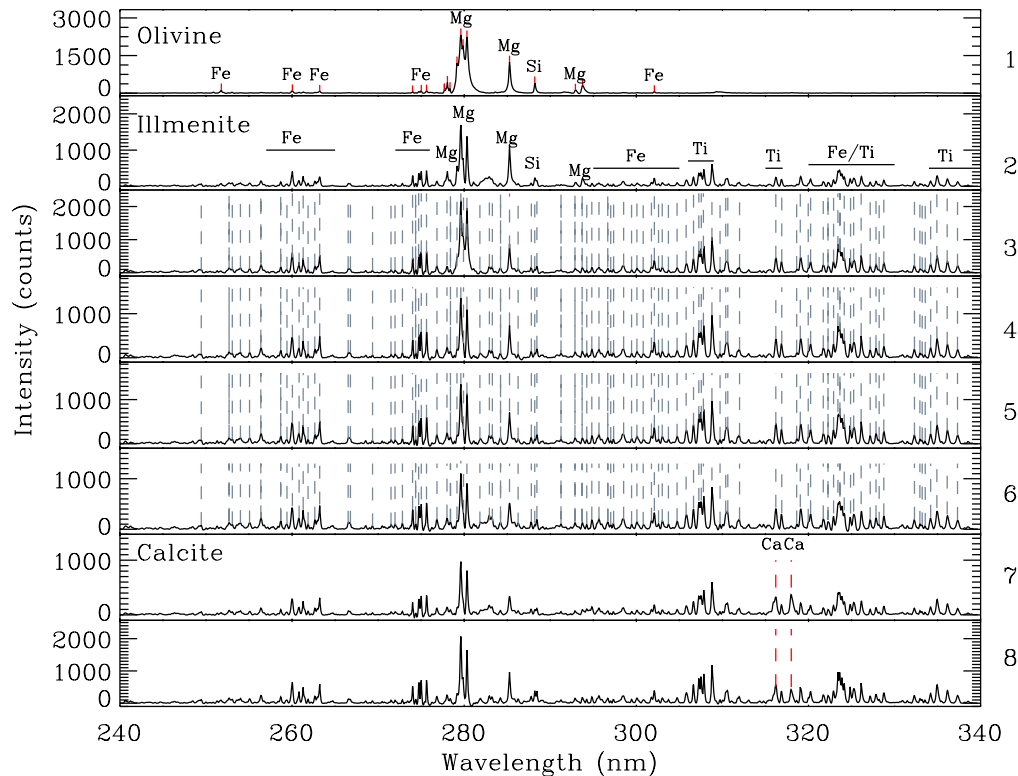


FIGURE 6.15 – Spectres acquis dans l’UV pour chaque série de tirs. Le changement de signature spectrale s’observe entre le 1^{er} et 2^{ème} spectre (olivine/ilménite), et entre le 6^{ème} et 7^{ème} spectre (ilménite/calcite).

De plus, avec une plus grande épaisseur on aurait pu comprendre plus de paramètres, notamment l’effet du confinement du plasma.

6.4 VARIATIONS DE COMPOSITION SUR UN SOL MEUBLE

6.4.1 MESURES EXPÉRIMENTALES

Mars présente un sol relativement meuble, riche en sable, ainsi que de nombreuses dunes à sa surface. Il est donc intéressant de réaliser un profil en profondeur avec Chem-Cam sur un sol présentant un changement de composition, afin de comprendre si un cratère réalisé dans un matériau meuble implique des comportements différents du plasma par rapport au cratère réalisé dans une roche. Pour cette étude, il a été placé dans une coupelle une couche de poudre de basalte (BT-2), recouverte par une couche de poudre de dolomite (JDO-2). Ces deux couches montrent une grande différence de composition puisque la dolomite n’est composée que de calcium et de magnésium. Ce test a été effectué par le FM, qui était placé à l’ambiante. La coupelle de poudre était placée à l’ambiante, à 3 m du FM. Cinq séries de tirs ont été réalisées : une première de 5 tirs, une deuxième de 10 tirs, puis une troisième et quatrième de 50 tirs, et une cinquième de 100 tirs. Les spectres acquis pour chaque série ont été moyennés, d’où l’acquisition finale de 5 spectres.

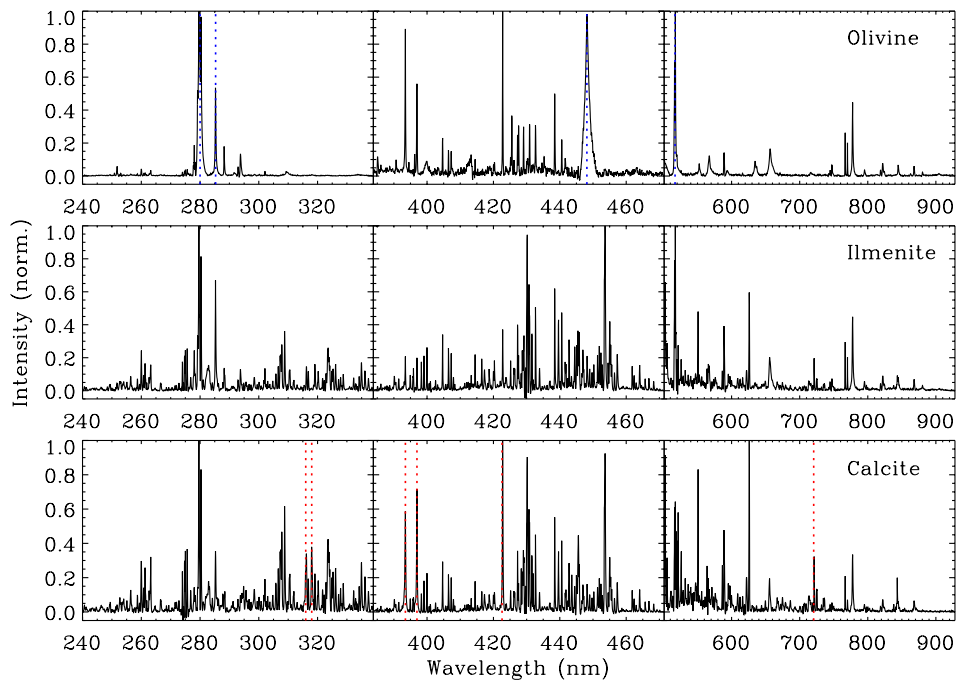


FIGURE 6.16 – Spectres acquis pour chaque strate, pour chacun des domaines.

6.4.2 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 6.17. L'émission LIBS de ces 2 différents sols est nettement différente. La figure 6.18 présente un zoom sur trois domaines spectraux où les différences entre ces 2 signatures spectrales sont évidentes.

On remarque que la dolomite, telle que sa composition l'indiquait, ne présente pas de raies de l'aluminium, de silicium, ni de potassium, contrairement au basalte.

Les raies choisies pour suivre l'évolution du rapport signal/bruit et la largeur à mi-hauteur selon le nombre de tirs sont présentées dans le tableau 6.2.

Element	Raies choisies	Element	Raies choisies	Element	Raies choisies
Mg	279.63 nm 280.35 nm 285.29 nm	Si	288.24 nm	Ca	315.97 nm
					318.02 nm
					393.47 nm
					396.955 nm
					422.52 nm
					445.6 nm
					616.31 nm
Al	209.36 nm 308.31 nm 394.52 nm 396.27 nm	K	766.71 nm 770.11 nm	0	777.63 nm

TABLE 6.2 – Table regroupant les différentes raies utilisées pour calculer les SNR et FWHM selon la profondeur.

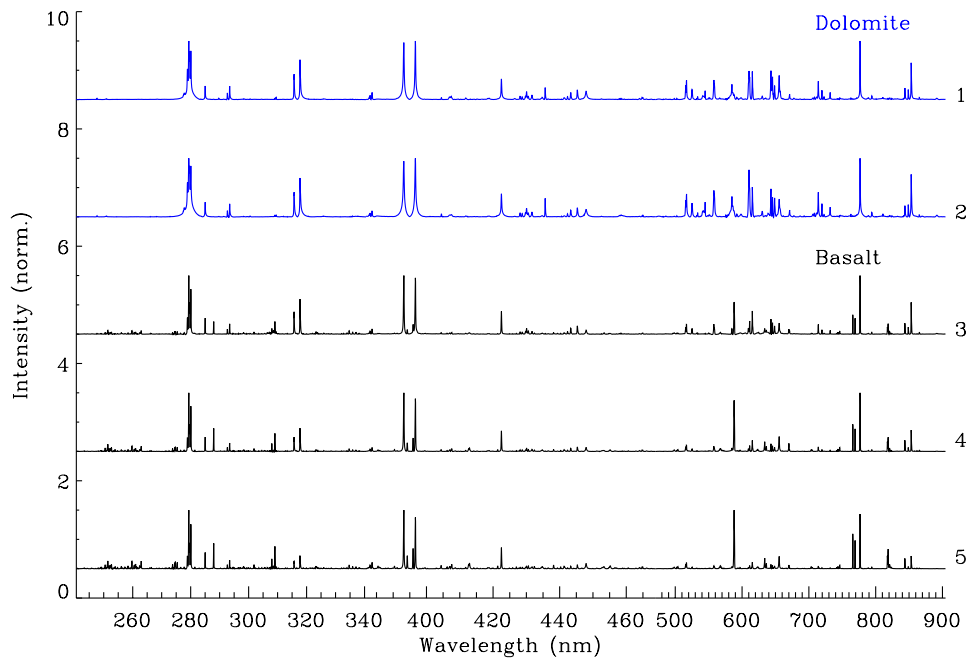


FIGURE 6.17 – Plot des 5 spectres acquis lors du profil en profondeur dans le sol. Le 1er spectre de la dolomite (en bleu) correspond au 1er spectre acquis, alors que le dernier du basalte (en noir) correspond à l'analyse la plus profonde. Les spectres sont shiftés en vertical pour la lisibilité.

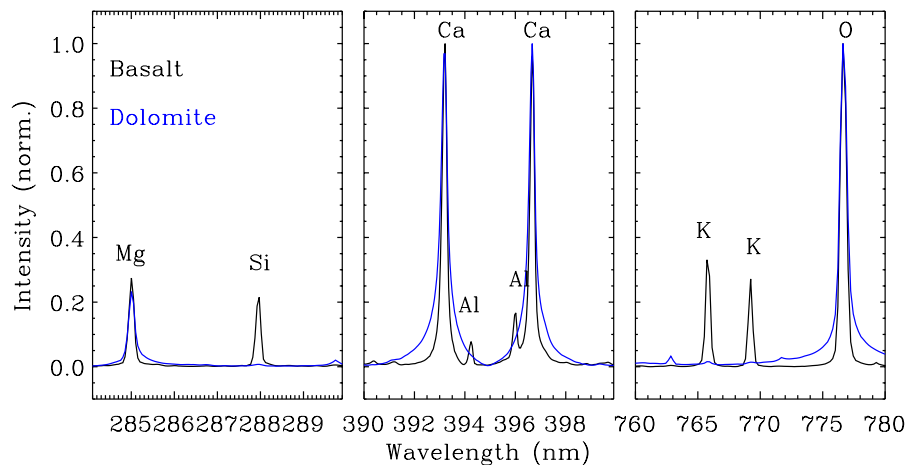


FIGURE 6.18 – Comparaison du 1er spectre de la dolomite (en bleu) avec le dernier spectre du basalte (en noir) pour certains domaines spectraux.

La figure (6.19) montre pour chaque domaine les résultats obtenus. La première observation est la différence de valeurs du SNR et de la largeur à mi-hauteur entre les 2 premiers tirs et les trois autres, ce qui indique un changement du matériel ablaté. En général, le SNR et la FWHM sont bien plus importants pour les raies du spectre de la dolomite, correspondant aux deux premières séries de tir, indiquant alors un signal moins bruité (car en regardant la figure 6.19 on remarque que les intensités des raies

sont du même ordre pour les deux types de matériaux), ainsi que ces raies subissent une auto-absorption. Seulement deux points caractérisent la dolomite, mais les largeurs à mi-hauteur semblent variables. Le rapport signal/bruit quant à lui semble relativement constant. En ce qui concerne le basalte, les largeurs à mi-hauteur sont constantes, avec un écart-type de 0.003 nm dans l'UV et dans le VIS, et 0.005 nm dans le VNIR. Les rapports signal/bruit ne sont pas constants, et présentent des coefficients de variation supérieurs à 45 % quelque soit le domaine, alors que l'énergie laser était stable (constante à 10 mJ).

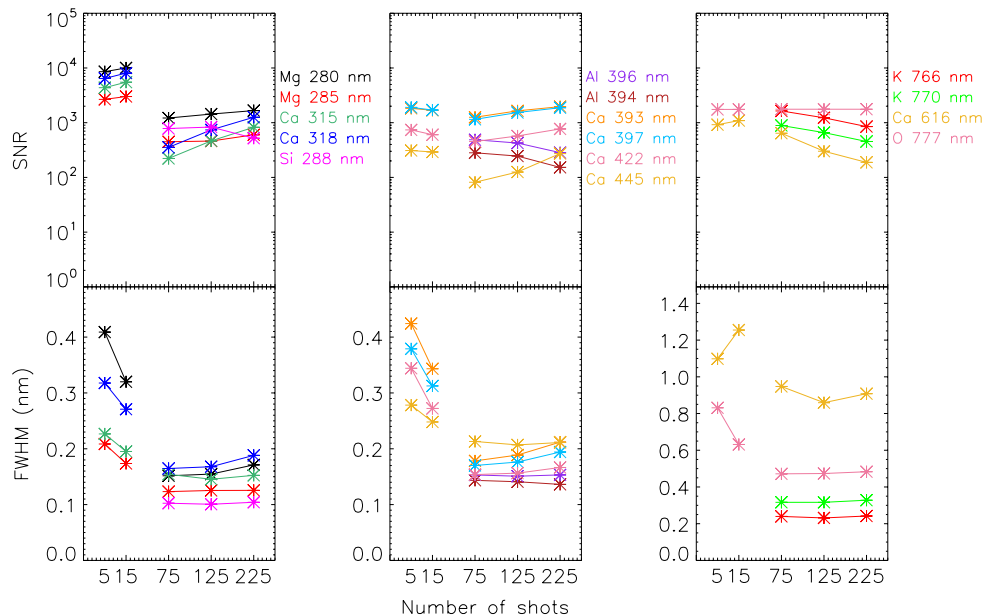


FIGURE 6.19 – Variation de la FWHM (en bas) et du SNR (en haut) avec la profondeur pour les spectres pour le sol.

6.5 CONCLUSION

ChemCam permet de déterminer la composition élémentaire d'une cible en profondeur. Différentes séries de tirs sont réalisées à plusieurs endroits sur la cible afin de l'échantillonner au mieux pour accéder à sa composition globale, et dans le même temps pour analyser sa couche d'altération. Les conclusions de cette étude sur les analyses en profondeur s'étalent sur trois axes :

1. *Le taux d'ablation.* Le profil en profondeur réalisé sur un basalte avec l'EQM en conditions terrestres a montré que jusqu'à 1000 tirs le taux d'ablation est de 0.28 microns/tir, ce qui est très satisfaisant. Au-delà de 1000 tirs, c'est à dire au-delà de 270 microns de profondeur, ce taux d'ablation est diminué et correspond à 0.05 microns/tir. Différentes explications sont possibles (confinement, re-dépôt du matériel ablaté, défocalisation, écrantage..). Cependant ChemCam est configuré pour un fonctionnement dans un environnement froid. La réalisation des tests

à température ambiante implique dès le départ une perte d'énergie par rapport aux conditions martiennes d'environ 50 % de l'énergie délivrée par l'instrument. De plus, le laser EQM s'échauffe avec le nombre de tirs, diminuant ainsi l'énergie continuellement. Les conditions martiennes sont nettement plus avantageuses pour l'ablation en profondeur des roches (température et pression plus faibles).

2. *L'étude en profondeur sur des roches.* L'analyse des variations de composition avec la profondeur sur un basalte et un carbonate, en utilisant le modèle de vol en conditions martiennes (en température), a montré que le rapport signal/bruit était constant avec la profondeur, jusqu'à 1000 tirs. Ceci démontre que la diminution d'intensité ainsi que du rapport signal/bruit observés en utilisant l'EQM (même entre 0 et 1000 tirs, pour comparaison) s'explique principalement par la perte d'énergie due au réchauffement du laser, et non pas seulement à cause du confinement. De plus, et quelque soit l'instrument utilisé, le phénomène d'auto-absorption n'a pas été observé car les largeurs à mi-hauteur sont constantes avec la profondeur. Cependant, au-delà de 1000 tirs, avec l'EQM, le taux d'ablation diminue fortement. Malheureusement aucun test n'a été réalisé avec le FM au-delà de 1000 tirs.
3. *L'analyse des sols et des vernis d'altération.* L'étude sur un sol induré montre que ChemCam est capable de suivre l'évolution de la composition avec la profondeur malgré des contaminations, probablement dues à la cible elle-même. Enfin, le changement de composition au sein d'un sol meuble a également été analysé par ChemCam et montre clairement des réponses différentes selon la composition. Cependant les spectres acquis plus en profondeur voient leur signal plus bruité que ceux acquis en surface, tout en restant tout de même de bonne qualité. De plus, les spectres acquis sur le sol meuble en surface présentent des largeurs à mi-hauteur plus importantes que celles des spectres acquis sur le sol meuble plus enfoui (basalte), pouvant être liées à des phénomènes d'auto-absorption.

Toutes ces expériences ont montré que ChemCam était capable d'analyser sans difficulté la couche d'altération ou le vernis présent à la surface des roches martiennes. Cependant sur Mars, deux principales difficultés vont être rencontrées : la mesure au profilomètre sera impossible, et les contaminations des murs du cratère seront difficiles à évaluer. Il est donc nécessaire de réaliser plus de tests de calibration. Par la suite, l'objectif est d'utiliser des basaltes présentant un véritable vernis d'altération, d'épaisseur variable afin d'estimer la limite de la méthode. Nous voudrions également refaire une cible présentant des couches de compositions variables, moins friable cette fois, pour suivre l'évolution de certains éléments selon leur concentration et la profondeur du cratère. Garcia *et al.* (2000) ont montré que l'ablation était plus efficace lorsque le laser n'était pas perpendiculaire à la cible. Il serait intéressant également de tester cette méthode en laboratoire, avec ChemCam, puisqu'en effet sur Mars le laser devrait être rarement perpendiculaire à la cible. Enfin, lors de la mission, le rover sera capable de forer les roches sur 5 cm de profondeur pour un diamètre d'1.6 cm. Il serait alors intéressant par la suite d'analyser avec ChemCam la composition du fond du trou. La focalisation au fond du trou risque d'être compliquée à réaliser mais des tests en laboratoire avec la station sol devraient être très utiles.

Application de l'Analyse en Composantes Indépendantes aux données de ChemCam

La classification des roches est une capacité de ChemCam qui n'avait pas été mise en exergue au début du projet. La nécessité de connaître le type de roche analysé est cependant vite apparue. En effet, la technique du LIBS permet l'étude qualitative et quantitative des roches. Cependant la précision des résultats quantitatifs est souvent compromise par les effets de matrice, dus aux propriétés physiques et chimiques des cibles. Ces effets peuvent être compensés en partie en établissant en laboratoire des courbes de calibration pour chaque élément d'intérêt dans différents types de matrice. Ensuite l'utilisation de ces courbes de calibration selon la matrice de la cible permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon analysé. Cela nécessite beaucoup de temps et de moyens. De plus, cette technique requiert de connaître au préalable le type de roche, afin d'utiliser les courbes de calibration appropriées. C'est pourquoi se sont développées des techniques statistiques permettant de déterminer le type de roche analysée, afin d'appliquer ensuite les analyses quantitatives. Sirven *et al.* (2007) compara trois différentes techniques statistiques permettant de distinguer les différents types de roches à partir de leurs spectres : l'Analyse en Composantes Principales (PCA), "Soft Independent Modeling of Class Analogy" (SIMCA) et l'Analyse Discriminante des Moindres Carrés (PLS-DA). De nombreuses études ont été réalisées à ce sujet. La méthode d'Analyse en Composantes Principales est largement utilisée (Death *et al.*, 2009; Clegg *et al.*, 2009; Gottfried *et al.*, 2009). Une étude sur les premières données de calibration de ChemCam a montré que l'ACI était plus performante pour la classification que l'ACP (Forni *et al.*, 2009), ce qui a été redémontré par la suite (Lasue *et al.*, 2011). C'est pourquoi nous avons utilisé cette technique pour notre étude. De plus, Forni *et al.* (2009) compara les classifications obtenues sur un jeu de données en utilisant la technique d'Analyse en Composantes Principales, et la technique d'Analyse en Composantes Indépendantes (l'ACI). Il démontra que l'ACI débouchait sur une classification plus fine (distinction entre sous-familles d'argiles). La technique de l'ACI semble très efficace pour différencier les types de roches, même des roches appartenant au même groupe. En revanche, la représentation graphique des classifications n'est pas évidente.

La représentation appelée "Sammon's map" peut alors être appliquée aux résultats de l'ACI afin de visualiser ces classifications (Lasue *et al.*, 2011). La composition élémentaire des spectres ChemCam est finalement déterminée non pas par des courbes de calibration, mais par une méthode statistique (méthode des moindres carrés - voir section 5.1.4) qui compense largement les effets de matrice. La classification des roches au préalable est tout de même utile afin d'améliorer encore la précision de cette méthode quantitative, ainsi que de conforter ou non les interprétations réalisées.

D'un point de vue scientifique, l'ACI est également un outils essentiel. ChemCam permet d'acquérir de nombreux spectres en peu de temps. Chaque spectre contient 6144 canaux. Il est donc difficile de comparer les spectres entre eux sans utiliser de technique statistique, d'autant plus que certains paramètres peuvent influencer le signal (énergie laser, température, etc.). L'ACI permet de différencier très rapidement des roches magmatiques de roches sédimentaires, indiquant alors par exemple quels types de minéraux sont susceptibles d'être analysés. De plus, l'ACI permet d'observer différents groupes au sein d'un même type de roche. En effet, selon la chimie des cibles, différents groupes de roches volcaniques peuvent être distingués, de même que pour les roches sédimentaires. Ces multiples groupes de roches basaltiques peuvent apporter une information complémentaire sur la source des magmas, par exemple si une des composantes discriminantes concerne le silicium et/ou les alcalins. De plus, ils peuvent fournir des informations sur la présence éventuelle de phénocristaux. La discrimination au sein des roches sédimentaires permet également de retracer le scénario de formation de ces cibles. L'ACI permet non seulement de distinguer les roches, mais permet également de faire ressortir la présence d'éléments traces lorsqu'ils sont présents. Ces éléments en général sont très importants pour connaître l'histoire de la formation des roches qui les contiennent.

La classification des roches est un besoin tactique lors des opérations de ChemCam. Il sera nécessaire de pouvoir distinguer les différentes roches analysées de manière très rapide. Les différents objectifs de ce chapitre concernent la compréhension de certains paramètres pouvant influencer les résultats de l'ACI, notamment le traitement à appliquer aux données. L'effet de la distance d'acquisition des données est également examiné, tout comme la présence du continuum. La différence de cristallisation au sein des roches volcaniques est également pris en compte pour tester la précision de l'ACI. Cette technique est aussi appliquée sur des pôles purs argileux.

7.1 INTRODUCTION À LA MÉTHODE ACI

L'analyse en composantes indépendantes (ACI) est une méthode de séparation de sources aveugle. Dans le milieu naturel, il est commun d'observer des signaux provenant de sources différentes. La meilleure façon d'illustrer cela est la "soirée cocktail". Lors de cette soirée, plusieurs personnes (N personnes) discutent. Plusieurs microphones (au moins N micros) sont disposés dans la salle et enregistrent les différentes conversations en superposition. Le problème consiste alors, en écoutant les enregistrements, à retrouver la voix de chacune des personnes assistant à la soirée. L'analyse en composantes indépendantes permet de résoudre ce problème si l'on considère que les signaux sont

statistiquement indépendants. Ce problème de séparation de source a été soulevé pour la première fois dans la thèse de Jutten (1987).

Dans notre domaine d'application, la spectroscopie, il sera supposé que les spectres sont un mélange de spectres plus simples (représentants des sources pures), que l'on veut identifier. Si l'on considère une matrice notée X , contenant P spectres, il faut trouver une fonction qui représente le mélange d'un certain nombre de sources primitives N . Une des méthodes pour résoudre ce problème est l'Analyse en Composantes Principales (ACP) : cette méthode cherche à exprimer les données comme la résultante d'une transformation linéaire des sources permettant de trouver le sous espace sur lequel les projections linéaires expriment le plus de variance. L'ACI quant à elle essaye de transformer l'espace original en recherchant les directions dans un nouvel espace, tel que les vecteurs résultants soient indépendants (Comon, 1990, 1992, 1994). Pour cela, il est supposé que les sources possèdent une distribution non gaussienne. Nous avons utilisé l'algorithme appelé "JADE" (Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices), qui est une méthode ACI orthogonale (Cardoso and Souloumiac, 1993; Cardoso, 1997). Cet algorithme permet de déterminer un certain nombre de composantes indépendantes représentatives d'un ou de plusieurs éléments chimiques. Les spectres mesurés sont plus ou moins bien corrélés avec les composantes, ce qui permet alors de distinguer les spectres entre eux et donc de construire des groupes différents. Si les spectres utilisés sont des spectres de référence, alors les différents groupes ainsi créés sont bien identifiés. C'est ce que l'on appelle de "modèle".

Une fois le modèle créé, le but est de pouvoir classer un spectre inconnu, c'est-à-dire de l'attribuer à un groupe. Pour cela le spectre inconnu est introduit dans ce nouvel espace de vecteurs indépendants. Ensuite la distance entre lui et chacun des groupes est calculée. Ce spectre inconnu sera attribué au groupe le plus proche (distance la plus faible). Différents moyens pour calculer la distance entre le spectre inconnu et chacun des groupes existent.

Pour cette étude nous avons utilisé la distance de Mahalanobis (Maesschalck *et al.*, 2000). Cette distance fut introduite en 1936 par P.C. Mahalanobis, pour calculer des distances dans le domaine des statistiques. Cette distance statistique diffère de la distance euclidienne par le fait qu'elle accorde un poids à chacun des points selon leurs corrélations. La formule générale décrivant le calcul de cette distance entre les points de coordonnées x et u s'exprime par :

$$dist = \sqrt{(x - u)^T C^{-1} (x - u)} \quad (7.1)$$

Avec C la matrice de covariance du groupe u . Notons que si la matrice C est la matrice identité, alors la distance de Mahalanobis est identique à la distance euclidienne.

En pratique, les corrélations sont connues car une fois le modèle créé, les coefficients de corrélations des composantes pour chacun des spectres du modèle sont calculés, ainsi que ceux pour chacun des spectres inconnus que l'on veut classer. Une fois mesurées les distances entre ce spectre inconnu et chacun des groupes, celui-ci est assigné au groupe qui a la distance la plus faible. En utilisant ce genre de méthode, tous les spectres inconnus sont classés : soit bien, soit mal. C'est-à-dire que si le spectre inconnu n'appartient à aucun groupe du modèle, la méthode ne va pas pouvoir l'identifier comme tel. C'est

pourquoi il est nécessaire d'introduire une notion de seuil. Les spectres inconnus ayant une distance minimale supérieure à ce seuil seront dans ce cas déclarés non-classés. Ce seuil a alors pour objectif de limiter le nombre de spectres "mal classés" en espérant que les spectres attribués au bon groupe n'aient pas une distance supérieure au seuil, ce qui les qualifierait également de non-classés.

Le critère de seuil est bien connu pour la distance de Mahalanobis, puisque son carré suit une distribution de χ^2 , le degré de liberté correspondant au nombre de composantes utilisées. Le second paramètre correspond ici à la probabilité que la distance minimale entre le spectre inconnu et chaque groupe soit supérieure au seuil. Celui-ci a été choisi de manière empirique pour chaque étude. Puisqu'en réalité chacun des spectres étudiés était représenté par une classe dans le modèle, nous avons évalué ce seuil de telle manière que les spectres bien classés aient une distance inférieure à celui-ci.

En ce qui concerne la classification, deux méthodes sont utilisées :

- Classification d'un spectre considéré comme inconnu, mais avec des spectres du même groupe dans le modèle : le test de Jackknife (WU, 1986). Si le modèle contient X spectres, alors on va enlever 1 spectre et recréer le modèle avec les X-1 spectres. Le but ensuite est de classer ce spectre dans le bon groupe.
- Classification d'un spectre totalement inconnu comme par exemple un spectre moyen. Le modèle quant à lui contient l'ensemble des spectres acquis pour chaque groupe. Par exemple, on a acquis X spectres sur Y roches différentes. On veut classer le spectre moyen pour chaque type de roches, soit en utilisant un modèle créé à partir d'une base de données, soit en utilisant le modèle réalisé à partir des X spectres acquis sur ces Y roches.

7.2 LE TRAITEMENT DES DONNÉES

Les données utilisées pour ces études qualitatives d'analyse en composantes indépendantes ont toutes subi la même base de traitement, présentée dans la section 5.2, c'est à dire un débruitage, la soustraction de la ligne de fond, ainsi que la calibration en longueur d'onde et le ré-échantillonnage.

En plus de ces traitements habituels, il est possible d'appliquer d'autres traitements aux données qui peuvent influencer les résultats de l'ACI. Quatre traitements sont possibles :

- analyser la totalité du spectre, c'est-à-dire les 6144 canaux,
- ne considérer que les raies qui présentent le plus de variance, car ce sont elles qui portent le plus d'information sur les variations entre les spectres. Pour cela, on ne garde que les raies ayant une variance plus grande que la moyenne du spectre variant. Ceci permet de limiter le nombre d'observations, et donc de rendre plus rapide l'exécution du modèle
- ne pas normaliser le spectre (soit total, soit ne contenant que les raies les plus variables)
- normaliser le spectre par son écart type. Ceci permet d'améliorer l'importance relative d'un faible signal.

7.3 PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES ÉTUDES RÉALISÉES ET MÉTHODOLOGIE

Le tableau 7.1 présente les trois études principales réalisées au cours de ce chapitre.

A. ACI sur les données de calibrations	Les différents modèles Influence du continuum Influence de la distance
B. Effet de la cristallisation sur les ACI	Données acquises sur basaltes hétérogènes Données acquises sur basaltes hétérogènes et minéraux Données acquises sur cibles homogènes Données acquises sur données de calibration
C. ACI sur des pôles purs d'argiles	modèle classification

TABLE 7.1 – Tableau représentant les différentes études réalisées au cours de ce chapitre.

La première étude concerne l'application de l'ACI sur les données de calibration du mois d'avril 2010. Le modèle pour chacune des distances est présenté, ainsi que l'influence du choix du traitement des données sur le test de Jackknife. Ensuite, l'effet du continuum et de la distance sont également étudiés. La seconde étude concerne l'effet de la cristallisation sur la classification de basaltes. Pour cela, les modèles sont construits en utilisant différentes données : celles acquises sur des basaltes naturels et hétérogènes (présentant des phénocristaux), ces mêmes données associées à des données acquises sur des minéraux, celles acquises sur des basaltes homogènes (de même composition), celles acquises sur les données de calibration de juin 2010. La troisième étude concerne la classification de pôles purs d'argiles.

Une des limitations de la technique ACI est que le nombre de composantes nécessaires pour le modèle n'est pas connu à l'avance. Chaque composante peut être représentée graphiquement sous forme de spectre, c'est pourquoi on peut l'associer à un ou plusieurs éléments chimiques. Dans chacune des études, un modèle est créé en faisant varier le nombre de composantes (2, 3, ..., nombre de spectres total). A chaque fois, les composantes issues du modèle sont observées. Si par exemple à la $X^{\text{ème}}$ composante, une d'entre elles n'a plus de sens spectral, alors le nombre de composantes à utiliser pour le modèle correspond au nombre de composantes $X-1$. Le modèle est alors créé avec ce nombre de composantes qui est conservé (voir section 6.2.2).

Chacune des études présentées dans le tableau 7.1 se décompose selon le même schéma :

- Création du modèle sur la base des spectres connus, avec analyse des composantes significatives et leurs coefficients de corrélation,
- Classification : test de Jackknife en faisant varier le nombre de composantes et le traitement appliqué aux données. Lorsque la meilleure classification est obtenue avec un nombre de composantes différent de celui du modèle, un modèle est recréé avec ce nouveau nombre de composantes. Celles-ci sont alors détaillées.

- Classification du spectre moyen pour chaque groupe (pour l'effet de la cristallisation et les argiles seulement)

L'ACI et la classification sont deux étapes différentes. Dans un premier temps, l'algorithme JADE est utilisé pour la création du modèle avec les spectres connus (de référence), et ainsi pour l'identification des composantes indépendantes. Par la suite, la distance entre les spectres à classer et les différents groupes est calculée pour la classification, en utilisant les résultats de l'ACI.

7.4 ACI SUR LES DONNÉES DE CALIBRATION DU TVAC

Le vaste jeu de données utilisé ici est idéal pour ce type d'étude. L'objectif est de comprendre l'effet du traitement appliqué aux données sur leur classification, ainsi que l'effet de la présence du continuum dans les spectres. L'influence de la distance est également observée puisque sur Mars les données seront acquises à des distances différentes.

7.4.1 PRÉSENTATION DES DONNÉES DU TVAC

Les données utilisées pour cette étude sont celles acquises lors des calibrations du modèle de vol (FM) à Los Alamos, lorsque l'instrument était placé à froid (TVAC : Thermal and VACuum chamber). Quatre jeux différents de données sont obtenus : à 1.5 m, à 3 m, à 5 m et à 7 m de l'instrument. Les différents modèles ainsi obtenus seront comparés dans un premier temps. Ensuite on appliquera la classification des spectres, selon le traitement appliqué aux données mais aussi selon leur distance.

Dans le cadre de l'étude sur les paramètres, le continuum ou encore l'effet de la distance, les données acquises par le FM lors du TVAC ont été utilisées. Lors de ces tests, les cibles ont été placées à différentes distances dans un environnement martien (100 % de CO₂). Sur chacune d'elle, 4 séries de 50 tirs chacun à 10Hz 100 A ont été réalisés. Parmi les cibles placées à 1.5 m et à 3 m du FM, 25 d'entre elles ont été sélectionnées : le tableau 7.2 présente le nom de chaque cible ainsi que le type de roche qu'elles représentent. Les cibles analysées à 5 et 7 m, sont au nombre de 18 : il s'agit des mêmes cibles que précédemment, sans les verres basaltiques (norite, picrite, shergottite), la mélanterite, le graphite, le basalte "NBS-688", et le basalte "Ultramafic". Toutes ces cibles sont principalement des roches volcaniques, les cibles de calibration (Fabre *et al.*, 2011) et (Wiens *et al.*, 2010), ainsi que de la dolomite, et des sédiments.

n°	nom	type	n°	nom	type	n°	nom	type
1	AVG-2	Trachyandésite	11	JB-2	Basalte	21	Picrite	verre basaltique
2	BEN	Foïdite	12	JB-3	Basalte (Japon)	22	SGR-1	Schiste
3	BIR-1	Basalte d'Islande	13	JDO-1	Dolomite	23	STSD-1	sédiment riche en C et H
4	BK-2	Trachyte	14	KGa-2	Kaolinite+ Gypse	24	Shergottite	verre basaltique

5	BT-2	Basalte	15	MHC2319	Mélanterite	25	Ultramafic	Basalte
6	BVHO-2	Basalte d'Hawaï	16	NAu-Hi-S	Céramique riche en S			
7	GBW 07110	Andésite	17	NAu-Lo-S	Céramique pauvre en S			
8	Graphite	Graphite	18	NAU-Mid-S	Céramique			
9	JA-2	Andésite	19	NBS-688	Basalte			
10	JA-3	Andésite	20	Norite	Verre basaltique			

TABLE 7.2 – Table des types de roches utilisées lors de la calibration du modèle de vol, durant les tests thermiques à Los Alamos. Ces cibles ont été placées à 1.5 m et à 3m de l'instrument, sous environnement martien.

Les données ont été traitées comme expliqué dans la section 5.2. Cependant les spectres acquis par cible ont été moyennés par groupe de 10 pour obtenir à la fin seulement 20 spectres par cible. Par conséquent, les modèles des données à 1.5 m et à 3 m contiennent 500 spectres (20 spectres * 25 cibles), et ceux à 5 et 7 m en contiennent 360.

7.4.2 LES MODÈLES

D'après le nombre de spectres par groupe, 19 composantes sont théoriquement possibles pour le modèle. La méthodologie expliquée dans la section 7.3 est appliquée pour déterminer le nombre de composantes. Seules 9 composantes ont un sens d'un point de vue élémentaire. Les modèles des données acquises à 1.5 m et à 3 m sont comparés entre eux puisqu'ils présentent les mêmes types de roches. De même pour les modèles des données à 5 et 7 m qui contiennent moins de groupes de roches.

Le tableau 7.3 résume les composantes issues des modèles des données acquises à 1.5 m et à 3 m, avec leurs corrélations avec les types de roches. Les 9 composantes représentent les mêmes éléments, quelle que soit la distance. Ces deux modèles utilisent des données acquises sur exactement les mêmes cibles, sauf qu'elles ont été placées à des distances différentes. L'énergie déposée sur la cible est donc différente entre ces 2 jeux de données. Aucune composante particulière n'est issue de cette différence de distance, puisque dans ces deux modèles les composantes sont les mêmes d'un point de vue chimique.

Le tableau 7.4 résume les composantes issues des modèles des données acquises à 5 et 7 m. Ici les deux modèles n'ont pas le même nombre de composantes : celui des données acquises à 5 m en présente 9, alors que celui des données à 7 m n'en contient que 8. Cependant ces 8 composantes représentent les mêmes éléments chimiques dans les deux modèles, respectivement à 5 et 7 m. La 9^{ème} composante, qui représente H dans le modèle à 5 m, n'est pas exploitable dans le modèle à 7 m car elle mélange de l'information sur H (anticorrélé) avec d'autres éléments (O, Na, Ca,..) et le spectre de

Composante	Roches bien corrélées	Roches mal corrélées
Ca	Dolomite "JDO-1"	Mélanterite et Graphite
Mg	Basalte "Ultramafic"	Mélanterite
C+O	Graphite	Dolomite "JDO-1"
Na	Andésite "JA-3"	Dolomite "JDO-1"
Fe	Mélanterite	Graphite
Li	Céramiques	le reste
Ti	Andésite "JA-2"	Dolomite "JDO-1"
K	Trachyandésite "BK-2"	Graphite
H	Graphite et schiste "SGR"	le reste

TABLE 7.3 – Table présentant les composantes issues des modèles des données acquises à 1.5 m et à 3 m, ainsi que leurs corrélations avec les différentes cibles. Ces deux modèles présentent exactement les mêmes composantes qui discriminent les mêmes groupes de roches.

Composante	Bonne corrélation		Mauvaise corrélation	
	5m	7m	5 m	7 m
Ca		Dolomite "JDO-1"		le reste
Mg		Dolomite "JDO-1"		Basalte "BT-2"
Al		Andésite "JA-3"		Dolomite "JDO-1"
Na		Andésite "JA-3"		Dolomite "JDO-1"
Fe		Céramique "High-S"		Dolomite "JDO-1"
Li		Céramiques		le reste
Ti		Basalte "BIR-1"		Céramique "High-S"
K		Basalte "BT-2"		Dolomite "JDO-1"
H	–	schiste "SGR"	–	le reste –

TABLE 7.4 – Table présentant les composantes issues des modèles des données acquises à 5 m et à 7 m, ainsi que leurs corrélations avec les différentes cibles. Ces deux modèles présentent principalement les mêmes composantes qui discriminent les mêmes groupes de roches, sauf pour une composante.

cette composante (figure 7.1) présente des lacunes¹ ; cette composante est donc écartée dans le modèle à 7 m.

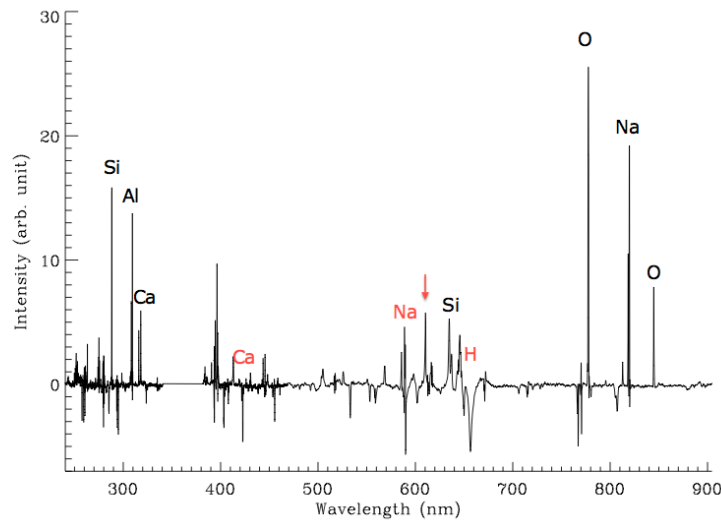


FIGURE 7.1 – Dernière composante du modèle des données acquises à 7 m, en considérant le cas à 9 composantes, comme pour le modèle des données acquises à 5 m.

Ces différences peuvent s'expliquer par le fait qu'entre 5 et 7 m le signal obtenu est différent, à cause de la perte en énergie déposée sur la cible. Les spectres du schiste acquis à 7 m diffèrent de ceux acquis à 5 m : les raies d'hydrogène et d'oxygène sont moins intenses (figure 7.2). Puisque cette raie d'H est moins importante, elle ne constitue donc plus une composante indépendante.

7.4.3 LA CLASSIFICATION

Dans un premier temps nous voulons comparer l'effet du traitement sur la classification des données. Pour cela, nous avons construit un modèle en utilisant chacun des 4 jeux de données (1.5 m, 3 m, 5 m, et 7 m), et pour chacun des types de traitement possible (voir section 7.2). Pour chacun des modèles de distance nous avons réalisé un test de Jackknife. Les composantes obtenues sont un sous-ensemble ou une combinaison des composantes identifiées dans les tableaux 7.3 et 7.4 (obtenus avec tous les spectres de toutes les classes de roche). Pour cette étude, la notion de seuil n'est pas prise en compte. Tous les spectres inconnus vont donc être attribués à un groupe.

1. Cette composante n'a pas de sens réel car par exemple seules les 2 raies du Na vers 818 et 819 nm sont observables, alors qu'elles ont le même degré d'ionisation que celles situées à 589 nm et qui ne sont pas observables. De plus, les raies du Ca dans l'UV sont présentes, contrairement à celles du VIS, et du VNIR (celles qui pourraient correspondre à celles vers 610 nm sont marquées d'une flèche car elles ne sont pas très distinctes). Normalement, si l'on observe celles de l'UV, on devrait observer également celles du VNIR distinctement, puisqu'elles sont de même degré d'ionisation.

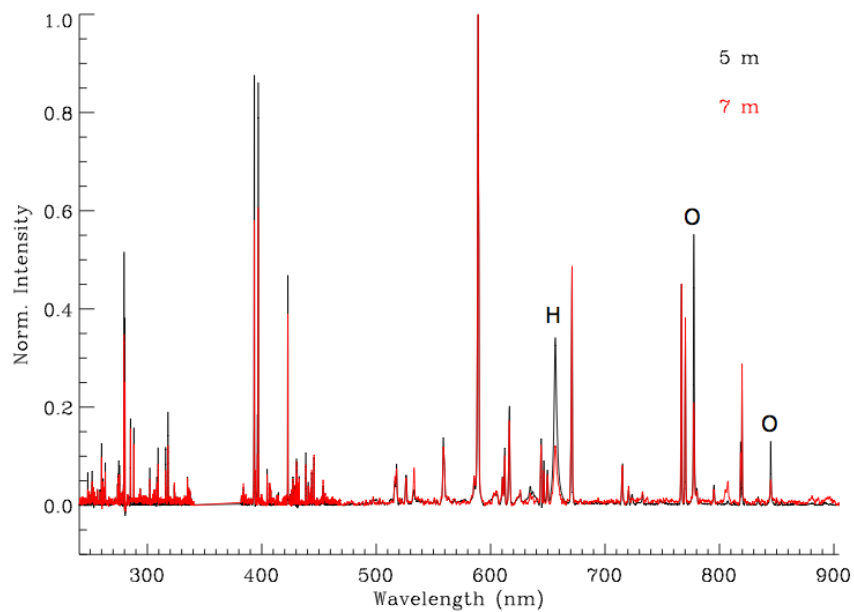


FIGURE 7.2 – Spectre acquis sur de schiste à 5 m (en noir) et à 7 m (en rouge). Les deux spectres sont normalisés par leur maximum d'intensité.

La figure 7.3 montre que les spectres inconnus peuvent être classés à 100 % dans le bon groupe, à condition d'utiliser la totalité du signal et suffisamment de composantes, au moins 6. Lorsque la totalité du signal est considérée (courbes bleues, figure 7.3) le fait de normaliser ou non les données n'influence pas significativement les résultats. Quelle que soit la distance d'acquisition des données, les mêmes tendances sont observées. Par contre, si on ne considère pas tout le signal mais seulement les raies présentant le plus de variance, alors il est plus difficile d'obtenir une classification correcte. Seul le modèle à 1.5 m atteint tout de même les 100 % de roches bien classées avec 9 composantes, alors que les autres modèles (3 m, 5 m et 7 m) n'y parviennent pas (courbes jaunes et rouges, figure 7.3). De plus, on constate que le taux de bonne classification diminue lorsque la distance à la cible augmente. Les résultats sont meilleurs en utilisant les données normalisées, surtout à grandes distances. Cette étude révèle que les raies les plus variables ne sont pas les seules à contenir de l'information, et en réduisant la dimensionalité des données (nombre de canaux ou de composantes considérées) de façon excessive, on risque de ne plus pouvoir classer les roches correctement. Les analyses qui suivent ne concernent alors que les résultats obtenus en utilisant tout le spectre sans normalisation, et en considérant 6 composantes. Le tableau 7.5 présente la correspondance des lettres des figures 7.4, 7.5, 7.6 et 7.7 avec les cibles analysées.

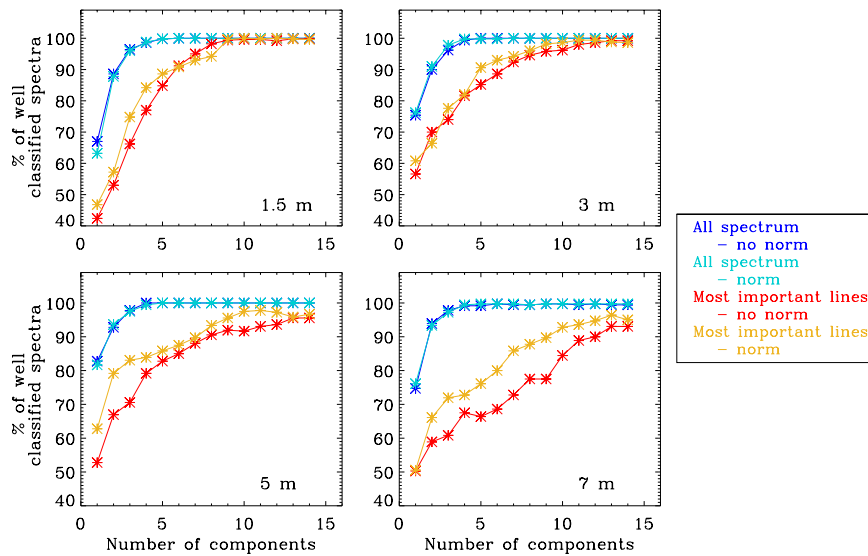


FIGURE 7.3 – Comparaison des résultats obtenus pour chacune des distances, selon les paramètres pris en compte.

Lettre	Cible correspondante	Lettre	Cible correspondante
a	Trachy-andésite "AVG-2"	n	Kaolinite+Gypse "KGa-2"
b	Foïdite "BEN"	o	Mélanterite "MHC 2319"
c	Basalte d'Islande "BIR-1"	p	Céramique "NaU-Hi-S"
d	Trachyte "BK-2"	q	Céramique "NaU-Lo-S"
e	Basalte "BT-2"	r	Céramique "NaU-Mid-S"
f	Basalte "BVHO-2"	s	Basalte "NBS-688"
g	Andésite "GBW 07110"	t	Norite
h	Graphite	u	Picrite
i	Andésite "JA-2"	v	Schyste "SGR-1"
j	Andésite "JA-3"	w	Sédiment "STSD-1"
k	Basalte "JB-2"	x	Shergottite
l	Basalte "JB-3"	y	Basalte "Ultramafic"
m	Dolomite "JDO-1"		

TABLE 7.5 – Correspondance des lettres avec les cibles analysées pour les figures suivantes présentant les composantes et leurs corrélations avec les différentes cibles.

modèle des données à 1.5 m

Les composantes issues du modèle d'ACI pour les données acquises à 1.5 m sont représentées en figure 7.4, ainsi que leurs coefficients de corrélation pour chaque type de roche. La première composante contient les raies du calcium. Cette composante caractérise la plupart des types de roches, particulièrement la dolomite (groupe m), le mélange kaolinite + gypse (groupe n), ainsi que la shergottite (groupe x). Cette composante cependant est mal corrélée avec le graphite (groupe h) et la mélanterite (groupe o), ce qui est logique puisqu'ils ne contiennent pas de calcium. La deuxième composante représente les raies du magnésium. Celle-ci caractérise principalement le basalte "Ultramafic" (groupe y), et le basalte "BEN" (groupe b), même si leur variabilité est plus importante. De même, le graphite (groupe h) et la mélanterite (groupe o) sont mal corrélés avec

cette composante puisqu'ils ne contiennent pas de magnésium. La troisième composante montre les raies du sodium. Celle-ci est bien corrélée au basalte "BK2" (groupe d), ainsi qu'à l'andésite "JA3" (groupe j). La dolomite (groupe m) est le type de roche le moins corrélé avec le sodium. La quatrième composante ne montre que les raies du fer. Elle est particulièrement bien corrélée avec la mélanterite (groupe o). La cinquième composante, ne représentant que les raies du lithium, caractérise 4 groupes de roches : le "KGA-2" (roche n, qui est un mélange de kaolinite et gypse), ainsi que les 3 céramiques des cibles de calibration. La dernière composante contient les raies du titane. Celle-ci est particulièrement mal corrélée avec le graphite (groupe h). Pour les autres groupes, celle-ci n'est pas vraiment discriminante.

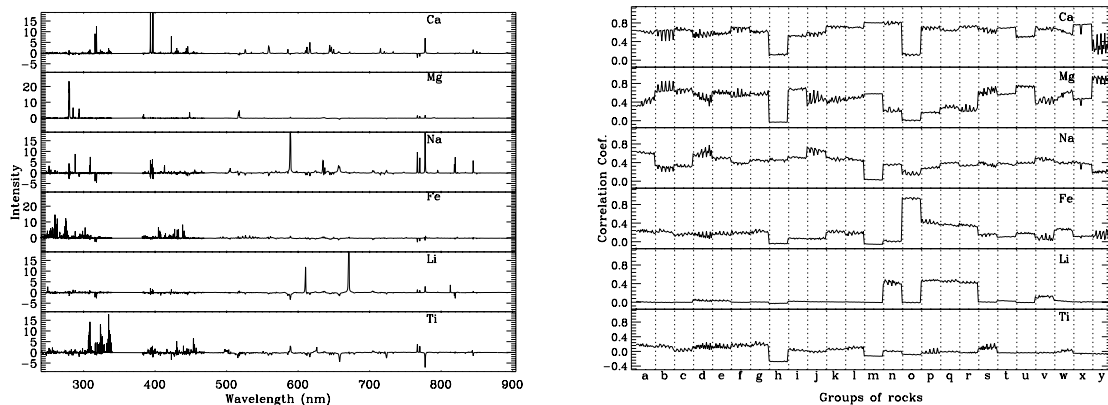


FIGURE 7.4 – Présentation graphique des composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de roche (à droite), pour les données acquises à 1.5 m. Sur chaque type de roche (lettres a à y), 20 spectres ont été acquis et corrélés aux composantes ACI (représentant les éléments Ca, Mg, Na, Fe, Li et Ti). C'est ce facteur de corrélation pour chacun de ces spectres qui est représenté sur le graphique de droite.

modèle des données à 3m

Les composantes résultantes du modèle des données à 3 m sont représentées en figure 7.5. La première composante représente les raies du calcium. Celle-ci représente principalement la dolomite (groupe m), mais est moins corrélée avec les roches telles que la mélanterite (groupe o) et le graphite (groupe h). La deuxième composante montre les raies du magnésium. Elle présente une forte corrélation avec le basalte "Ultramafic" (groupe y). De même, le graphite n'est pas corrélé avec cette composante du magnésium. La troisième composante présente les raies du sodium et représente principalement avec le groupe d'andésite "JA3" (groupe i). La composante n°4 représente les raies du titane, sodium et potassium. Les cibles les moins corrélées à cette composante sont la dolomite (groupe m) et le graphite (groupe h). La cinquième composante représente les raies du fer, et caractérise le groupe des mélanterites (groupe o). La sixième composante est le lithium. Celle-ci caractérise le mélange de kaolinite et gypse (groupe n, "KGA-2"), et les céramiques de calibration (groupes p, q, et r).

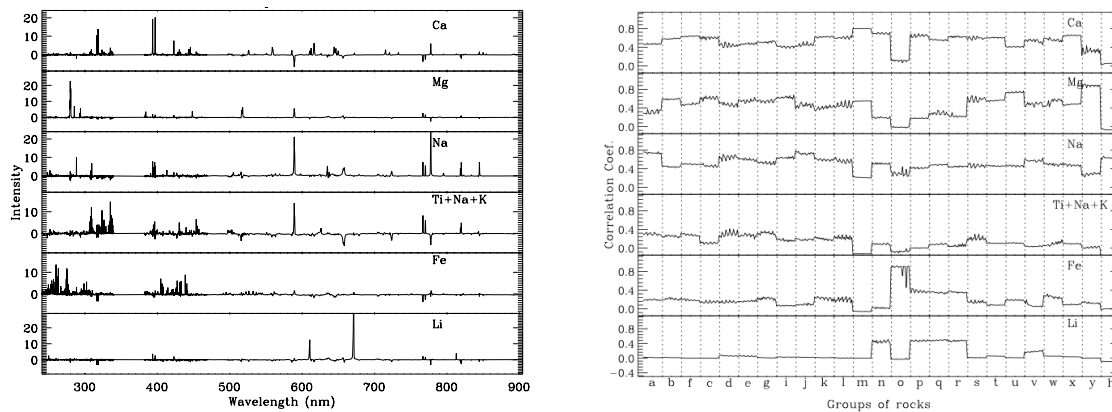


FIGURE 7.5 – Représentation graphique des composantes des spectres (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de roche (à droite), pour les données acquises à 3 m. Sur chaque type de roche (lettres a à y), 20 spectres ont été acquis et corrélés aux composantes ACI (représentant les éléments Ca, Mg, Na, Ti et Na+K, Fe, Li). C'est ce facteur de corrélation pour chacun de ces spectres qui est représenté sur le graphique de droite.

modèle des données à 5m

Les composantes issues du modèle des données à 5 m sont représentées en figure 7.6. La première composante correspond aux raies du calcium. Celle-ci caractérise bien toutes les roches, car ici toutes les cibles contiennent du calcium (contrairement à précédemment où le modèle possédait du graphite et de la mélantérite). Cependant cette composante représente plus particulièrement la dolomite (groupe m). La deuxième composante présente des raies du sodium. La dolomite (groupe m) est mal corrélée avec cette composante, alors que les andésites "JA3" (groupe j) sont les mieux corrélées. La troisième composante présente les raies du magnésium. Cette composante caractérise principalement la dolomite (groupe m), puisque celle n'est constituée que de Mg et Ca. La 4^{ème} composante correspond aux raies du lithium. Elle est caractéristique des céramiques de calibration (groupes p, q et r), ainsi que du mélange gypse et kaolinite (groupe n). La cinquième composante représente les raies du fer et du titane. Cette composante est mal corrélée avec la dolomite (groupe m) et le mélange de gypse et kaolinite (groupe n). Enfin, la sixième composante correspond au potassium. Elle caractérise le basalte "BT-2" (groupe e).

modèle des données à 7m

Les composantes de ce modèle sont représentées en figure 7.7. La 1^{ère} composante représente les raies du calcium. Elle caractérise, comme pour le modèle précédent, la dolomite (groupe m). La 2^{ème} composante représente les raies du sodium et du potassium. La dolomite est également mal corrélée avec cette composante Na, qui représente principalement les andésites "JA3" (groupe j). La 3^{ème} composante correspond au spectre du magnésium. Celle-ci caractérise les groupes de la dolomite (groupe m), de l'andésite "JB3" (groupe i) et du basalte "BIR-1" (groupe c). La 4^{ème} composante correspond aux deux raies du lithium. De même que pour les autres modèles, cette composante caractérise les cibles de calibration ainsi que le mélange de gypse et kaolinite (groupes p, q, r, et n, respectivement). La cinquième composante représente l'aluminium. Cette composante représente en particulier le mélange kaolinite et gypse (groupe n), ainsi que les andésites "JA2" et "JA3" (groupes i et j, respectivement). Elle est principalement mal

corrélée avec la dolomite. La dernière composante présente les raies du titane et du fer. Elle caractérise les groupes de basaltes "JB2" et "JB3" (groupes k et l, respectivement), et le basalte "GBW 07110", groupe g.

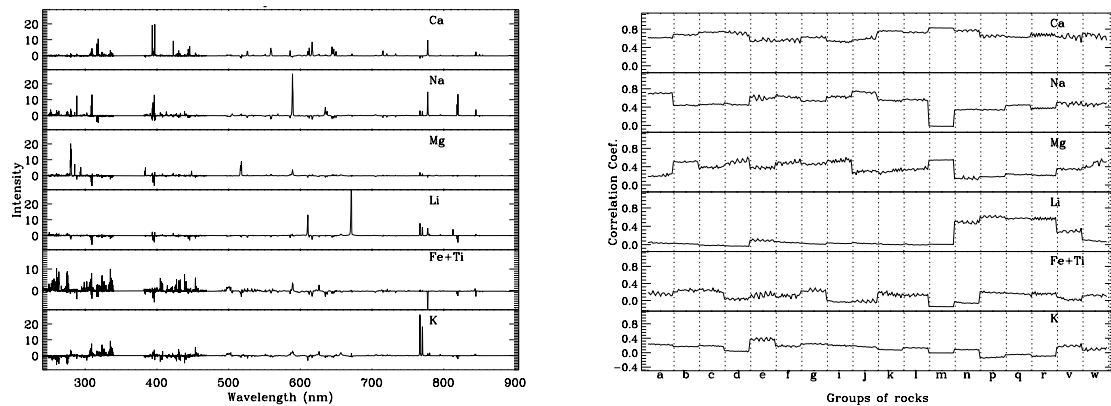


FIGURE 7.6 – Présentation graphique des composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de roche (à droite), pour les données acquises à 5 m. Sur chaque type de roche (lettres a à w), 20 spectres ont été acquis et corrélés aux composantes ACI (représentant les éléments Ca, Na et K, Mg, Li, Al, Fe et Ti). C'est ce facteur de corrélation pour chacun de ces spectres qui est représenté sur le graphique de droite.

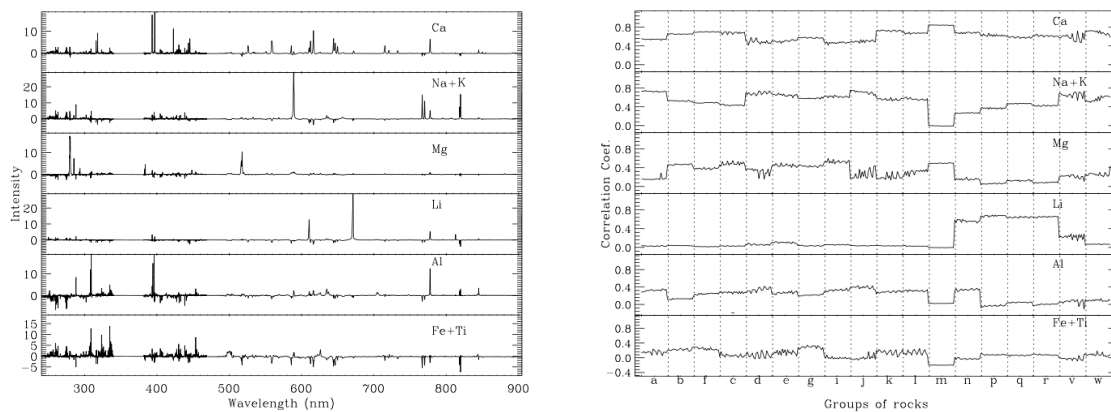


FIGURE 7.7 – Présentation graphique des composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de roche (à droite), pour les données acquises à 7 m. Sur chaque type de roche (lettres a à w), 20 spectres ont été acquis et corrélés aux composantes ACI (représentant les éléments Ca, Mg, Na, Fe, Li et Ti). C'est ce facteur de corrélation pour chacun de ces spectres qui est représenté sur le graphique de droite.

7.4.4 RÉSUMÉ

Cette étude montre que chacun des groupes de roches est correctement classé si les données utilisées concernent tout le spectre, normalisé ou non, en utilisant au moins 6 composantes.

Les composantes ACI sont généralement associables à 1 seul élément, ce qui donne un sens géochimique, tout en étant plus robuste que l'analyse d'une seule raie par élément. Ceci permet d'établir des classifications (d'après la distance d'un spectre inconnu

à des spectres de références) et/ou des caractérisations (corrélation d'un spectre inconnu aux composantes ACI représentant des éléments) avec un taux de succès satisfaisant.

En ce qui concerne les modèles des données acquises à 1.5 m et 3 m, ils contiennent des spectres acquis sur les mêmes jeux d'échantillons. La seule différence est la distance à laquelle ces échantillons ont été placés. Avec le modèle ACI établi pour chacun de ces 2 jeux de données, on remarque que les 6 composantes qui ressortent sont globalement les mêmes, et discriminent les groupes de roche de la même manière (tableau 7.6).

Les modèles des données acquises à 5 et 7 m présentent principalement les mêmes composantes. Une différence est observée sur le fait qu'à 7 m on obtient une composante Na+K, alors qu'avec les données acquises à 5 m la composante Na n'est pas associée au potassium (ces composantes légèrement différentes permettant de discriminer les mêmes groupes de roches). Pour les données acquises à 7 m, le potassium étant associé au sodium pour faire une composante à part entière, il en ressort alors une 6^{ème} composante autre que du potassium, et qui est de l'aluminium. Ces deux composantes (K et Al) ne permettent pas de discriminer les mêmes groupes de roches, selon leurs coefficients de corrélations.

Cependant, pour un même nombre de composantes, la distance d'acquisition ne semble pas intervenir dans la détermination des composantes. Les raies élémentaires doivent donc évoluer de manière comparable avec un changement de distance (l'intensité absolue semble simplement diminuer alors que l'intensité relative entre les raies varie peu sur tout le domaine spectral).

Composante	Bonne corrélation	Mauvaise corrélation
Ca	Dolomite "JDO-1"	Graphite et Mélangite
Mg	Basalte "Ultramafic"	Graphite
Na	Andesite "JA-3"	Dolomite "JDO-1"
Fe	Mélangite	Dolomite "JDO-1" et Graphite
Li	Céramiques	le reste
Ti	Basalte "GBW 07105"	Dolomite "JDO-1" et Graphite

TABLE 7.6 – Table présentant les 6 composantes obtenues pour chacun des modèles à 1.5 m et 3 m, permettant une classification à 100 %. Les corrélations des composantes avec les différentes cibles sont également résumées.

7.4.5 INFLUENCE DU CONTINUUM

Le continuum est enlevé du spectre au début de l'étape de traitement des données (voir section 5.2), car celui-ci ne contient pas (ou très peu) d'informations spectrales comparées aux raies d'émission. Cependant, ce continuum est dépendant des émissions de "Bremsstrahlung", ainsi que des recombinaisons d'ions/électrons au sein du plasma. La manière d'évaluer ce continuum est une procédure manuelle et non automatique, ce qui peut alors engendrer quelques différences entre plusieurs spectres ou plusieurs utilisateurs. Nous avons donc voulu évaluer son influence sur les résultats de l'ACI.

Composante		Bonne corrélation		Mauvaise corrélation	
5m	7m	5m	7m	5m	7m
Ca		Dolomite "JDO-1"		/	
Mg		Dolomite "JDO-1"		kaolinite+gypse	
Na	Na+K	Andésite "JA-3"		Dolomite "JDO-1"	
Fe+Ti		Basalte "GBW07105"		Dolomite "JDO-1"	
Li		Céramiques		le reste	
K	Al	Basalte "BT2"	andésite "JA3"	céramique "Nau2-Hi-S"	

TABLE 7.7 – Table présentant les 6 composantes obtenues pour chacun des modèles à 5 m et 7 m, permettant une classification à 100 %. Les corrélations des composantes avec les différentes cibles sont également résumées.

Pour cela, nous avons utilisé le même jeu de données acquises à 3 m, lors du TVAC. La seule différence est que ces données ont conservé leur continuum. On dispose du même nombre de groupe, et du même nombre de roches/groupe.

Avec ce jeu "bis" des données à 3 m, nous avons effectué un test de Jacknife pour 2 à 15 composantes. Également à partir de 6 composantes, comme précédemment, 100 % des spectres peuvent être bien classés. Les composantes obtenues sont les mêmes que celles issues du modèle des données à 3 m sans continuum (table 7.8).

Sans continuum	Avec continuum
Ca	Ca
Mg	Mg
Na	Na
Ti + Na + K	Ti + Na + K
Fe	Fe
Li	Li

TABLE 7.8 – Table résumant les composantes obtenues pour le modèle ACI avec les données à 3 mètres, sans le continuum et avec le continuum.

Les spectres ainsi obtenus sont présentés sur la figure (7.8). Les mêmes composantes sont observées entre les données sans continuum et celles avec. Cependant, la composante représentant les raies du titane contient du continuum, de même que celle représentant le fer. Le continuum n'est observé qu'à la fin du domaine spectral, dans le VNIR (à partir de 500 nm). Ce continuum étant observé dans les composantes Fe et Ti, il serait éventuellement lié aux cibles riches en fer et /ou titane. Malgré la présence de ce continuum dans ces deux composantes, aucune différence majeure n'est observée, ce qui implique que le continuum ne contribue pas de manière forte sur la détermination des composantes indépendantes du signal. Ceci permet de conclure que le continuum n'est pas un facteur majeur pour la construction du modèle.

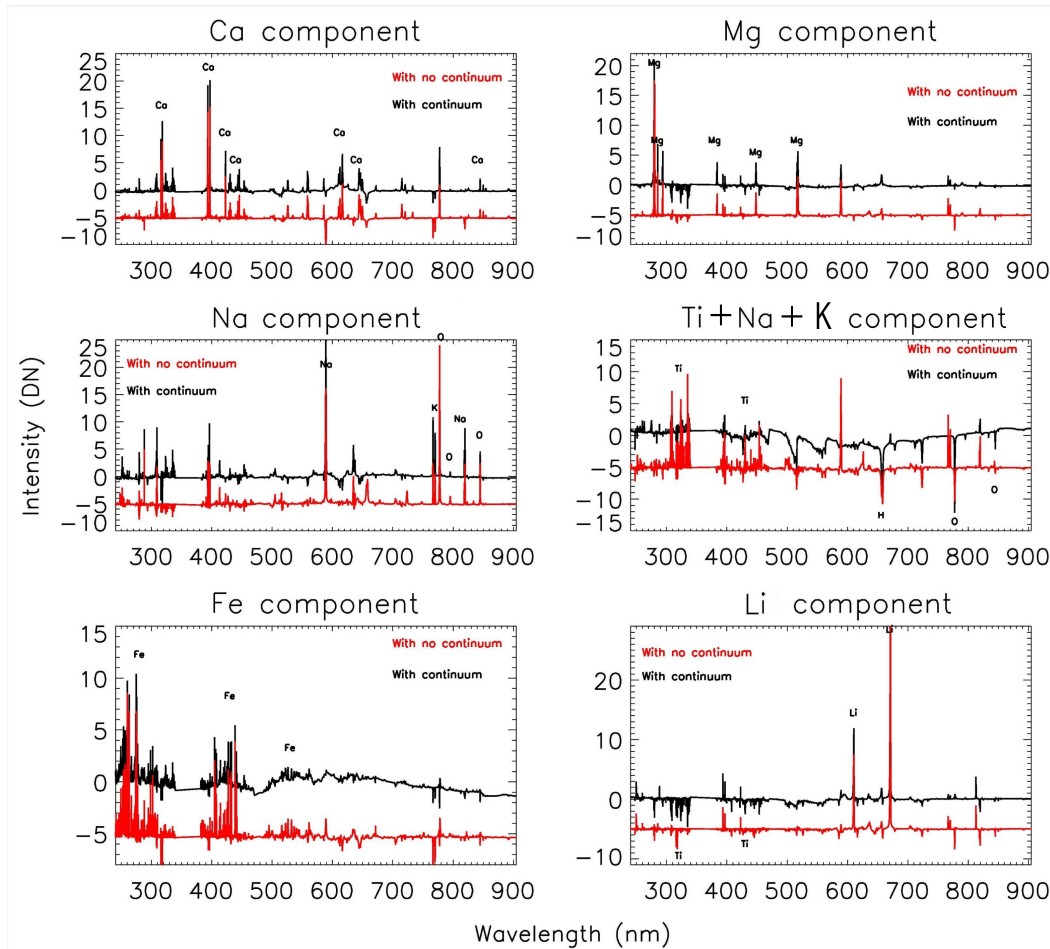


FIGURE 7.8 – Comparaison des composantes obtenues avec le modèle à 3 m, avec (en noir) et sans continuum (en rouge). La courbe rouge est décalée en ordonnée pour plus de visibilité.

7.4.6 EFFET DE LA DISTANCE

Jusque là un test de Jackknife avait été appliqué sur chacun des jeux de données. Nous avons donc classé les spectres inconnus avec un modèle construit sur des données acquises dans les mêmes conditions et à la même distance que les spectres inconnus.

Le but maintenant de cette étude est de tester la classification en utilisant des spectres inconnus n'étant pas acquis à la même distance que ceux du modèle. Pour cela nous avons utilisé comme modèle d'abord les données acquises à 1.5 m, pour classer les spectres acquis à 3 m, 5 m et 7 m. La même procédure est utilisée pour chacun des modèles. L'objectif final étant de comprendre en quoi l'effet de la distance a une importance sur la classification des roches.

Les données inconnues correspondent à seulement 1 spectre par groupe de roches. C'est-à-dire que pour classer des données acquises à 1.5 m ou 3 m, qui contiennent 25 groupes différents, il y a 25 spectres inconnus, représentant chacun un groupe. De même, pour les données acquises à 5 m et 7 m, il y a 18 spectres inconnus, représentant chacun une classe de roches. Nous avons essayé de classer les données inconnues de chacune des distances avec chacun des modèles, avec aussi chacun des paramètres applicables

aux données.

La figure 7.9 présente les résultats de la classification des différents spectres inconnus pour chacun des modèles, et pour chacun des types de traitement des données. Évidemment, les données inconnues présentes dans le modèle sont toujours classées à 100 % de réussite (classification des données à 1.5 m avec le modèle à 1.5 m par exemple). Néanmoins, quelque soit le paramètre utilisé (normalisation ou non, tout le signal ou non), plus la distance entre les spectres inconnus et ceux du modèle est grande, moins les spectres inconnus sont bien classés.

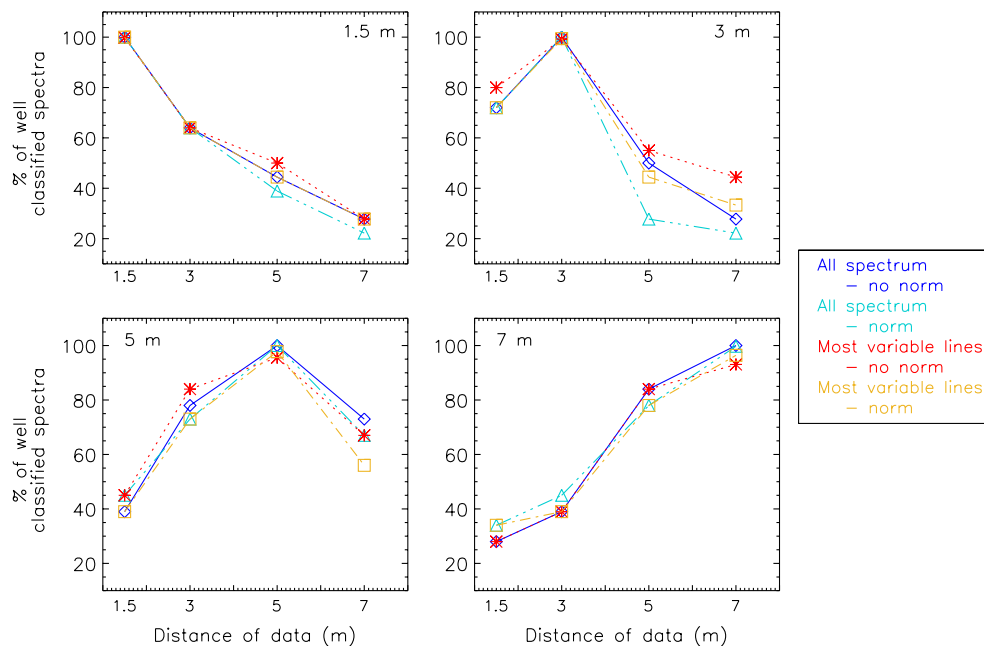


FIGURE 7.9 – Comparaison des résultats obtenus pour chacun des modèles utilisés, selon les paramètres pris en compte. Chaque graphique représente un modèle utilisant une distance pour classer les données de chacune des distances. La distance du modèle est indiquée sur chaque graphique.

Les différences observées selon le traitement appliquées aux données sont en générales relativement faibles (moins de 10 %), sauf pour le modèle utilisant les données à 3 m. De manière globale, quelque soit le modèle utilisé, une meilleure classification est obtenue en utilisant le spectre ne contenant que les raies les plus variables, sans normalisation (en rouge). En ce qui concerne le modèle des données à 1.5 m, le fait de prendre tout le spectre apporte les mêmes résultats, sauf pour la classification des données à 5 m, où le meilleur résultat est obtenu avec seulement les raies les plus variables. Pour le modèle des données à 3 m, l'utilisation du signal réduit est toujours la meilleure solution, même si pour classer les données du modèle l'utilisation de tout le spectre donne le même résultat de 100 % de bonne classification. En ce qui concerne le modèle des données à 5 m, la règle est variable. Si l'objectif est de classer des données acquises à une distance plus petite, alors les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant les raies les plus variables seulement. Pour classer les données du modèle ou encore celles acquises à 7 m, la totalité du spectre apporte un meilleur résultat. Enfin, le modèle des

données à 7 m est à part, puisque pour classer les données du modèle ou encore celles acquises au plus proche (celles à 5 m), il est préférable d'utiliser la totalité du spectre. Cependant, si les données à classer sont acquises à une distance plus lointaine (3 et 1.5 m), alors le meilleur résultat est obtenu en normalisant le spectre total. Ceci peut s'expliquer par le fait que les données acquises à 7 m présentent un signal relativement faible par rapport aux données acquises aux autres distances. Le fait de normaliser les spectres permet alors d'augmenter l'importance du signal des données du modèle. Finalement, la classification est meilleure lorsque le modèle utilisée est construit à partir des données acquises à 5 m. Le pourcentage de classification correcte le plus faible dans ce cas n'est que de 40 %.

La figure 7.10 représente le spectre d'un basalte, acquis à 1.5 m (en noir) et à 7 m (en rouge). La figure 7.10-A superpose les deux spectres. Le spectre acquis à 7 m est presque plat à cette échelle. La figure 7.10-B représente le spectre acquis à 7 m : l'intensité est 10 fois plus faible que celle du spectre acquis à 1.5 m, d'où l'illusion qu'il était pauvre en raies dans la figure du haut, mais l'information est toujours là avec un bon rapport signal/bruit. La figure 7.10-C représente les 2 spectres (le spectre acquis à 1.5 m est déplacé en intensité pour plus de clarté), une fois normalisés par leur écart-type. Cette fois on peut voir que leurs intensités relatives sont comparables, d'où une meilleure classification des données à 1.5 m en utilisant le modèle à 7 m, une fois les données normalisées.

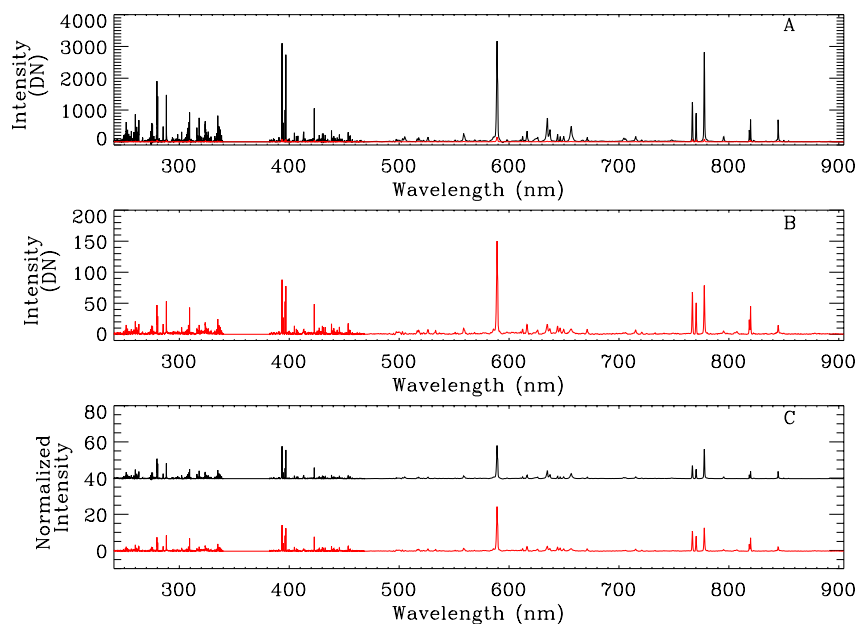


FIGURE 7.10 – Spectres d'un basalte acquis à 1.5 m (en noir) et à 7 m (en rouge). A : les deux spectres sont superposés. B : seul le spectre acquis à 7 m est représenté : son intensité est 10 fois plus faible que celui acquis à 1.5 m. C : Représentation des 2 spectres, après normalisation par leur écart-type.

En conclusion, la figure 7.11 résume les résultats obtenus pour les classements de spectres inconnus ayant une distance différente de celle du modèle. Si les spectres à classer ont une distance relativement proche de celle du modèle (3 mètres maximum),

alors ils seront mieux classés en utilisant le spectre entier, sans normalisation. Au-delà de cet écart de distance, pour obtenir un meilleur classement, il est préférable de n'utiliser que les raies montrant le plus de variations. Enfin, si l'on veut un taux de classement correct à 90 % minimum (courbe rouge, figure 7.11) quelle que soit la distance, alors il est nécessaire de prendre en compte tout le signal sans normalisation. Cependant, la classification des spectres acquis entre 1.9 m et 2.5 m ainsi que de ceux entre 3.4 m et 4.1 m n'atteint pas cette barre de 90 %, mais seulement 85 %. Lors des traitements des données automatiques de ChemCam (voir section 5.1), une correction des distances sera établie, afin de pouvoir mélanger les données acquises, sans que la distance ait une influence sur leur classification.

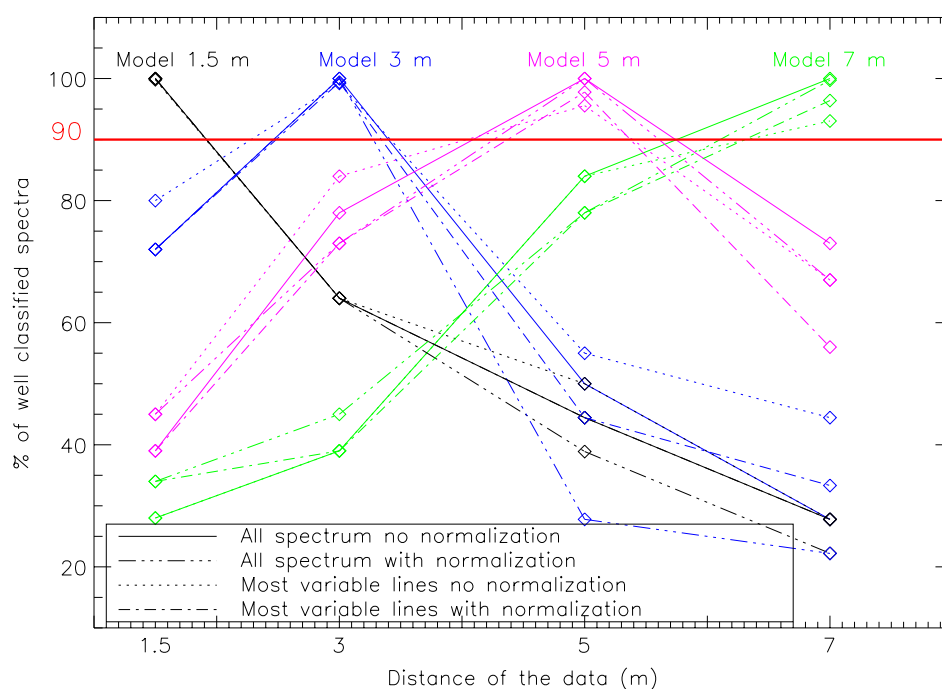


FIGURE 7.11 – Vue d'ensemble des résultats obtenus des classifications des spectres inconnus avec des modèles de distances différentes.

7.4.7 CONCLUSION GÉNÉRALE SUR CETTE ÉTUDE

Les composantes issues du modèle d'ACI sont caractérisées par un ou plusieurs éléments chimiques, ce qui leur donne un sens géochimique. Cette étude a montré que le continuum n'influait pas les composantes issues des modèles. Lors des tests sur Mars, les distances à la cible seront variables. On a démontré qu'il est possible de classer un spectre même s'il a été acquis à une distance différente des spectres du modèle. Il est quand même préférable d'utiliser un modèle établi avec des spectres obtenus à une distance proche les uns des autres, ou alors de corriger les données (avant analyse - voir chapitre 5.1) des effets de la distance (cette correction est en cours d'étude). Pour les classifications, il est préférable de normaliser les données sur la totalité des canaux

(6144 canaux). L'ACI s'avère être un outil pratique, rapide et performant pour l'analyse des données ChemCam.

7.5 EFFET DE LA CRISTALLISATION SUR LES ACI

Les études d'ACI réalisées jusque-là ont utilisé des spectres acquis sur les cibles de calibration, qui sont homogènes (ce sont des poudres compactées). Or sur Mars les rovers Spirit et Opportunity ont bien observé des roches hétérogènes, que ce soit les "myrtilles", des phénocristaux dans les basaltes, ou encore des roches stratifiées (Squyres *et al.*, 2004; McSween *et al.*, 2006). L'objectif de cette étude sur des basaltes naturels présentant des phénocristaux est d'évaluer la capacité de ChemCam et de la méthode ACI à distinguer des basaltes hétérogènes. Nous avons donc sélectionné 5 basaltes relativement proches en composition, chacun contenant des phénocristaux, qui eux sont différents d'une roche à l'autre. Peut-on les distinguer ?

7.5.1 PRÉSENTATION DES BASALTES À PHÉNOCRISTAUX

Pour l'étude sur l'effet de la cristallisation des roches dans leur classification, les données utilisées sont cinq des seize basaltes prêtés par le Muséum National d'Histoire Naturel de Paris, de la collection de Lacroix. Ces cinq basaltes s'appellent 205 G, 461 G, 863 G, 887 G et océanite. Le point commun de ces basaltes est leur hétérogénéité, car tous possèdent des phénocristaux visibles à l'oeil nu dans leur matrice. Le 205 G correspond à un basalte à phénocristaux de labradors (feldspaths), le 461 G est un basalte porphyrique à augites (pyroxènes), le 863 G correspond à un basalte à phénocristaux d'augites et hypersthènes (pyroxènes), le 887 G est un basalte labradorique à cristaux d'hypersthène, et l'océanite est un basalte très pauvre en silice, présentant de grosses olivines. La composition de ces basaltes est présentée dans la table 7.9. Ces basaltes ont été séparés en deux groupes :

- une partie a été utilisée brute. Sur chacun de ces basaltes, 5 séries de 10 tirs ont été réalisées, chacune à un endroit différent.
- la deuxième partie a été utilisée pour créer des cibles homogènes de ces basaltes : ils ont été broyés, puis mélangés et enfin fondus. Ensuite sur chacun d'eux, 10 séries de 10 tirs ont été réalisées, chacune aussi à un endroit différent de la cible.

7.5.2 1^{ère} ÉTUDE : LE MODÈLE DES DONNÉES ACQUISES SUR DES BASALTES HÉTÉROGÈNES (ROCHES NATURELLES)

Cette première étude utilise les spectres acquis sur les basaltes hétérogènes (sur la partie brute), qui ont été décrits dans la partie précédente (section 7.5.1). La première étape consiste à construire un modèle avec les 5 spectres obtenus pour chacun des 5 basaltes. L'objectif est de déterminer les composantes permettant de discriminer chacun des groupes, malgré les différences spectrales dues à l'hétérogénéité des roches. Ensuite, un test de Jacknife est appliqué. Enfin, la dernière étape consiste à classer le spectre moyen obtenu pour chaque basalte, puisque ce spectre moyen est susceptible

de mieux représenter la composition globale de chacun des basaltes. De plus sur Mars, pour limiter la télémétrie, nous n'aurons parfois accès qu'au spectre moyen.

Oxydes	205 G	461 G	863 G	887 G	Océanite
SiO ₂	47.58 G	44.48	52.02	49.38	44.50
Al ₂ O ₃	17.12	14.76	15.17	14.56	9.55
Fe ₂ O ₃	3.03	5.32	4.18	4.01	5.15
FeO	8.73	5.87	6.43	5.82	9.20
MnO	0.14	0.11	0.13	0.12	0.13
MgO	5.18	9.43	5.35	7.23	20.70
CaO	10.12	12.56	11.64	12.06	7.50
Na ₂ O	5.89	1.96	1.93	2.31	1.50
K ₂ O	0.86	1.13	1.08	0.52	0.55
TiO ₂	2.72	3.18	0.94	1.22	1.00
P ₂ O ₅	0.41	0.42	0.15	0.04	0.20
H ₂ O	0.19	0.87	1.32	2.57	0.35

TABLE 7.9 – Table des compositions (% en poids) des basaltes utilisés pour l'étude de l'effet de la cristallisation.

Le modèle

Le modèle est obtenu en utilisant tous les spectres acquis sur les 5 roches naturelles de la collection de Lacroix et en utilisant le signal entier (les 6144 canaux). La figure 7.12 présente les 4 composantes issues de ce modèle, ainsi que ses coefficients de corrélation pour chaque spectre du modèle.

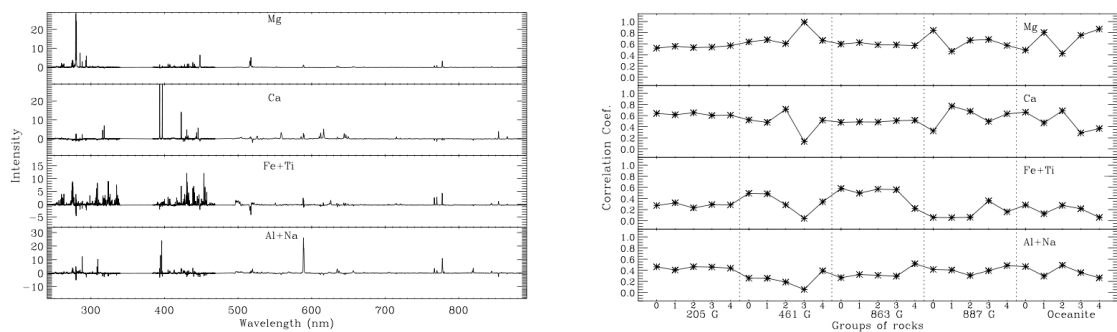


FIGURE 7.12 – Représentation des 4 composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation avec chacun des 5 spectres acquis successivement pour chaque type de basalte (à droite).

La première composante représente le spectre du magnésium. Celle-ci est principalement corrélée avec le spectre n°3 du basalte 461 G, qui est un basalte contenant des

phénocristaux d'augite, un pyroxène plus ou moins riche en Mg. La deuxième composante représente les raies du Ca. Celle-ci est particulièrement mal corrélée avec ce spectre n°3 du basalte 461 G, alors qu'il y a une corrélation raisonnable avec les autres spectres de cette même roche. La troisième composante représente les raies du Fe et Ti. Elle est principalement corrélée (coefficient de corrélation < 0.6) avec le groupe entier du basalte 863 G, contenant des phénocristaux d'augite ainsi que d'hypersthène, ce dernier étant un pyroxène riche en fer. Enfin, la dernière composante représente les raies d'Al et de Na. Celle-ci est relativement mal corrélée avec le basalte 461 G.

Les coefficients de corrélation des quatre composantes pour chacun des spectres nous permettent d'observer aussi bien des comportements différents entre les types de basaltes, mais aussi au sein de chacun des groupes. Ces comportements différents au sein d'un même basalte s'expliquent par le fait que ces cibles sont hétérogènes, et donc que les 5 spectres acquis ne représentent pas forcément le même mélange.

La classification

Classification de chacun des spectres : test de Jacknife

Le tableau 7.10 présente les différents résultats obtenus selon le traitement appliqué aux données, ainsi que selon le nombre de composantes. Au mieux, seulement 60% des spectres sont bien classés. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 7.13, aucun groupe de basalte n'est entièrement bien classé. Le groupe des basaltes 205 G est entièrement classé dans le groupe des basaltes 887 G. Les basaltes 461 G sont correctement classés, sauf le spectre n°4 qui a été classé dans le groupe des basaltes 887 G. Trois spectres du basalte 863 G sont correctement classés. Mais le spectre n° 1 est attribué à un basalte 205 G, alors que le n° 4 est attribué à une océanite. Parmi les basaltes 887 G, seulement un (le spectre n° 1) est mal classé car attribué à une océanite. Enfin, un seul spectre est mal classé pour les océanites, le n°2 qui est attribué à un basalte 887 G.

Nombre de composantes	Aucun traitement	Normalisation	Normalisation et Raies les plus variables	Raies les plus variables
2 cp	48 %	40%	40%	48%
3 cp	56 %	60%	60%	56%

TABLE 7.10 – Résultats du test de Jacknife : % de spectre classés dans le bon groupe de basalte, en considérant la distance minimale. En abscisse sont reportés la roche et le numéro de spectre acquis (5 par roche). En ordonnée est reporté le résultat de la classification dans l'un des 5 types de roches. Une classification parfaite serait représentée par une figure de marches d'escaliers.

Malgré un résultat moyen, la meilleure classification est obtenue en prenant des spectres normalisés et 3 composantes, en ne considérant que les raies les plus variables ou non. L'étude qui suit concerne donc les données normalisées seulement, en utilisant 3 composantes. Celles-ci sont présentées sur la figure 7.14, avec leur coefficient de corrélation selon les spectres.

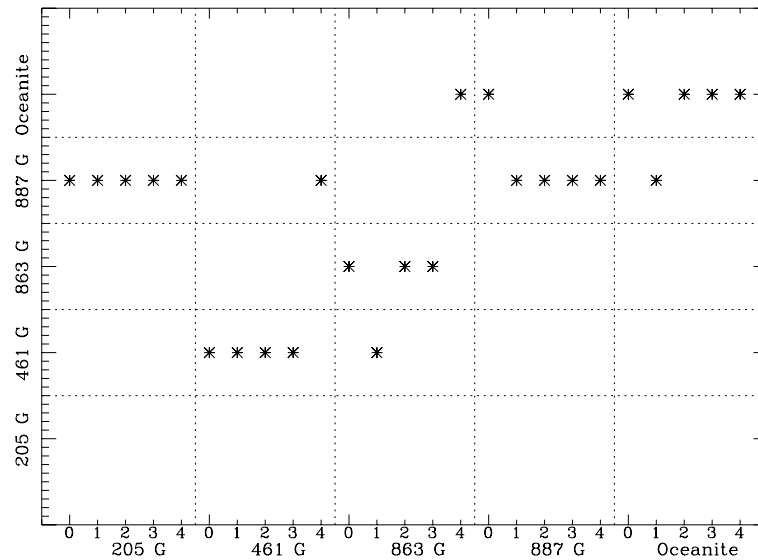


FIGURE 7.13 – Classification de chacun des spectres pour chaque groupe de basalte.

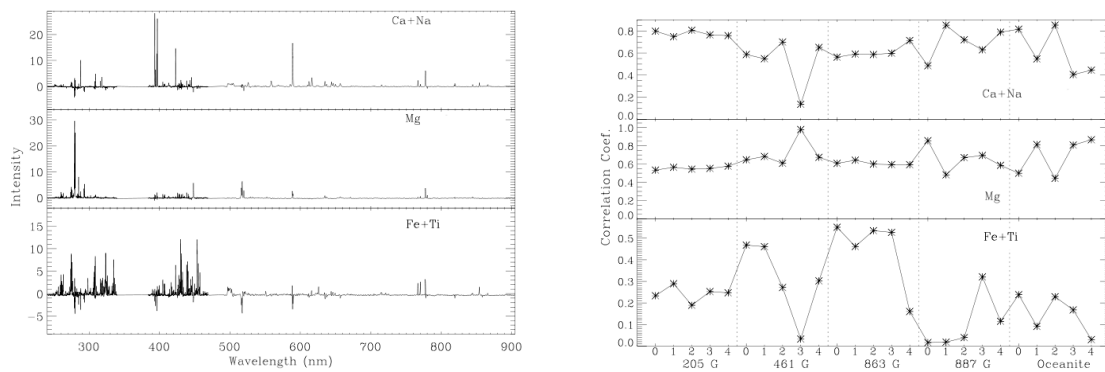


FIGURE 7.14 – Représentation graphique des 3 composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon chacun des spectres pour chaque type de basalte (à droite).

La première composante fait ressortir les raies du calcium et du sodium. Cette composante est mal corrélée avec le spectre n°3 du basalte 461 G. La deuxième composante représente le magnésium. Celle-ci est corrélée, comme pour le modèle, avec le spectre n°3 du basalte 461 G. La 3^{ème} et dernière composante représente les raies du fer et du titane. Cette dernière composante est peu représentée dans les spectres (corrélation maximale de 0,55) ; en relatif elle est plutôt bien corrélée avec les spectres du basalte 863 G et particulièrement mal corrélée avec le spectre n°3 du basalte 461 G, ainsi que les 3 premiers spectres du basalte 887 G.

D'après ces observations et celles obtenues avec le modèle, on a vu que le spectre n°3 du basalte 461 G, comparé aux autres spectres du même basalte, est plus riche en magnésium, et appauvri en fer, calcium et sodium, ainsi qu'éventuellement en potassium et oxygène. La figure 7.15 représente les 5 spectres acquis dans le basalte 461 G. Chacun des spectres est décalé en longueur d'onde et en intensité pour une meilleure lisibilité. Les spectres sont également normalisés par leur intensité maximale afin de pouvoir comparer les intensités relatives. On peut ainsi remarquer que le spectre n° 3

(en rouge) présente des raies du Mg bien plus intenses que les autres spectres, notamment dans l'UV, vers 292-293 nm, dans le VIS à 448 nm, ainsi qu'avec la raie située à 518.5 nm dans le VNIR (cercles rouges). Les raies du fer, calcium et sodium sont, à l'inverse, nettement plus faibles. Celles de l'oxygène et sodium ne présentent pas de variations notables entre ces différents spectres. Ce spectre n°3 du basalte 461 G est donc bien différent des autres, et correspondrait, de par son rapport Mg/Si, à une augite relativement riche en Mg. Ce spectre serait donc représentatif de la composition du phénocristal d'augite, et non de la matrice, d'où les différences de corrélation entre ce spectre et les autres du même basalte avec les composantes.

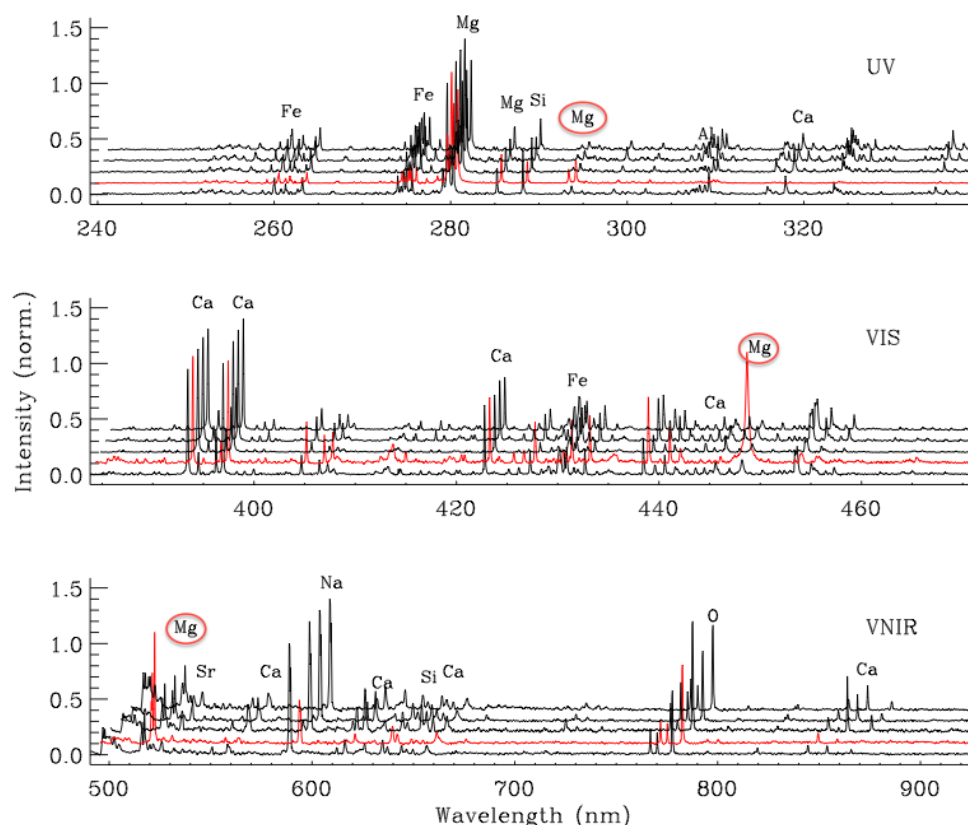


FIGURE 7.15 – Représentation des 5 spectres acquis dans le basalte 461 G à 5 endroits différents. Le spectre n°3 est représenté en rouge. Les spectres sont normalisés par leur maximum d'intensité, et sont décalés en longueur d'onde et intensité pour la clarté. Les cercles rouges représentent les raies du Mg qui sont les plus intenses dans le spectre n° 3.

D'après les coefficients de corrélation, il n'y a pas seulement le basalte 461 G qui présente des variations spectrales au sein du groupe (figure 7.14). En effet, mis à part le basalte 205 G qui semble relativement homogène à travers ces 5 spectres, les autres montrent des différences de coefficients de corrélation pour chacune des composantes. Etant donné que ces basaltes ont été sélectionnés pour leur hétérogénéité, cela voudrait par conséquent dire qu'en ce qui concerne le basalte 205 G, les 5 tirs ont été effectués à chaque fois dans la même composition (matrice ou cristal). Quant aux autres basaltes, il semblerait qu'un ou plusieurs représentent une autre composition par rapport aux autres spectres de la même cible. Comme par exemple le spectre n°3 du basalte 461

G correspondrait à un tir réalisé sur l'augite et non dans la matrice, contrairement aux autres spectres acquis sur cette cible.

La figure 7.16 est une représentation 2D des coefficients de corrélation de la composante Mg en fonction des coefficients de corrélation de la composante Ca+Na. Cette représentation n'est qu'une des représentations possibles, mais dans chaque cas on observe qu'il est difficile d'obtenir 5 groupes bien distincts. Seuls les 5 spectres du basalte 205 G sont bien regroupés, ce qui confirme l'hypothèse du fait qu'ils correspondent à une même composition de ce basalte, même si ceux-ci finalement sont classifiés en tant que basalte 887 G. En ce qui concerne les autres groupes, ils ne présentent pas de regroupement. Le spectre n°3 du basalte 461 G est très à l'écart des autres spectres. Celui-ci semble être plus enrichi en Mg, et plus pauvre en Ca+Na, ce qui peut appuyer l'hypothèse qu'il provienne d'un phénocristal d'augite.

Pour résumer, la discrimination des différents groupes de basaltes hétérogènes ne semble pas très évidente si l'on n'utilise pas de minéraux dans le modèle. De plus, le nombre limité de spectres nous oblige à restreindre le nombre de composantes du modèle, limitant alors l'espace de projection des données. Nous allons alors utiliser le spectre moyen de chaque basalte comme inconnu, et le classer dans le modèle créé ultérieurement.

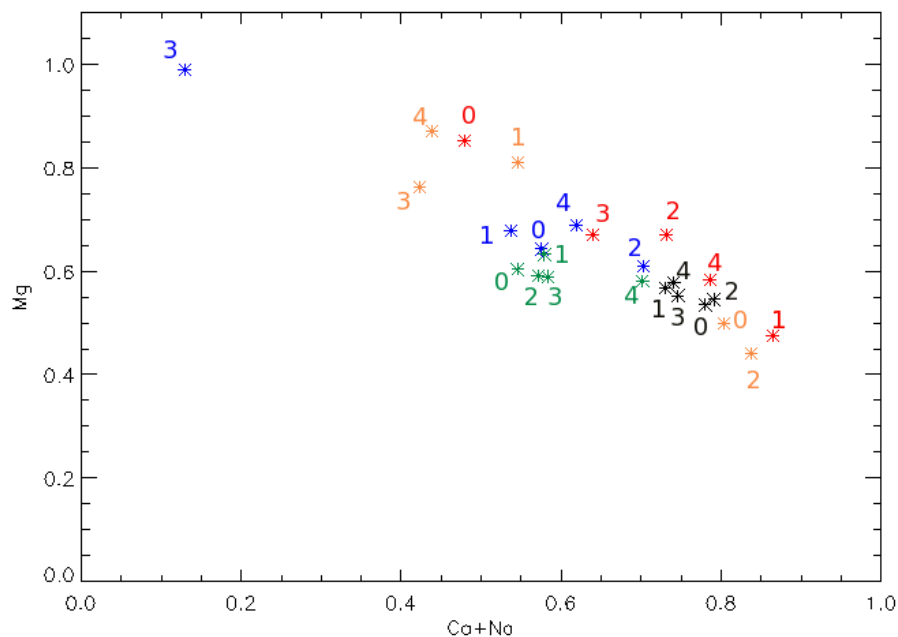


FIGURE 7.16 – Représentation graphique des coefficients de corrélation de la composante Mg en fonction de la composante (Ca+Na). Bleu : basalte 461 G, Rouge : basalte 887 G, Orange : océanite, Noir : basalte 205 G, Vert : 863 G.

Classification du spectre moyen pour chaque groupe de basalte

La classification des spectres moyens acquis sur les basaltes hétérogènes a été réalisée avec un nombre de composantes variant de 2 à 4, et pour chacun des traitements de données possible. En effet, le nombre de composantes utiles pour classer au mieux les spectres inconnus peut être différent du nombre de composantes du modèle, puisque ces composantes doivent servir également à discriminer les spectres inconnus en plus

de ceux du modèle, et cette fois le spectre inconnu n'est pas inclus dans le modèle. Le pourcentage de spectres bien classés est représenté dans le tableau 7.11. La distance minimale entre le spectre inconnu et le groupe attribué devant être inférieure au seuil.

Nombre de composantes	Aucun traitement	Normalisation	Normalisation et Raies les plus variables	Raies les plus variables
2 cp	40 %	20%	20%	20%
3 cp	20 %	0%	0%	20%
4 cp	40 %	40%	40%	40%

TABLE 7.11 – Pourcentage de spectre moyen de chaque basalte correctement classé en utilisant le modèle des spectres hétérogènes. Le critère du seuil est considéré ici pour la classification, c'est-à-dire que les pourcentages ici correspondent au nombre de spectres bien classés divisé par le nombre de spectres mal classés (*100). En fait aucune distance ne dépasse le seuil, donc tous les spectres sont classés.

La meilleure classification de ces spectres moyens est obtenue avec soit

- 2 composantes en considérant tout le signal
- 4 composantes, quel que soit le traitement appliqué aux données

Le tableau 7.12 présente la classification obtenue avec chacun des traitements et/ou nombre de composantes. Le basalte 205 G est correctement classé lorsque l'on considère 4 composantes, en normalisant et ne considérant que les raies les plus variables. Sinon il est principalement classifié en tant que basalte 887 G, du fait de la présence de phénocristaux de labrador dans chacun de ces deux basaltes. Il est également classé dans l'océanite si l'on prend 4 composantes en normalisant les données. Le basalte 461 G est à chaque fois attribué au groupe 887 G, ce qui peut s'expliquer par la présence de pyroxènes dans ces 2 basaltes. Le basalte 863 G est toujours correctement classé, sauf si 4 composantes sont utilisées, avec les données normalisées et les raies les plus variables prises en compte. Cette fausse classification peut s'expliquer également par le fait que ces deux basaltes contiennent des phénocristaux d'augite. Le basalte 887 G est chaque fois bien classé. Enfin, l'océanite toujours classé dans le groupe du basalte 887 G. Cette mauvaise classification de l'océanite peut être due à la présence de micro grains de feldspaths au sein de sa matrice, se rapprochant alors du 887 G qui contient lui des feldspaths en phénocristaux.

Pour conclure sur la classification des basaltes hétérogènes en n'utilisant que les spectres acquis sur ces mêmes basaltes, nous avons pu remarquer qu'il est difficile de classer chacun de ces spectres. Du fait de l'hétérogénéité des roches, chaque spectre ne représente pas la même composition. La classification du spectre moyen pour chaque basalte montre également des résultats relativement faibles, car 60 % d'entre eux se retrouvent classés dans le mauvais basalte. Cependant cette "mauvaise" classification est bien comprise, étant due à la présence de phénocristaux proches en composition d'un basalte à l'autre.

Il serait donc intéressant de tester cette classification en incluant des minéraux dans notre modèle, afin d'essayer de classer les spectres issus du tir sur un phénocristal d'un basalte, au sein d'un minéral.

Basaltes	2 cp Aucun traitement	4 cp Aucun traitement	4 cp Normalisation	4 cp Normalisation et Raies les + variables	4 cp Raies les + variables
205 G	863 G	887 G	Oceanite	205 G	887 G
461 G	887 G	887 G	887 G	887 G	887 G
863 G	863 G	863 G	863 G	461 G	863 G
887 G	887 G	887 G	887 G	887 G	887 G
Océanite	887 G	887 G	887 G	887 G	887 G

TABLE 7.12 – Détail de la classification de chacun des spectres moyens de chaque basalte, lorsque le résultat de classification atteint 40 %, c'est à dire avec 2 composantes sans traitement, ou alors avec 4 composantes, quel que soit le traitement.

7.5.3 2^{ème} ÉTUDE : LE MODÈLE DES DONNÉES HÉTÉROGÈNES ET DES MINÉRAUX

Comme l'a montré l'étude précédente, la classification de basaltes hétérogènes est relativement difficile sans utilisation de minéraux dans le modèle. Pour cela, nous avons donc analysé des minéraux mafiques, tels que des :

- Pyroxènes : Diopside, Augite, et Enstatite. La figure 7.17 représente les solutions solides des pyroxènes. Les pyroxènes analysés sont écrits en rouge. Nous ne connaissons pas leur composition exacte : par exemple, le diopside peut contenir plus ou moins de magnésium.
- Feldspaths : Albite, Andésine, et Labrador. Les feldspaths utilisés sont des plagioclases, ayant une teneur en calcium variable :
 1. l'albite contient entre 0 et 10 % de Ca
 2. l'andésine contient entre 30 et 50 % de Ca
 3. le labrador contient entre 50 et 70 % de Ca
- Olivine : Forstérite (pôle magnésien).

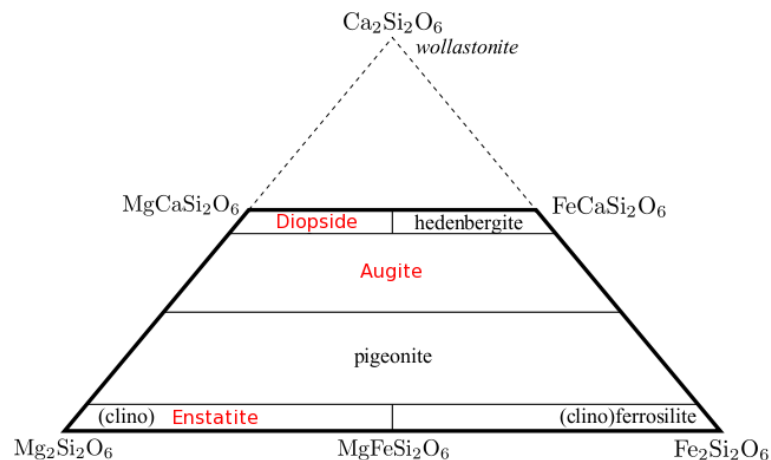


FIGURE 7.17 – Nomenclature des pyroxènes ferromagnésiens et calcaïques

Sur chacun de ces minéraux, de la même manière que pour les basaltes, cinq tirs ont été effectués, chacun à un endroit différent sur la cible. Les conditions expérimentales sont les mêmes : sous environnement martien, à 3 m de l'instrument.

Le modèle

De la même manière que pour la 1^{ère} étude, 4 composantes sont issues du modèle et il se trouve que ces 4 composantes sont globalement les mêmes que précédemment. Ceci s'explique par le fait que les minéraux inclus sont des minéraux mafiques, contenant les mêmes éléments que les basaltes. Les composantes ainsi que leurs coefficients de corrélations sont présentées en figure 7.18.

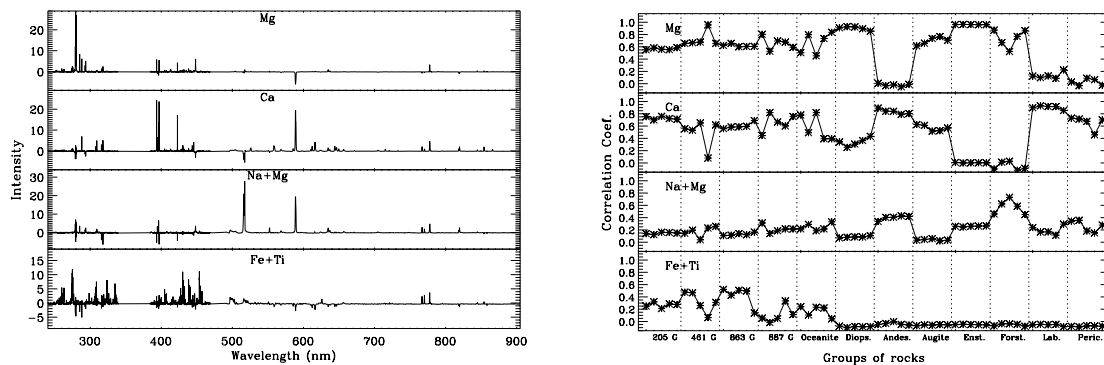


FIGURE 7.18 – Représentation graphique des 4 composantes issues du modèle (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de basalte et de minéral (à droite).

En ce qui concerne les basaltes, les mêmes tendances sont observées pour les coefficients de corrélations pour chacune des composantes. Concernant les minéraux, la composante "Mg" est principalement corrélée au diopside, enstatite, forstérite, et augite. Cependant cette composante n'est pas caractérisée par la raie du Mg à 518.5 nm. La composante représentant le calcium est principalement corrélée au labrador, puisque c'est le feldspath qui en contient le plus. Elle est aussi bien corrélée (coefficient > 0.8) à l'andésine. La composante représentant le fer et le titane est peu corrélée avec ces minéraux. Enfin, la composante qui varie légèrement avec celle issue du modèle ne contenant que les basaltes hétérogènes est celle qui représente la raie du Mg à 518.5 nm, et celle du Na. Cette composante est principalement corrélée à la forstérite (avec des hétérogénéités). L'andésine et l'albite, qui contiennent du sodium dans leur structure, sont elles aussi corrélées avec cette composante. Cette composante s'explique par le fait que le spectre de la forstérite montre une raie du Mg à 518.5 nm bien plus intense que les raies du Mg présentes dans les autres domaines, ce qui n'est pas le cas dans les basaltes utilisés. Le modèle ACI réalisé en ne prenant compte que des minéraux montre 2 composantes distinctes du Mg : une représentant les raies de l'UV et du VIS, et une représentant la raie dans le VNIR.

La classification

Classification de chacun des spectres : test de Jackknife

Le tableau 7.13 présente les pourcentages de bonnes classifications obtenus selon le nombre de composantes utilisées, ainsi que selon le traitement appliqué aux données, lors du test de Jacknife.

Nombre de composantes	Aucun traitement	Normalisation	Normalisation et Raies les plus variables	Raies les plus variables
2 cp	70 %	63.3 %	63.3 %	68.3 %
3 cp	83.3 %	83.3 %	83.3 %	83.3 %

TABLE 7.13 – Résultats du test de Jacknife : % de spectres bien classés sur le total, en considérant la distance minimale (il n'y a pas de spectres non classés).

Ces résultats sont nettement meilleurs que ceux obtenus sans minéraux dans le modèle. La meilleure classification est obtenue en prenant 3 composantes, quelque soit le traitement des données appliqué. Les trois composantes sont celles du Mg, Ca+Na, et du Fe+Ti, comme précédemment pour les basaltes hétérogènes seulement. Les figures 7.19 A et B présentent la classification obtenue avec ces 3 composantes, sans traitement (A) et avec normalisation (B).

Si l'on se focalise sur les basaltes, on observe que sans traitement 64 % des basaltes sont correctement classés, alors qu'avec normalisation 72 % d'entre eux sont correctement classés (tableau 7.14). Ce même résultat est obtenu également avec les autres traitements. Un meilleur résultat pour les basaltes est donc obtenu si on applique un traitement aux données. La majeure différence entre le fait de traiter les données ou non s'observe principalement sur le basalte 205 G qui est n'est bien classé qu'1 fois au lieu de 2 fois si l'on traite les données (7.19 A et B). Cette différence de classification selon si les données sont traitées ou non est difficile à expliquer, car les composantes sont relativement similaires, ainsi que leurs coefficients de corrélation. Ce sont des différences minimales qui affectent cette classification, alors qu'elles sont difficiles à observer à l'oeil.

Nombre de composantes	Aucun traitement	Normalisation	Normalisation et Raies les plus variables	Raies les plus variables
3 cp	64 %	72 %	72 %	72 %

TABLE 7.14 – Résultats du test de Jacknife concernant les basaltes : % de spectres de basaltes bien classés sur le total, en considérant la distance minimale (il n'y a pas de spectres non classés).

Pour conclure, la classification des basaltes hétérogènes est plus performante si l'on inclut des minéraux dans le modèle. Les figures 7.19 A et B montrent également que les spectres des basaltes qui sont mal classés sont tout de même classés au sein d'un basalte, et non au sein d'un minéral comme on pourrait l'imaginer (le spectre mal classé étant un spectre acquis d'un tir dans un phénocrystal, par exemple). Cette observation implique qu'il faudrait alors plus de minéraux dans le modèle, incluant des solutions solides, afin d'avoir une vaste variété de minéraux ainsi que de compositions dans la base de données servant de modèle. Cependant, par exemple si l'on regarde la classification des spectres

du basalte 461 G, on remarque que celui qui est mal classé est le n°4, et non le n°3. Or, on a bien vu que ce spectre n°3 avait été acquis sur un phénocristal (augite) contrairement aux autres spectres de ce basalte, du fait de ses corrélations avec les composantes issues du modèles (figures 7.12 et 7.18), ainsi que comme l'a montré la figure 7.15.

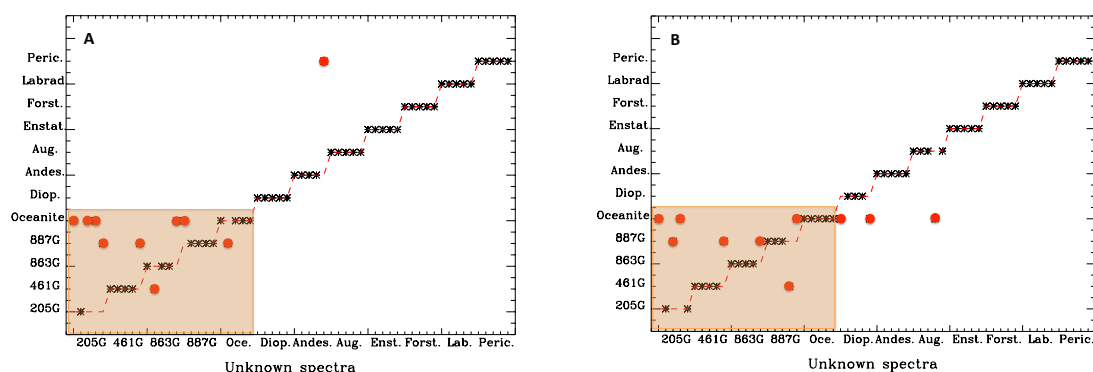


FIGURE 7.19 – Représentation de la classification de chacun des spectres acquis, sur les basaltes et le minéraux. A : sans traitement aux données, B : avec normalisation des spectres. Le carré orange concerne les basaltes, les étoiles rouges correspondent aux spectres mal classés, et les pointillés rouges dessinent ce qu'on doit obtenir si chacun des spectres était bien classé.

Cette classification de chacun des spectres des basaltes est donc meilleure en incluant des minéraux dans le modèle. Cependant, non seulement les spectres mal classés ne correspondent pas forcément à un tir sur un phénocristal du basalte, mais en plus ils ne sont pas forcément classés dans un groupe de minéral (mais dans un autre basalte). Si l'on incluait plus de minéraux dans le modèle, dont des solutions solides, alors il serait intéressant de voir quels sont les spectres mal classés, et comment sont-ils classés.

Classification du spectre moyen pour chaque basalte

Cette fois nous utilisons le modèle incluant les spectres acquis sur les basaltes et sur les minéraux, afin de classer les spectres inconnus (spectre moyen obtenu sur chacun des basaltes hétérogènes).

Le pourcentage de spectres moyens bien classés est représenté dans le tableau 7.15, selon le nombre de composantes et selon également le traitement appliqué aux données.

Nombre de composantes	Aucun traitement	Normalisation	Normalisation et Raies les plus variables	Raies les plus variables
2 cp	20 %	40%	40%	20%
3 cp	20 %	40%	40%	20%
4 cp	40 %	20%	20%	40%

TABLE 7.15 – Pourcentage de spectre moyen de chaque basalte correctement classé en utilisant le modèle des spectres hétérogènes et des minéraux. Le critère du seuil est considéré ici pour la classification, c'est-à-dire que les pourcentages ici correspondent au nombre de spectres bien classés divisé par le nombre de spectres mal classés (*100). En fait aucune distance ne dépasse le seuil, donc tous les spectres sont classés.

Un maximum de 40 % de spectres bien classés est atteint, avec ces différents paramètres :

- Soit en considérant 2 composantes (Mg et Ca+Na) mais en appliquant une normalisation aux données (tout le signal ou raies les plus variables),
- De même, mais avec 3 composantes (Mg, Ca+Na, Fe+Ti),
- Avec les 4 composantes (Mg, Ca, Fe+Ti et Al+Na), sans normalisation (tout le signal ou seulement les raies présentant le plus de variance)

Selon le nombre de composantes, les 40 % de spectres moyens bien classés ne correspondent pas toujours aux mêmes spectres. Effectivement, avec les 2 composantes les spectres bien classés sont ceux du basalte 205 G et de l'océanite. Avec 3 composantes, il s'agit cette fois des basaltes 205 G et 863 G. Enfin, avec 4 composantes les basaltes qui sont bien classés sont les basaltes 863 G et 887 G.

Conclusion sur la classification des basaltes hétérogènes

Pour résumer, nous avons essayé de classer soit chacun des spectres acquis sur les différents basaltes naturels, soit le spectre moyen de ces différents basaltes. Nous avons observé qu'il était difficile de classer ces spectres si le modèle ne contient pas de minéraux. Dans ce cas, alors la classification est meilleure si l'on considère chacun des spectres acquis à un nouveau spot sur la cible (60 % pour la classification de chacun des basaltes, contre 40 % pour la classification des spectres moyens). Cependant nous avons observé une meilleure classification après avoir inclus des minéraux mafiques dans la base, avec pour chacun des spectres un pourcentage de bonne classification de 72 %. La classification des spectres moyens de ces basaltes cependant n'a pas montré d'amélioration. Cependant, en ce qui concerne la classification de chacun des spectres acquis, nous avons pu remarquer que les spectres mal classés ne correspondaient pas forcément aux spectres acquis sur un phénocristal.

La classification des spectres moyens pour chaque basalte s'est avérée moins bonne, peut-être due à un biais d'échantillonnage. Effectivement, seulement 5 tirs ont été réalisés sur chacun des basaltes. Il serait intéressant de refaire cette étude de classification des spectres moyens avec cette fois 10 spectres par roche, par exemple. Enfin, pour une prochaine étude, il serait intéressant d'ajouter plus de minéraux dans la base, en incluant des solutions solides afin d'avoir des compositions très variées.

Cette étude sur l'influence de la cristallisation a permis de mettre en évidence 4 points :

1. L'importance du raster : tirer à différents endroits sur une roche hétérogène,
2. La possibilité de distinguer au sein d'un raster les spectres acquis sur un matériau de composition différente (matrice/phénocristal) - exemple avec le cas du basalte 461 G,
3. La possibilité malheureusement de ne pas échantillonner un cristal au sein d'une roche. Ici seuls 5 tirs ont été effectués, alors que ce nombre de tirs peut être dépendant de la taille de phénocristaux, de leur quantité, ainsi que de leur diversité (paramètres inconnus lorsque l'on sera sur Mars),
4. La difficulté de classer les spectres en général : base de données avec peu de minéraux, échantillonnage pas assez important,...

7.5.4 3^{ème} ÉTUDE : MODÈLE DES DONNÉES ÉQUIVALENTES, HOMOGENES

Puisque la base de données de référence qui sera utilisée pour réaliser les ACI une fois sur Mars ne concerne que des cibles homogènes (voir section 5.1.4), nous avons voulu tester la classification des roches naturelles en utilisant pour modèle les mêmes roches, mais ayant été préparées de manière à être homogènes.

Les données utilisées pour constituer le modèle sont donc de même composition que les basaltes hétérogènes. En fait, une partie de chaque basalte a été broyée puis fondue pour créer des cibles homogènes. Nous disposons de 10 spectres par cible équivalente homogène, c'est-à-dire un total de 50 spectres. Que ce soit sur les cibles homogènes, ou sur les basaltes hétérogènes, les cibles étaient placées à 3 m de l'instrument, sous ambiance martienne.

Le modèle

Le modèle ici est créé en seulement 3 composantes. Ces 3 composantes, ainsi que leurs coefficients de corrélation sont présentés dans la figure 7.20.

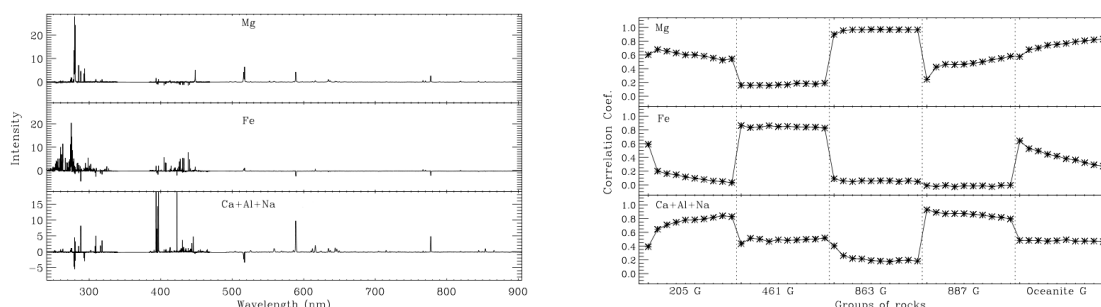


FIGURE 7.20 – Représentation graphique des 3 composantes issues du modèle (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon les 5 types de basalte (à droite) [10 mesures par basalte].

La première composante représente les raies du Mg. Celle-ci est principalement corrélée avec le basalte 863 G (contenant des phénocristaux d'augite et d'hypersthène). La deuxième composante correspond aux raies du Fe. Cette composante est corrélée principalement avec le basalte 461 G (avec des phénocristaux d'augite). Enfin, la troisième composante représente les raies du Ca, Al, et Na. Cette dernière composante est corrélée principalement avec les basaltes 205 G et 887 G, qui sont riches en feldspaths plagioclases.

Les composantes obtenues ici sont comparables à celles obtenues avec les roches hétérogènes, malgré une composante de moins ici (tableau 7.16).

La comparaison des figures 7.12 et 7.20 montre qu'il y a moins de variabilité entre les mesures prises sur un seul type de roche lorsqu'on utilise une cible homogène plutôt que la roche naturelle, comme on pouvait s'y attendre. On peut en déduire que les hypersthènes et augites incluses dans le basalte 863 G doivent être plus magnésiennes que ferriques, ou alors le pourcentage d'hypersthène est bien inférieur au pourcentage d'augite. Les basaltes 205 G et 887 G sont bien corrélés avec la composante riche en Ca et Na, dû à leur teneur en feldspaths plagioclases (labrador). Ceci était moins visible en

utilisant les données hétérogènes. Enfin, d'après le modèle homogène, le basalte 461 G est riche en fer. Ceci pourrait alors impliquer que les augites cristallisées dans ce basalte sont plus enrichies en Fe qu'en Mg. Cependant d'après le modèle hétérogène, ce basalte semblait plus enrichi en Mg qu'en Fe. Ceci impliquerait donc que l'échantillonnage effectué à l'aveugle sur le basalte 461 G ne serait pas représentatif de sa composition globale.

Modèle avec roches hétérogènes	Modèle avec roches homogènes
Mg	Mg
Ca	Ca+Al+Na
Al+Na	/
Fe+Ti	Fe

TABLE 7.16 – Comparaison des composantes obtenues selon les modèles des données hétérogènes/homogènes.

La figure 7.21 est la représentation graphique du modèle en 2 dimensions, en projetant les coefficients de corrélations de la composante Ca+Al+Na, en fonction de ceux de la composante Fe. Chacun des 5 groupes de basaltes est bien défini, à part 1 spectre du basalte 205 G qui se trouve plus près des océanites. Ceci montre bien que lorsque les spectres sont homogènes au sein d'un type de roche, il est alors possible de les discriminer graphiquement, puisque chacune des cibles montre une composition bien différente.

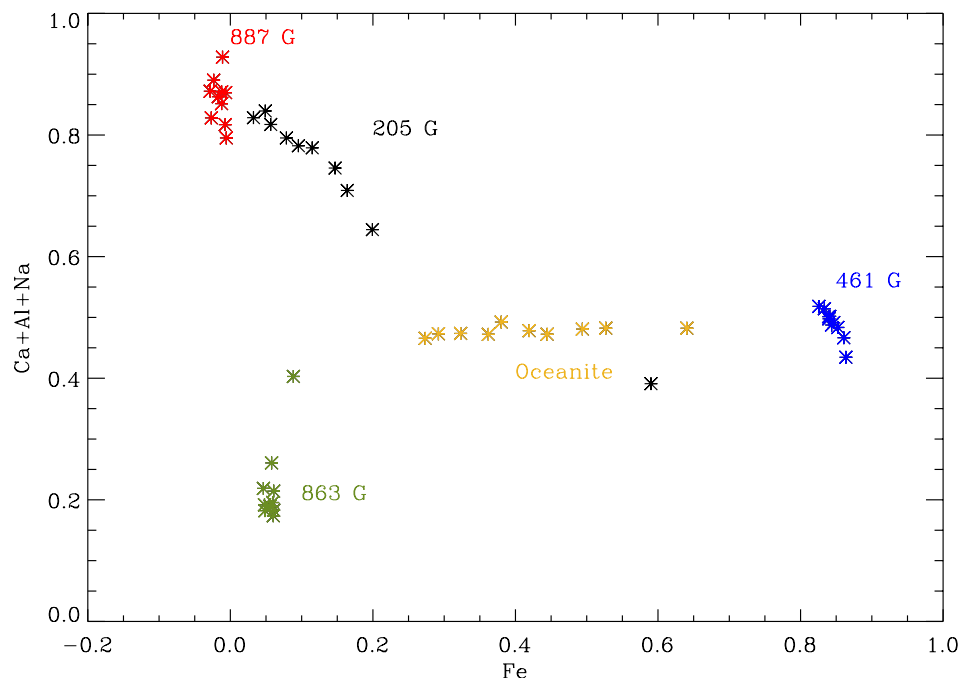


FIGURE 7.21 – Représentation graphique en 2D des coefficients de corrélations de la composante Ca+Al+Na en fonction de ceux de la composante Fe.

Comparaison des spectres des cibles homogènes avec ceux des cibles hétérogènes

Le modèle obtenu en utilisant les cibles homogènes présente des composantes différentes de celles obtenues avec le modèle utilisant les roches naturelles, ayant pourtant la même composition. Nous allons alors essayer de comprendre d'où vient cette différence. Pour cela, le spectre moyen obtenu pour chacune des cibles (naturelle et homogène) sont comparés.

Les spectres du basalte 205 G sont représentés en figure 7.22, où très peu de différences sont visibles. Les spectres peuvent donc être considérés comme représentatifs de la même composition.

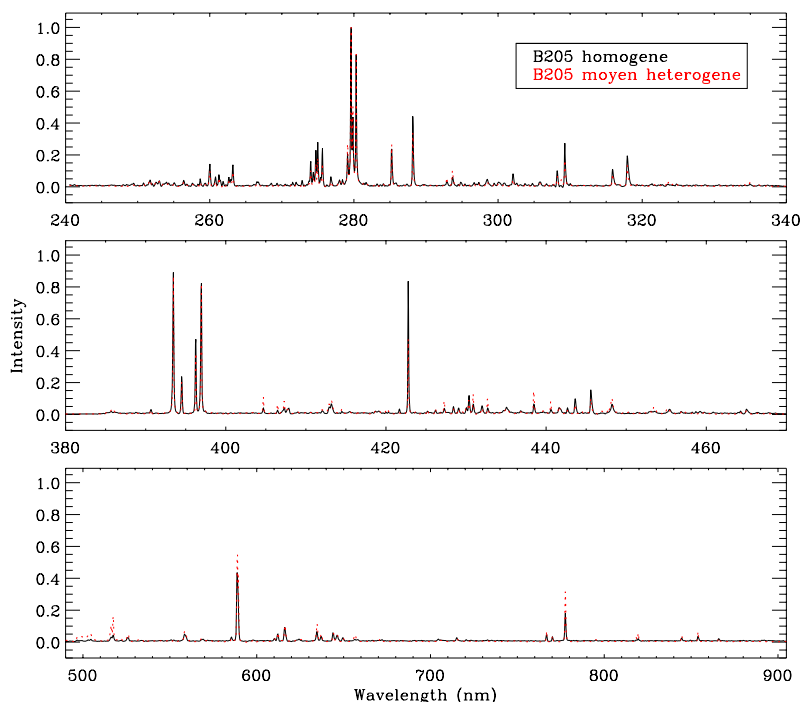


FIGURE 7.22 – Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur le basalte 205 G naturel, et donc hétérogène (en rouge).

Les spectres acquis sur le basalte 887 G, sur la cible homogène et sur celle naturelle, sont représentés sur la figure 7.23. Le spectre moyen représentant la cible homogène montre des intensités plus faibles en fer et en magnésium (exemple dans l'UV vers 275 et 280 nm). Cependant aucun inversement de rapport de raies n'est observable, ce qui fait que ces différences spectrales peuvent être considérées comme mineures.

A l'inverse, les spectres acquis sur l'océanite montrent des différences de rapport de raies entre le magnésium et le silicium dans l'UV (285 nm et 288 nm, respectivement), dues au fait que la cible homogène paraît plus enrichie en fer et magnésium (figure 7.24). Le spectre moyen acquis sur le basalte naturel montre la raie du Si à 288 nm plus intense que celle du Mg à 285 nm, ce qui indique que chacun des 5 tirs effectués n'a pas été réalisé sur une olivine. Quant au spectre moyen acquis sur la cible homogène, celui-ci montre un rapport de ces raies inversé, impliquant un net enrichissement en Mg par rapport au Si. L'échantillonnage du basalte hétérogène semble alors ne représenter que

partiellement sa véritable composition. Les 5 tirs effectués sur l'océanite hétérogène ont été tirés à l'aveugle à différents endroits. D'après ces spectres (figure 7.25), 2 semblent provenir d'une olivine (en rouge), car les rapports Mg/Si sont supérieurs à 1. Cependant l'un est clairement plus enrichi en fer par rapport à l'autre.

Un autre spectre est relativement riche en Mg (en bleu), mais le rapport Mg/Si semble inversé (la raie du Si est plus intense que celle du Mg), et pourrait donc être à l'interface olivine/matrice. Enfin, 2 autres spectres (en noir) représentent clairement la matrice, avec une faible teneur en Mg. Finalement, malgré un échantillonnage assez vaste (on a tiré sur une olivine, sur la matrice, et entre les deux), la moyenne des 5 spectres acquis sur le basalte hétérogène n'est pas représentative du spectre moyen obtenu sur la cible homogène.

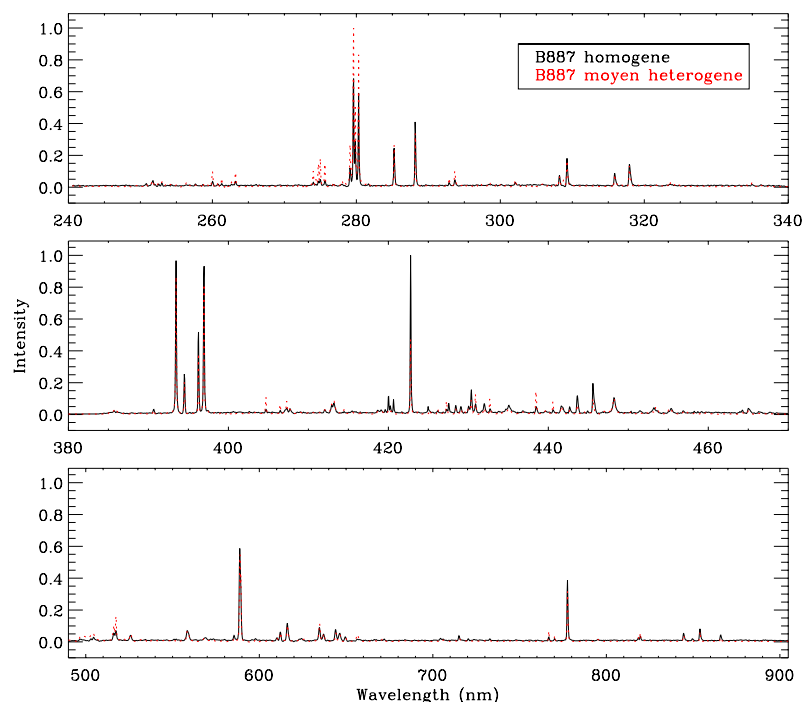


FIGURE 7.23 – Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur le basalte 887 G hétérogène (en rouge).

Les spectres acquis sur le basalte 461 G sont représentés en figure 7.26. Des différences majeures sont observables : le spectre acquis sur la cible homogène, en noir, présente des raies du fer nettement plus intenses que celles du spectre acquis sur la cible naturelle. La teneur en fer semble tellement plus importante que non seulement les raies du fer sont plus intenses, mais de plus certaines d'entre elles sont présentes dans le spectre moyen de la cible homogène, alors qu'on ne les observe pas dans le spectre moyen du basalte hétérogène (ex entre 280 et 285 nm, où les raies en noir sont des raies du fer, absentes dans le spectre rouge).

Dans l'UV le spectre en noir ne montre que très peu de Mg et de Si, contrairement au spectre moyen de la cible hétérogène. Dans les domaines VIS et VNIR, les différences sont moins notables, malgré encore des intensités plus fortes du fer dans le spectre noir.

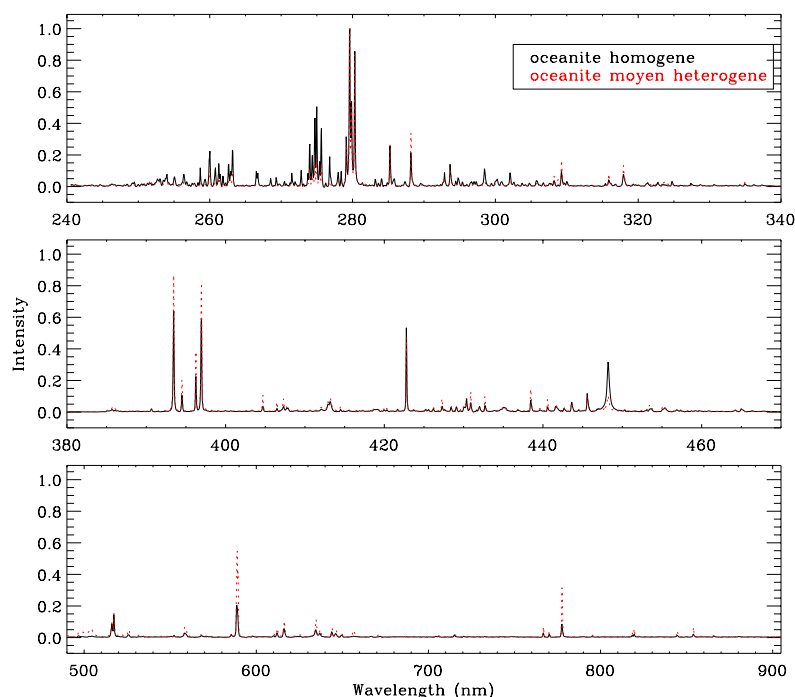


FIGURE 7.24 – Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur l'océanite naturelle (en rouge).

Lors des acquisitions de spectres, un seul domaine peut être acquis à la fois (voir section 3.4). Le spectre UV est le premier de la série, et vu les différences spectrales observées, il est possible que celui-ci soit pollué sur les premiers microns par le réceptacle dans lequel la poudre d'océanite a été fondue. Les spectres du basalte 863 G homogène et hétérogène, sont également représentés, de la même manière, en figure 7.27. Le spectre moyen acquis sur la cible homogène présente des intensités plus faibles pour tous les éléments par rapport au magnésium. Ceci implique alors des rapports de raies différents, qui peuvent être dus au fait qu'en tirant 5 fois sur la cible hétérogène, nous n'avons échantillonné que la matrice avec probablement qu'un seul type sur les 2 types de phénocristaux (augite et hypersthène).

De manière générale, il n'y a que les basaltes 205 G et 887 G où les différences spectrales entre les cibles homogène et hétérogène sont minimales, principalement le basalte 205 G. L'océanite présente un changement de rapport de raie entre le Mg et le Si, ce qui implique un échantillonnage en partie partiel. Enfin, les cibles 461 G et 863 G présentent de grosses variations spectrales selon la cible sur laquelle on a acquis les spectres. Tous ces spectres, à part le 205 G et éventuellement le 887 G sont donc relativement différents selon la cible source. A partir de ces observations, il semble difficile de pouvoir classer les spectres des roches hétérogènes en utilisant un modèle construit avec les spectres homogènes.

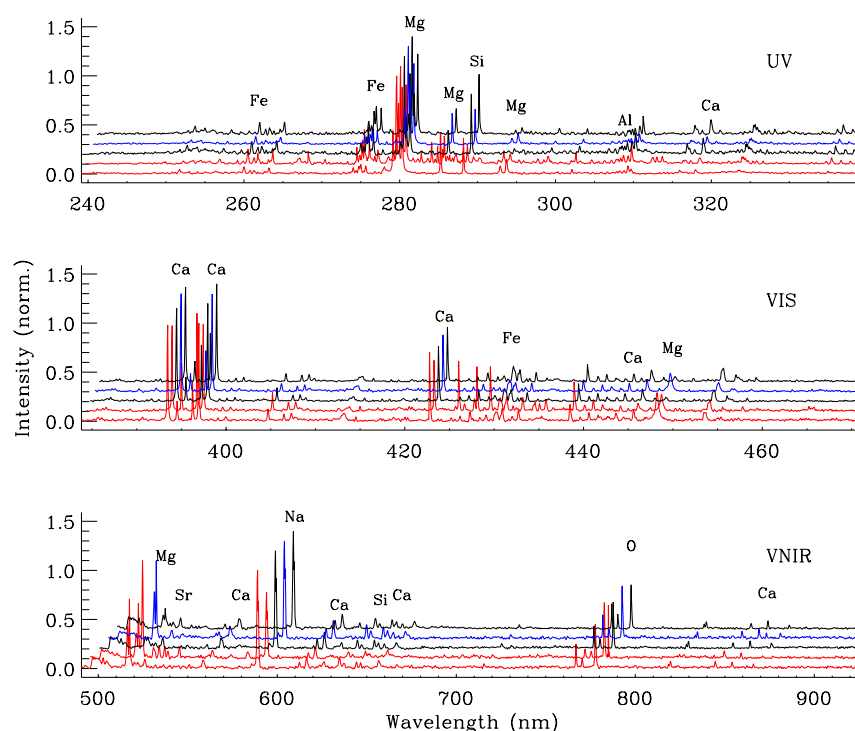


FIGURE 7.25 – Représentation des 5 spectres acquis sur l'océanite hétérogène, à 5 endroits différents. Les spectres en rouge montrent des rapports de raies Mg 285/ Si 288 supérieurs à 1. Le spectre en bleu montre un enrichissement en Mg par rapport aux spectres en noir, mais avec des rapports Mg 285 / Si 288 inférieurs à 1. Les spectres sont normalisés par leur maximum d'intensité, et sont décalés en longueur d'onde et intensité pour plus de lisibilité.

Classification des spectres inconnus acquis sur des roches naturelles

Le test de Jackknife réalisé montre que quelque soit le traitement appliqué aux données, seulement 1 spectre sur les 5 inconnus est correctement classé. Il s'agit chaque fois du basalte 205 G. Les autres basaltes inconnus sont également classés dans ce type de basalte 205 G (tableau 7.17).

Cible	Aucun traitement	Normalisation	Normalisation et Raies les plus variables	Raies les plus variables
205 G	205 G	205 G	205 G	205 G
461 G	205 G	205 G	205 G	205 G
863 G	205 G	205 G	205 G	205 G
887 G	205 G	205 G	205 G	205 G
Oceanite	205 G	205 G	205 G	205 G
Total	20 %	20 %	20 %	20 %
Total > seuil	20 %	20 %	20 %	20 %

TABLE 7.17 – Résultats de la classification des spectres moyens acquis sur les basaltes hétérogènes avec le modèle des spectres acquis sur les basaltes homogènes. Les distances minimales entre chaque spectre inconnu et chaque groupe sont toujours inférieures au seuil.

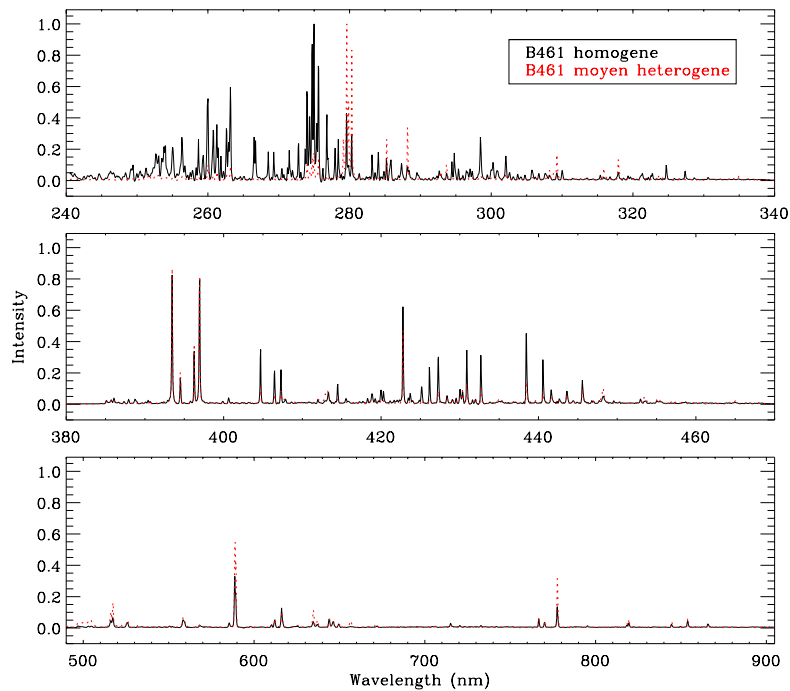


FIGURE 7.26 – Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur le basalte 461 G hétérogène (en rouge).

La figure 7.28 présente la meilleure représentation en 2 dimensions des coefficients de corrélation obtenus sur les données du modèle (c'est-à-dire sur les spectres de basaltes homogènes, ici en astérisques) et sur les données à classer (c'est-à-dire sur les basaltes équivalents mais hétérogènes et spectres moyens, ici en carrés). Cette représentation à 2 dimensions nous permet d'observer la répartition des spectres inconnus selon ces coordonnées : sur cinq types de basaltes inconnus, un spectre (461 G) est plus proche des océanites, et les quatre autres sont plus proches du groupe 205 G. Cette représentation permet de visualiser le fait que seul le basalte hétérogène 205 G est le bien classé.

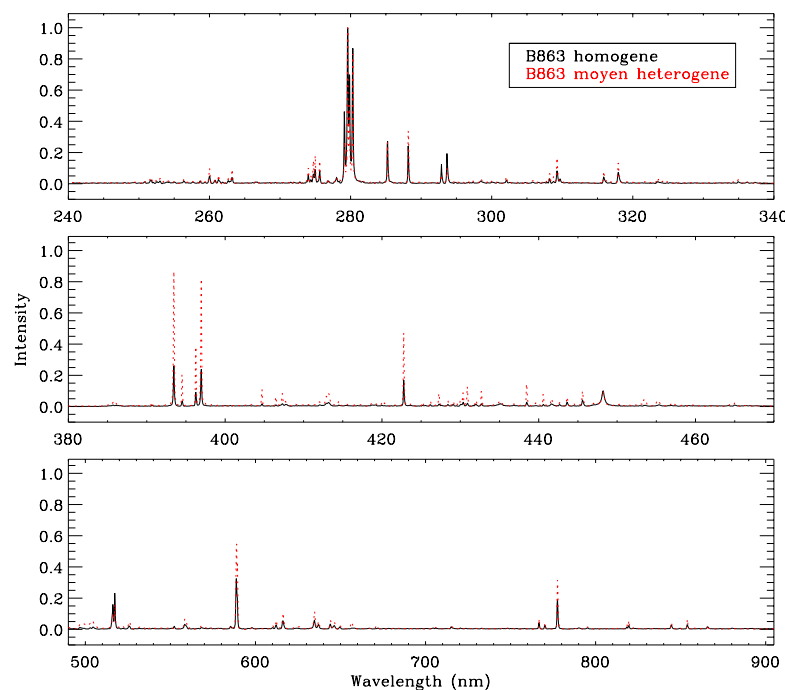


FIGURE 7.27 – Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur le basalte 863 G hétérogène (en rouge).

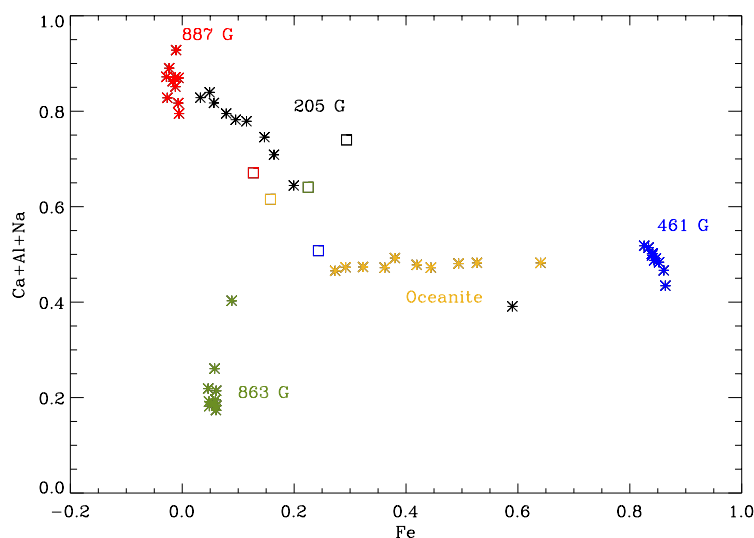


FIGURE 7.28 – Représentation en 2D des coefficients de corrélation de la composante Ca+Al+Na en fonction de ceux de la composante Fe, pour les données du modèle (astérisques) ainsi que pour les données inconnues (carrés)

Conclusion

Il est courant de pratiquer les mesures en laboratoire sur des cibles qui ont été préparées pour être homogènes (roche broyée). Il était donc légitime de se poser la question de savoir si la technique de l'ACI avec comme référence des mesures de laboratoire pouvait être efficace sur des roches hétérogènes non préparées. On montre justement

qu'un spectre (ou un spectre moyen) pris sur une roche naturelle (hétérogène) permet rarement de l'identifier (de la classer) correctement si le modèle de référence est basé sur des cibles homogènes, même si celles-ci sont préparées à partir du même échantillon de roche.

Deux types d'explication sont possible :

- soit l'échantillonnage des roches hétérogènes n'était pas suffisant pour représenter la composition moyenne de la roche,
- soit la dispersion de la composition naturelle des roches est trop importante pour pouvoir être représentée par une moyenne. Un spectre médian aurait peut-être été mieux classé.

Avant d'obtenir un plus grand nombre de spectres sur les roches hétérogènes afin de mieux les échantillonner, il serait intéressant de réaliser une étude comparable en utilisant cette fois le spectre médian au lieu du spectre moyen. Ceci permettrait éventuellement de mieux classer les différentes roches hétérogènes.

Il faut noter que nous avons compliqué le problème en choisissant des roches de compositions moyennes très semblables, même si elles renfermaient des phénocristaux différents (augite, hypersthène ou encore labrador et olivine).

7.5.5 4^{ème} TEST : UTILISATION DE SPECTRES DE RÉFÉRENCES VARIÉS

Les difficultés de classification rencontrées dans la section précédente sont peut être la conséquence d'une base de spectres de référence trop limitée et trop étroite en terme de diversité des compositions. On propose donc ici de refaire le même exercice, avec cette fois une base de spectres de référence beaucoup plus vaste.

Présentation des données de Juin 2010

D'autres tests de calibration ont été réalisés en juin 2010, avec le FM à Los Alamos. Ces jeux de données sont intéressants pour notre étude sur la classification des roches, car ce contexte expérimental est proche de celui effectué à Toulouse : les échantillons sont placés à 3 m, dans un environnement martien (100 % de CO₂). L'instrument quant à lui est le FM, mais utilisé à l'ambiante (env. 20°C). Un total de 60 groupes de roches sont représentés. De même que lors des tests d'avril du TVAC, l'éventail des compositions des roches est vaste, avec des sédiments, des minéraux mafiques, métamorphiques, des roches volcaniques, etc.. Les 60 types de roches correspondent aux 25 cibles utilisées déjà au TVAC (tableau 7.2), ainsi que 35 autres cibles présentées dans le tableau 7.18.

n°	nom	type	n°	nom	type	n°	nom	type
1	BCR	Basalte	14	GYP-B	Gypse	27	SARM 51	Sédiment
2	BWQC	Andésite basaltique	15	JA-1	Andésite	28	STSD 4	Sédiment
3	Cadillac	Rhyolite	16	JR-1	Rhyolite	29	TROND	Dacite
4	DH4912	Olivine	17	M6-Haggerty	Kimberlite	30	UMPH	Trachyte
5	GBW 07104	Andésite	18	MHC 1356	Jarosite	31	UNS-AK	Aragonite

6	GBW 07105	Basalte	19	MHC 3828	Gypse	32	UNS-ZK	Feldspath
7	GBW 07108	Dolomite	20	MO 12	Olivine	30	VH-1	Rhyolite
8	GBW 07113	Rhyolite	21	MO 14	Olivine	31	VH-49	Basalte
9	GBW 07316	Sédiment	22	MOPPIN	basalte	32	VS-MO-7	Orthoclase gabbro
10	Granodike	Basalte	23	MSHA	Dacite	33	VZO 106	Ferrinatriite
11	GSR-2	Andésite	24	NBS-88b	Dolomite	34	VZO 114	Metavoltaine
12	GUW-GNA	Griesen basaltique	25	NBS-98a	Kaolinite + Quartz	35	WMG	Picro basalte
13	GYP-A	Gypse	26	NBS-97a	Kaolinite+Micas+Quartz			

TABLE 7.18 – Table des types de roches utilisées en plus des précédentes calibrations (TVAC), lors de la calibration du modèle de vol durant les tests à l'ambiance à Los Alamos. Ces cibles ont été placées à 3m de l'instrument, sous environnement martien.

Le modèle

Le modèle est créé en utilisant les données présentées ci-dessus, ainsi que les données acquises sur les basaltes homogènes. On possède 10 spectres par groupe de roches.

Les 8 composantes issues du modèle sont présentées dans le tableau 7.19. Les corrélations de chaque composante avec les spectres des cibles sont également indiquées.

Composante	Roches bien corrélées	Roches mal corrélées
Ca	Dolomite "GBW 07108", Gypse "GYP-A" et Feldspath sodique "UNS-ZK"	Olivine "DH4912", Ferrinatriite "VZO 106"
O+Si	Dolomite "NBS-88b" et Méta-voltaïne "VZO114"	Basaltes homogènes
Mg	Olivine "DH4912", Trachyte "UMPH" et Basalte 887G	Gypses "GYP-A et GYP-B", Ferrinatriite "VZO 106"
Na	Ferrinatriite "VZO106"	Olivines "MO12 et MO14"
K	Trachy-andésite "BK2", Andésite "GBW 07110", Kaolinite+Qz "NBS-98a", Rhyolithe "VH1", Griesen "GUW-GNA" et Trachy-andésite "GBW 07113"	Basalte "JB-3"
Fe	Jarosite "MHC1356", Méla-ntérite "MHC2319" et basalte 461G	Basalte "JB-3", Ferrinatriite "VZO 106"
Li	Cibles de calibration, Kaolinite + Gypse "KGa-Med-S"	/
Ti	Basalte "Granodike", Kimberlite "M6-Haggerty", Kaolinite+Qz+mica "NBS-97a" basalte 205G et Kaolinite+Qz "NBS-98a"	Aragonite "UNS-AK", Dolomite "NBS-88b"

TABLE 7.19 – Table présentant les 8 composantes issues du modèle des données acquises lors des calibrations de juin 2010 à Los Alamos sur le FM, avec leurs corrélations avec les différentes cibles.

La classification

La figure 7.29, correspondant aux résultats du test de Jackknife, montre qu'il est préférable de normaliser les spectres afin d'obtenir une meilleure classification. 40 % de spectres sont correctement classés. Cependant, pour considérer que le classement est correct, il faut que la distance minimale calculée entre le spectre inconnu et le groupe connu soit inférieure à un seuil. Si les données ne sont pas normalisées, alors au mieux 20 % des spectres sont correctement classés, avec 2 ou 3 composantes, que l'on considère tout le signal ou seulement les raies les plus variables. Si les données sont normalisées, malgré un taux de 40 % de spectres classés, seulement 20 % sont correctement classés, avec seulement 2 composantes.

Le tableau 7.20 présente la classification des 4 basaltes hétérogènes en utilisant 2 composantes, et avec la normalisation des spectres comme traitement. La plupart sont mal classés car sont attribués au basalte 887 G. Seul ce dernier est correctement classé. Le basalte 461 G quant à lui est souvent attribué au basalte 205 G, ce dernier étant assigné au groupe du basalte "Ultramafic".

Cible	Aucun traitement	Normalisation	Normalisation et Raies les plus variables	Raies les plus variables
205 G	"Ultramafic"	"Ultramafic"	887 G	"Ultramafic"
461 G	205 G	205 G	887 G	205 G
863 G	887 G	887 G	887 G	887 G
887 G	887 G	887 G	887 G	887 G
Oceanite	887 G	887 G	887 G	887 G
% de spectres bien classés	20	20	20	20
% de spectres mal classés	80	80	80	80

TABLE 7.20 – Classification des basaltes hétérogènes avec 2 composantes, quelque soit le format des données utilisées. Il n'y a pas de spectres non classés.

Le tableau 7.21 présente les 2 composantes issues du modèle, nécessaires pour l'obtention de 20 % de bonne classification, ainsi que leurs corrélations avec les roches analysées.

Conclusion

Dans cette étude nous avons essayé de classer le spectre moyen de chacun des basaltes hétérogènes en utilisant un modèle comptant les spectres acquis sur les basaltes équivalents homogènes, ainsi que les spectres acquis sur un vaste panel de roches (homogènes également). Parmi ces roches sont présentes aussi bien des roches volcaniques que sédimentaires.

Parmi les 5 spectres inconnus de basaltes hétérogènes, seul 1 spectre moyen est correctement identifié. Cependant, les autres sont classés au sein de groupes de basaltes, ce qui reste acceptable, puisque ces 5 basaltes ont une composition très proche.

Composante	Roches bien corrélées	Roches mal corrélées
K+O+Si	Rhyolites "CADILLAC", "GBW 07113", "JR-1", "VH-1",	Basaltes homogènes
Al+Na+H	Andésite "GBW 07110", Kaolinite "NBS-98a", Dacite "TROND", Trachyte "UMPH", Feldspath "UNSZK"	
Mg+Ca	Gypse "GYP-B", Dolomites "JDO-1" et "NBS-88b"	Basalte "GUW-GNA", Kaolinite+mica+Qz "NBS-97a"

TABLE 7.21 – Table présentant les 2 composantes issues du modèle des données acquises lors des calibrations de juin 2010 à Los Alamos sur le FM, avec leurs corrélations avec les différentes cibles. Ces sont ces deux composantes qui permettent d'obtenir 100 % de classification quelque soit le traitement appliqué aux données.

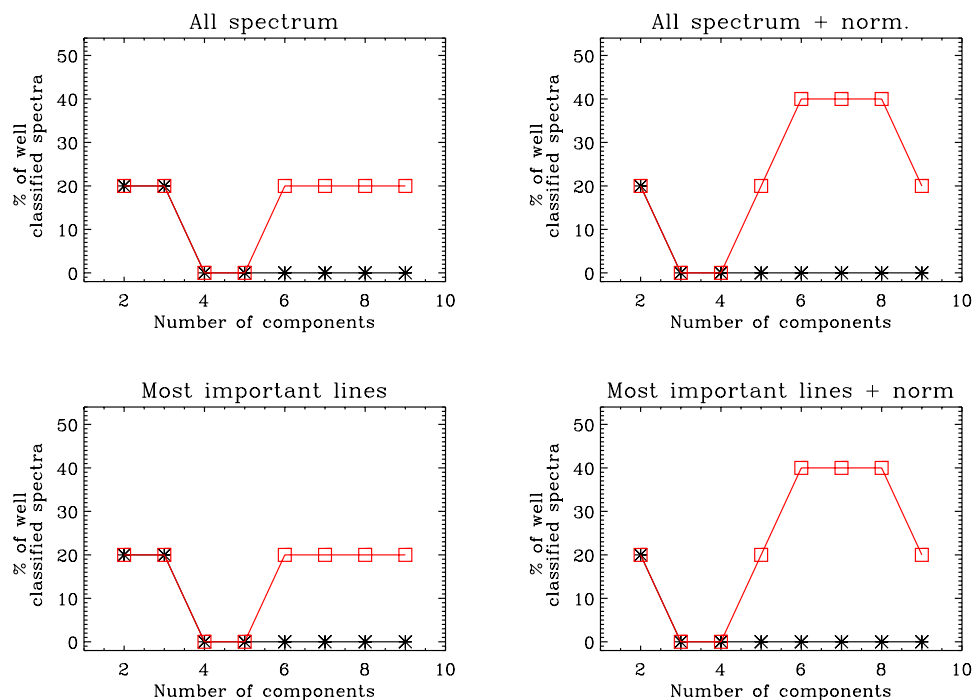


FIGURE 7.29 – Résultats obtenus des classifications des spectres hétérogènes inconnus avec le modèle contenant un grand éventail de roches (sédiments, basaltes, sulfates,..) en plus des roches équivalentes homogènes. Les résultats des classifications à partir de la distance minimale sont en rouge, alors que les résultats obtenus pour les distances supérieur au seuil sont en noir.

Cette difficulté à classer ces spectres moyens acquis sur des cibles hétérogènes s'explique par 3 points :

- Tout d'abord seules des cibles homogènes sont analysées pour constituer la base de référence qui est utilisée pour créer le modèle d'ACI,
- Ensuite, on a vu précédemment que les spectres acquis sur les cibles préparées (basaltes équivalents homogènes) présentent des différences avec les spectres acquis sur les basaltes naturels et hétérogènes (même en faisant la moyenne des spectres),
- Enfin, les 5 basaltes hétérogènes que l'on cherche à classer ici présentent des compositions globales similaires. Parmi un modèle aussi vaste, il est donc difficile

de les différencier. Il n'est donc pas anormal qu'augmenter la diversité des cibles de référence n'améliore pas la classification.

Pour conclure, ces 5 spectres moyens acquis sur des basaltes hétérogènes n'ont pas certes été classés dans leur bon groupe de basalte, mais cependant ils ont été classés à 85 % au sein du basalte 887 G. Les 15 % restants correspondent au basalte 205 G qui a été classé dans un autre basalte de référence. Ces basaltes sont trop similaires pour être différenciés les uns des autres avec ce type de modèle. La méthode permet tout de même de s'assurer qu'il s'agit bien de basaltes, et non de roches sédimentaires ou autres. Ici il est possible que l'on ait montré la limite de cette méthode d'investigation, à moins que le protocole de mesure ne puisse être amélioré (échantillonnage plus vaste, grille de point au lieu d'un pointage à l'aveugle, confrontation avec des images RMI, etc.).

La technique de l'ACI est donc une technique très robuste pour distinguer les différentes roches analysées en aveugle lorsque l'on sera sur Mars. Un faible échantillonnage et une différence de cristallisation ne devraient pas limiter l'identification de la roche en ce qui concerne les groupes principaux.

7.6 ACI SUR DES PÔLES PURS ARGILEUX

Cette étude a pour objectif de déterminer la capacité de la technique ACI à distinguer différents pôles purs argileux. Ceci n'est qu'une étude préliminaire car l'objectif final serait de pouvoir classer des argiles naturelles (qui sont en général des mélanges) en utilisant un modèle de pôles purs (qui serait à compléter).

7.6.1 PRÉSENTATION DES ARGILES UTILISÉES

Les argiles utilisées sont des poudres compactées en forme de pastilles. Celles-ci sont représentatives de chaque pôle : une chlorite, 4 types de smectites (Beidellite, Ca-Crook, K-Crook, Ca-Ibeco), une argile interstratifiée smectite/chlorite (Corrensite), une argile organophile (Na-Ceca), une serpentine (Lizardite), et une kaolinite. Ces argiles sont utilisées pour différentes études au sein du laboratoire. Pour cela, elles ont été purifiées. Celles-ci ont été placées à 3 m de l'instrument, sous environnement martien. Nous avons effectué seulement 3 séries de 10 tirs, ce qui ne correspond qu'à 3 spectres par cible.

7.6.2 LE MODÈLE

Cinq composantes sont issues du modèle créé selon les 3 spectres pour chacun des 7 groupes d'argile. Celles-ci sont présentées en figure 7.30, avec leurs coefficients de corrélation. Pour cette étude, l'ensemble du signal est pris en compte, sans normalisation.

La première composante représente les raies du magnésium. Elle est principalement corrélée avec la Lizardite, la Chlorite et la Corrensite. La seconde composante représente les raies de l'aluminium et du silicium. Cette composante est principalement corrélée avec la Kaolinite et la Beidellite. La troisième composante correspond aux raies du calcium. Celle-ci représente les groupes d'argiles CaIbeco, Crook-Ca et la Corrensite.

La quatrième composante est caractérisée par les raies du sodium. Celle-ci est corrélée avec la NaCeca. Enfin, la dernière composante représente les raies du fer et du lithium. L'argile la plus corrélée avec cette composante est la Chlorite.

La figure 7.31 représente en 2 dimensions les coefficients de corrélation, de la composante Al+Si en fonction de la composante Mg. Chaque groupe d'argile est bien différencié, avec la kaolinite, qui constitue l'une des argiles les plus riche en aluminium, ne contenant pas de magnésium, et la lizardite qui à l'inverse est riche en magnésium puisqu'elle résulte de l'altération de péridots/pyroxènes, et qui ne contient que très peu d'aluminium.

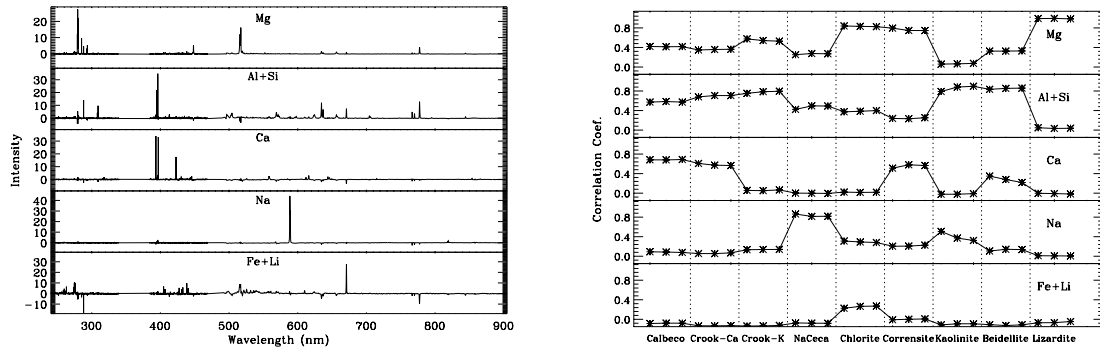


FIGURE 7.30 – Représentation graphique des composantes du modèle des argiles (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type d'argile (à droite).

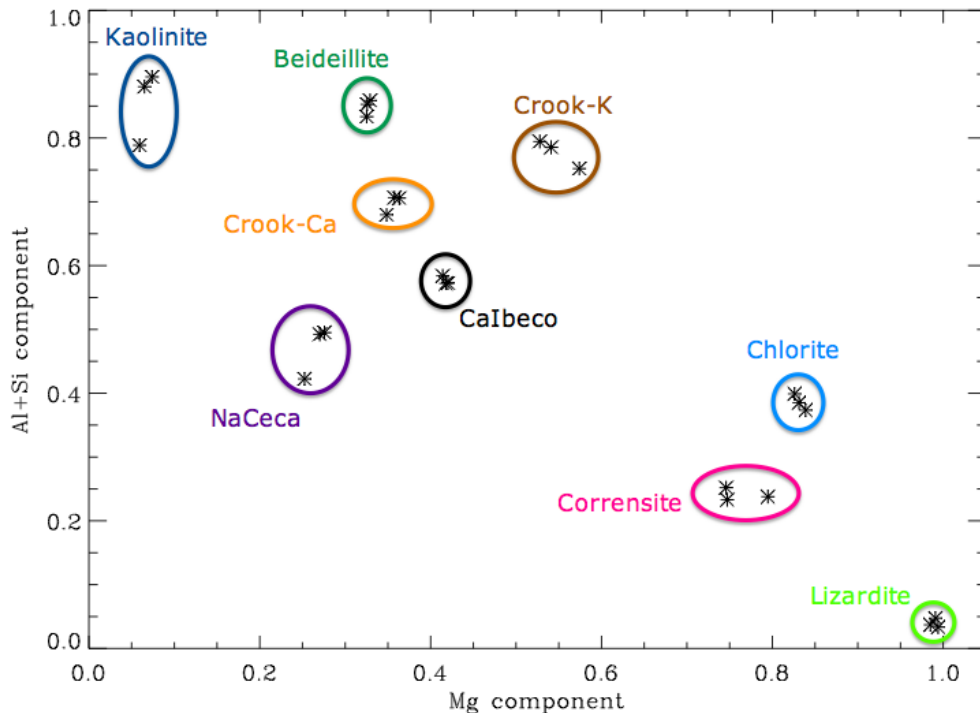


FIGURE 7.31 – Représentation 2D des coefficients de corrélation de la composante Al+Si selon la composante Mg.

7.6.3 LA CLASSIFICATION

Pour cette étude sur les argiles, le test de Jacknife n'est pas possible puisqu'on ne dispose que de 3 spectres/cible : on ne peut prendre dans ce cas qu'1 seule composante, ce qui est impossible (2 au minimum sont nécessaires).

Les spectres inconnus correspondent au spectre moyen de chacun des 3 spectres par groupe. On dispose donc de 9 spectres inconnus, chacun représentant un groupe d'argile. Le modèle utilisé contient donc, comme plus haut, 2 composantes, et tout le signal non normalisé est pris en compte. La distance entre chaque spectre inconnu et les groupes d'argiles connus est calculée encore en utilisant la distance de Mahalanobis. Un seuil de distance est également pris en compte, afin de pouvoir déterminer les spectres inconnus qui seraient non-classés. Chacun des spectres inconnus est correctement classé, comme le montre la figure 7.32. Toutes les distances calculées sont inférieures au seuil prédéfini, ce qui implique un pourcentage de 100 % de spectres bien classés, avec une distance moyenne de 1,33 pour un seuil de 100. La même classification est obtenue quelque soit le traitement appliqué aux données.

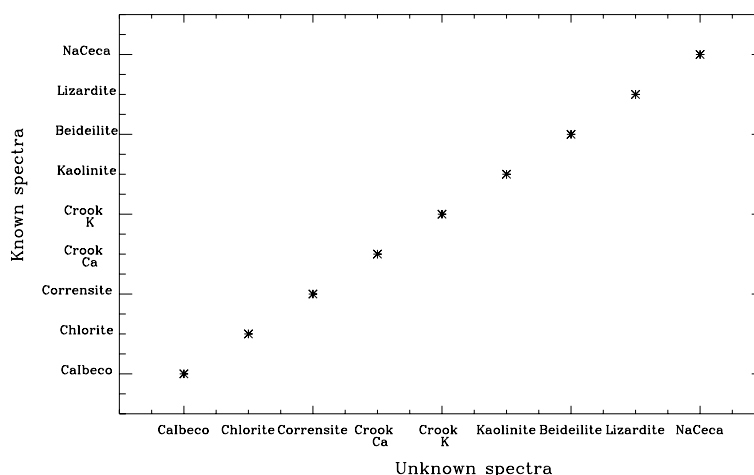


FIGURE 7.32 – Représentation de la classification des spectres inconnus (qui sont la moyenne de chacun des 3 spectres/argile en utilisant le modèle complet des argiles.

La classification des argiles à partir du modèle composé exclusivement d'argiles est excellente, quelque que soit le traitement appliqué aux spectres. Ce résultat s'explique par le fait que ces argiles soient pures et homogènes, et bien différentes les unes des autres en composition.

7.6.4 CONCLUSION SUR LES DIFFÉRENTES ÉTUDES ACI RÉALISÉES

Ce chapitre présente différentes applications de la méthode d'Analyse en Composantes Indépendantes sur les données de calibration de ChemCam, celles acquises avec le modèle de vol sur un vaste panel de roches lors des tests en chambre thermique (TVAC), celles acquises avec l'EQM sur des basaltes hétérogènes, et enfin, toujours avec l'EQM, celles acquises sur des argiles pures. Toutes les cibles étaient placées sous ambiance martienne.

Nous avons donc observé qu'en ce qui concerne des cibles homogènes, et pour une même distance entre les données d'entrée, la classification est meilleure (même excellente) si tout le spectre est considéré (normalisé ou non). L'influence du continuum sur la construction du modèle a été investiguée. Il en résulte que les composantes issues de ces deux modèles (l'un utilisant des données sans continuum, l'autre avec continuum) représentent les mêmes éléments. Ceci signifie que le continuum ne constitue pas une source significative pour les spectres, et donc confirme que celui-ci ne porte pas d'information spectrale. Cela montre également que ce continuum ne varie pas d'un spectre à l'autre pour une même série de données. Enfin, avec ces données du TVAC nous avons également observé les effets de la distance sur ce type d'analyse. Nous avons conclu que pour les mêmes données d'entrée, les composantes issues du modèle représentent les mêmes éléments, quelle que soit la distance d'acquisition de ces données. La distance a pour effet certes de diminuer l'intensité des spectres, mais n'influe pas sur les proportions relatives des raies les plus importantes. Bien que les données seront corrigées de la distance une fois sur Mars, il est possible de classer des spectres acquis à des distances différentes.

Ensuite, l'objectif était d'identifier des basaltes naturels présentant des phénocristaux différents d'une roche à l'autre. Ces basaltes avaient cependant une composition très proche. L'étude a montré que si la base de référence pour construire le modèle est la même que les spectres d'entrée, alors les composantes issues du modèle ne permettent pas clairement de distinguer les différents groupes de basaltes. Cependant les coefficients de corrélation de chacune des composantes permettent une approche qualitative sur les hétérogénéités d'un groupe de basalte (qui sont à confirmer par la suite en observant les spectres), d'où l'intérêt de réaliser des rasters une fois sur Mars. D'un point de vue classification, si l'on cherche à classer chacun des spectres acquis lors d'un raster sur chaque roche, la classification atteint 60 % de réussite. Cependant, en incluant quelques minéraux mafiques dans le modèle, chacun des spectres des basaltes est mieux classé (72 % de réussite). La classification du spectre moyen pour chacun des basaltes est toujours plus délicate, même en présence de minéraux dans la base de référence. La mauvaise classification des spectres moyens peut s'expliquer par le fait que ce spectre moyen n'est pas représentatif de la roche totale, puisque seulement 5 tirs ont été réalisés, chacun à un nouvel endroit, sur chacun des basaltes. Les résultats obtenus sont donc biaisés par l'échantillonnage. Il serait intéressant de refaire l'exercice cette fois en utilisant le spectre médian comme spectre inconnu, au lieu du spectre moyen. De plus, nous avons pu observer que parmi les basaltes hétérogènes, si l'on classe chacun des spectres, ceux qui ne sont pas correctement classés ne correspondent pas toujours aux spectres acquis sur un phénocristal. Les distances de Mahalanobis mesurées dans ces cas ne sont pourtant pas les plus élevées, et sont inférieures au seuil. Il est possible qu'il y ait des phénomènes de pollution complexes de la mesure. Le fait d'inclure plus de minéraux dans le modèle, dont des solutions solides, permettrait d'avoir un très grand domaine de compositions possibles pour les minéraux mafiques. Ce modèle ainsi vaste permettrait alors de mieux classer chacun des spectres acquis sur des basaltes hétérogènes, selon les phénocristaux mais aussi selon la texture de la matrice (microlithique, microgrenue, etc...).

Enfin, l'application de l'ACI sur les pôles argileux s'est avérée assez simple. Effectivement, nous avons observé, comme attendu, que les différentes argiles utilisées étaient bien discriminées et que la méthode permet de les classer correctement. Cependant, ces argiles utilisées présentaient toutes des caractéristiques de compositions bien différentes (par exemple la Kaolinite est une argile alumineuse, alors que la Lizardite est magnésienne), ainsi que des structures différentes (voir chapitre 9). Cette étude n'est que la première partie concernant des mélanges d'argiles naturelles.

De manière globale, le choix du traitement à appliquer aux données sera réalisé par l'utilisateur. Les études réalisées ont montré qu'il était préférable d'utiliser des données normalisées (sur tout le signal ou alors les raies les plus variables).

Toute cette étude fait partie des calibrations scientifiques de l'instrument, qui aideront à appréhender les spectres acquis une fois sur Mars, mais aussi le traitement à leur appliquer ainsi que les outils à développer pour les analyser. L'ACI est une très bonne méthode statistique pour pouvoir différencier de nombreux spectres rapidement et identifier le type de roche correspondant aux spectres inconnus, même sur des roches hétérogènes.

Matrices de roches ignées

Les roches ignées exposées à la surface de Mars donnent accès à la composition du manteau et à son évolution à travers le temps. Leur étude apporte donc des informations sur l'intérieur de la planète : composition du manteau supérieur, degré de fusion partielle, importance du fractionnement du magma sur le chemin vers la surface, etc.

Les données orbitales (voir section 2.2.1) ont montré que la surface de Mars est essentiellement recouverte de roches basaltiques. Les analyses in-situ des roches du cratère Gusev en fluorescence X (McSween *et al.*, 2003; Gellert *et al.*, 2004; McSween *et al.*, 2006) indiquent par ailleurs qu'il s'agit de basaltes riches en olivine. Ces compositions rapportées dans un diagramme TAS correspondent à des basaltes (figure 8.1). Les roches de Gusev sont d'âge fin Noachien/début Hespérien (van Kan Parker *et al.*, 2010). Les analyses des roches du groupe Adirondack (voir section 2.2.3) par l'APXS permettent d'accéder à leur composition minéralogique grâce à la norme CIPW. Ces roches contiennent : 22 % d'olivine, 32 % de pyroxène, 37 % de plagioclase, et 7% de minéraux opaques (McSween *et al.*, 2006). Les données sur l'ensemble des roches de Gusev indiquent un "Mg number" [$Mg\# = (Mg/(Mg+Fe)) * 100$] variant de 51 à 55, cohérent avec celui calculé par Monders *et al.* (2007) à partir des premiers mélanges en équilibre avec le manteau proposé par Dreibus and Wanke (1985), qui présente un Mg# égal à 75 ± 4 . Ces compositions des roches de Gusev semblent résulter d'une fusion partielle (15 à 20 %) du manteau proposé par Dreibus and Wanke (1985), à 1 GPa (env. 85 km) de profondeur.

A ce jour les météorites martiennes sont le seul échantillonnage direct de la planète rouge dont on dispose (voir section voir section 2.2.2). Elles ont l'avantage de pouvoir être analysées en détail au laboratoire (majeurs, mineurs, traces, isotopes et géochronologie). Rappelons que l'analyse in-situ des roches par les robots martiens (MER) permet d'obtenir leur composition, mais seulement sur les éléments majeurs et mineurs (et non les éléments traces). En contrepartie les SNC sont rares (env. 1 ‰ de l'ensemble des météorites). Elles échantillonnent au moins 6 localités (Nyquist *et al.*, 2001). Cependant, sur les 50 météorites martiennes existantes, 39 d'entre elles sont des shergottites. Elles représentent 77.2 % des météorites martiennes, et peuvent donc être considérées comme représentatives du manteau martien. En particulier les shergottites picritiques, basaltes à phénocristaux d'olivines, ont des compositions semblables aux roches Adi-

rondack, avec environ la même proportion de phénocristaux d'olivine (10 à 20 %) ¹. La composition de ces olivines est similaire à celle observée dans les roches d'Adirondack, et cohérente avec la composition attendue d'une olivine cristallisant à partir du magma primaire de Dreibus and Wanke (1985). Ceci conforte l'idée que les basaltes picritiques de Gusev et les shergottites picritiques sont des basaltes primaires peu fractionnés issus de la même source mantellique (McSween *et al.*, 2006; Baratoux *et al.*, 2011). Les shergottites picritiques et les basaltes de Gusev diffèrent par leur texture et leurs proportions relatives de pyroxènes et plagioclases. Les shergottites picritiques sont microcristallines et montrent une plus forte proportion de pyroxènes par rapport aux plagioclases vitrifiés (60 % contre 20 %). Les basaltes de Gusev, quant à eux, présentent une texture aphanitique (microlithes dans du verre volcanique) avec une forte teneur en alcalins : même proportion de clinopyroxènes (32 %) et de feldspaths (37 %). Comme la plupart des météorites martiennes, les shergottites picritiques présentent des signes de fractionnement des clinopyroxènes. C'est pourquoi les shergottites picritiques pourraient être considérées comme un équivalent en profondeur d'Adirondack (même source, mais non épanchée à la surface), qui aurait été excavé lors d'impact.

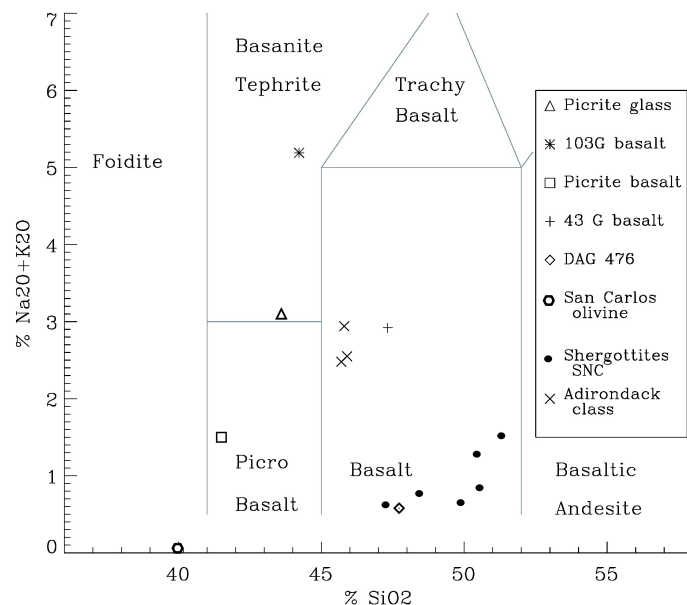


FIGURE 8.1 – Diagramme TAS des roches utilisées, avec le groupe des roches Adirondack, et DaG 476. Modifié d'après McSween *et al.* (2003).

La résolution spatiale de ChemCam est d'environ 300 microns à 3 m. Si un seul endroit de la roche est échantillonné, alors l'analyse risque de correspondre à l'analyse d'un cristal individuel (phénocristal), ou d'un mélange de quelques micro-cristaux, plutôt qu'à la roche dans sa globalité. L'objectif de cette étude est de tester la capacité de ChemCam à différencier des roches similaires mais de texture (taille de cristaux) et de proportions relatives des principaux minéraux (clinopyroxènes/plagioclases) différentes. La RMI a une résolution angulaire d'environ 100 micro-radians, ce qui permet

1. <http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/mmc/>

l'identification de cristaux d'environ 300 microns à 3m (Maurice *et al.*, 2009). Ainsi les mesures de ChemCam se feront en aveugle pour les roches présentant une texture très fine. L'objectif de cette étude est de tester l'aptitude de ChemCam à différencier rapidement des roches similaires en composition mais présentant des textures et un degré de fractionnement différents. Ici nous développons une méthode simple pour obtenir un cadre textural et minéralogique pour les roches analysées lors des opérations de ChemCam.

Dans cette étude, trois cibles ont été sélectionnées : un analogue terrestre d'Adirondack, qui est un basalte picritique de la Réunion, une shergottite picritique DaG 476, ainsi que le verre picritique, cible de calibration de ChemCam (Fabre *et al.*, 2011).

8.1 MESURES EXPÉRIMENTALES ET DESCRIPTION DES CIBLES

8.1.1 MESURES EXPÉRIMENTALES

Deux techniques expérimentales ont été utilisées : le Microscope Electronique à Balayage (MEB), ainsi que ChemCam.

Le MEB utilisé est un TESCAN VEGA II LSU. Celui-ci permet de faire de l'imagerie grâce à un détecteur d'électrons rétrodiffusés, ainsi que des analyses chimiques grâce à un spectromètre de rayon X à énergie dispersive (EDS). Les observations au MEB et les analyses EDS sont effectuées sous vide avec une tension d'accélération de 15 kV et à une distance de travail de 16.2 mm. Les échantillons ont été revêtus d'un dépôt de carbone de 20 nm d'épaisseur.

Les analyses ChemCam ont été effectuées en utilisant la station sol (voir section 3.4). Les cibles ont été placées sous environnement martien (95.7 % de CO₂, 2.7 % de N₂ et 1.6 % d'Ar, 6 mbar), à 3 mètres de l'instrument. Cinq séries de 10 tirs lasers (10 Hz, 100 Amp.) ont été réalisées sur chacune des cibles, placées perpendiculairement au faisceau laser. Les cibles ont légèrement été décalées entre chaque série de tirs, afin d'échantillonner au mieux chacune d'elle.

8.1.2 DESCRIPTION DES CIBLES

La météorite martienne : DaG 476

DaG 476 a été trouvée dans le Sahara libyen en 1998. Elle appartient au groupe des shergottites picritiques. Elle est composée environ de 20 à 24 % en poids de phénocristaux d'olivine (jusqu'à 5 mm) dans une matrice fine, principalement composée d'env. 59 % de pyroxènes (clinopyroxènes, orthopyroxènes) automorphes (env. 50 à 53 % d'augite zonée en pigeonite, 1.5 à 3.5 % d'orthopyroxènes). Ces pyroxènes mesurent quelques centaines de microns. DaG 476 est également composée de plagioclases interstitiels choqués transformés en maskélynite (12 à 17 %), d'environ 3 % d'oxydes (chromites, ilménite, pyrrhotite, whitlockite), d'environ 1 % de carbonates résultant de l'altération terrestre saharienne (Barrat *et al.*, 2002), ainsi que d'environ 1 % de verre d'impact (figure 8.2). Ces mesures varient légèrement d'une analyse à l'autre.

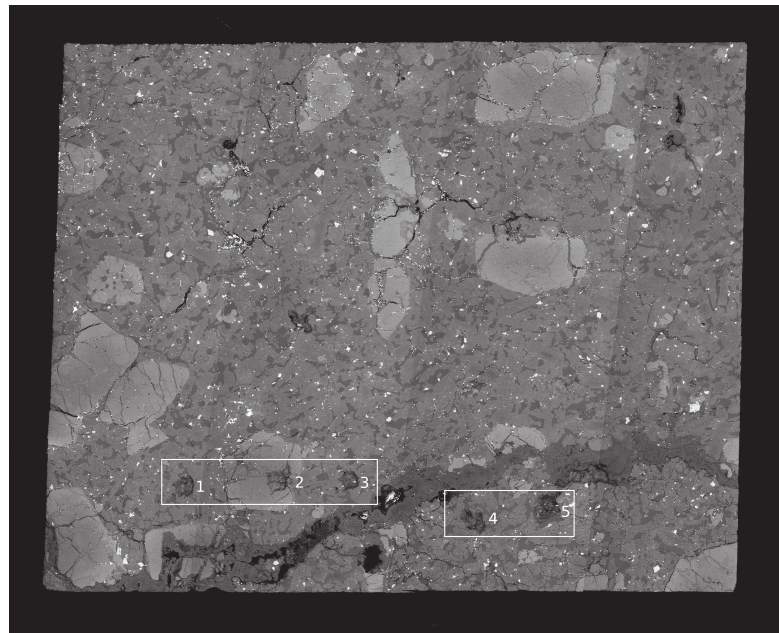


FIGURE 8.2 – Image de DAG 476 au MEB. Sur cette image, 2 cm représentent 1 mm. Les points indiqués représentent les points d'analyse LIBS. Il est clairement visible que le point n°2 échantillonne une olivine.

DaG 476 ressemble aux shergottites picritiques SAU005/094 et EETA79001A, qui ont le même âge d'éjection de 1 million d'années² d'après leur exposition aux rayons cosmiques. Dans ces météorites, la composition de l'olivine montre une zonation Fo₇₆ (76 % de Mg) au coeur et Fo₅₈ (58 % de Mg) en bordure. DaG 489, qui est apparée à DaG 476, présente des olivines légèrement plus magnésiennes de composition Fo₈₀ (Folco *et al.*, 2000). Elle est sensiblement plus riche en fer que l'olivine des basaltes terrestres picritiques (Fo₈₄). Les pyroxènes sont des augites (En₅₀Fe₁₈Wo₃₂) ainsi que des pyroxènes zonés pauvres en calcium (coeur En₇₆Fe₂₁Wo₃ à bordure pigeonite En₅₈Fe₃₀Wo₁₂). Le plagioclase choqué est de la maskélynite An₆₀ (60 % d'anorthite). Cette météorite contient des opaques qui sont de la chromite et l'ilménite. La roche a une composition globale ultramafique : c'est la plus magnésienne des shergottites picritiques analysées jusqu'à présent avec 68 % de Mg (Mg₆₈) et se rapproche des shergottites lherzolitiques (Mg₇₁). Elle est également très appauvrie en terres rares légères (Barrat *et al.*, 2002).

Nous avons choisi cette météorite DaG 476, car c'est l'échantillon le moins oxydé des shergottites picritiques, et donc le moins modifié par contamination crustale sur Mars (Herd *et al.*, 2001).

Le basalte terrestre picritique de La Réunion

C'est une roche effusive où l'olivine peut former jusqu'à 40 % d'olivine en gros cristaux (de 4 à 5 mm) répartis de manière hétérogène dans une matrice à 30 % de plagioclases en grains fins de moins de 50 à 80 microns de long et 30 % de pyroxènes

2. <http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/mmc/>

(25 à 50 microns de long). Ce basalte est scoriassé et présente de nombreuses vésicules, indiquant une abondance de volatiles. L'olivine est riche en magnésium (Fo_{83-84}), le plagioclase est un labrador ($\text{Ab}_{38}\text{An}_{61}$) et le clinopyroxène est une augite avec $\text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}) = 0,45$. Les oxydes sont principalement du spinelle et de la magnétite avec des ilménites occasionnelles. Le manteau terrestre est beaucoup plus magnésien que le manteau martien (Green *et al.*, 1979). Ces différences de teneurs en Mg n'affectent pas les proportions minérales relatives, notamment le rapport pyroxènes/plagioclases.

Verre picritique

Le verre picritique est l'une des cibles de calibration de ChemCam, à bord du rover MSL. Fabre *et al.* (2011) présente en détail cette cible. Celle-ci a été synthétisée de telle manière que son "Mg number" soit compatible avec celui des roches martiennes (Bandfield, 2002) (env. 50). Sa composition est de 43.6 % de SiO_2 , 12.4 % d' Al_2O_3 , 11 % de MgO , 20 % de FeO , 9 % de CaO , 3 % de Na_2O , 0.1 % de K_2O , et 0.4 % de TiO_2 .

8.2 RÉSULTATS

Cette étude a pour objectif de comparer les matrices des différentes cibles étudiées. Les tirs ayant été réalisés à l'aveugle, il est nécessaire de s'assurer que ceux-ci échantillonnent bien la matrice, et non un minéral. Puisque seuls 5 spectres sont acquis par roche, nous avons simplement comparé les spectres les uns avec les autres. Concernant la picrite, les cinq spectres acquis sont représentés sur la figure 8.3. Aucune variation significative n'est observée dans les raies d'émission. Ceci atteste que cette roche a été échantillonnée les 5 fois dans une zone représentant la même composition, ou le même mélange. Les cinq spectres acquis sur la météorite martienne sont représentés sur la figure 8.4. Le spectre en rouge présente de fortes différences avec les 4 autres spectres : beaucoup plus de Mg, moins de Si et pas de Ca (pour les différences majeures).

La picrite et DaG 476 sont des basaltes présentant des phénocristaux d'olivine. Il est donc important de s'assurer que les spectres acquis ne représentent pas un cristal d'olivine. Pour cela les rapports de raies $\text{Mg}_{285}/\text{Si}_{288}$ sont comparés avec ceux mesurés sur une olivine de San Carlos (figure 8.5) (Maurice *et al.*, 2007). Les spectres acquis sur une olivine San Carlos présentent des rapports de raie $\text{Mg}_{285}/\text{Si}_{288}$ toujours supérieurs à 1.6. Considérant les spectres acquis sur la picrite, ce rapport $\text{Mg}_{285}/\text{Si}_{288}$ est compris entre 0.3 et 0.7, témoignant que les 5 spectres acquis sur cette cible échantillonnent la matrice, et non l'olivine.

En ce qui concerne DaG 476, un spectre présente un rapport $\text{Mg}_{285}/\text{Si}_{288}$ atteignant 1.8, tandis que les quatre autres analyses sur cette météorite échantillonnent la matrice. Ce spectre présentant plus de Mg que de Si correspond au spectre rouge sur la figure 8.4.

Ainsi, pour cette étude, les cinq spectres acquis sur chacune des picrites ont été moyennés, alors que seuls les quatre spectres échantillonnant la matrice de DaG 476 sont moyennés, sans tenir compte du spectre provenant du phénocristal d'olivine.

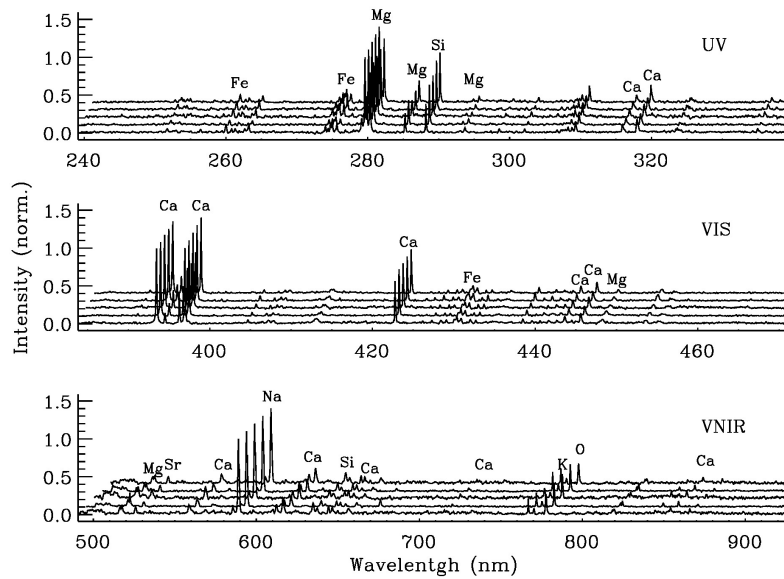


FIGURE 8.3 – Superposition des 5 spectres acquis sur le basalte picritique. Les spectres sont normalisés par leur maximum, et décalés en intensité et longueur d'onde pour plus de lisibilité.

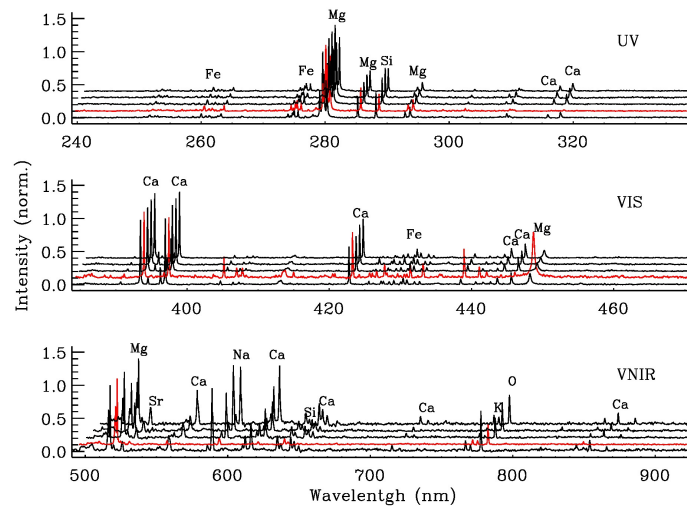


FIGURE 8.4 – Spectres obtenus sur DaG 476, chacun sur une nouvelle zone. Les spectres sont normalisés à 1, c'est-à-dire par leur maximum d'intensité, et sont décalés en intensité et longueur d'onde pour une meilleure lisibilité. Le spectre rouge correspond à celui qui n'est pas représentatif de la même composition que les autres.

La figure 8.6 représente le spectre moyen de la picrite (en gris), ainsi que le spectre moyen de la météorite martienne (en noir). Ces deux spectres sont normalisés par rapport à l'oxygène. Les raies du Na (589 nm), Al (394 et 396 nm) et K (766 et 770 nm) sont plus intenses dans le spectre de la picrite que dans celui de la météorite, alors qu'à l'inverse, les raies du Ca (610 et 616 nm) et Mg (518,5 et 285 nm) sont moins intenses par rapport à celles observées dans le spectre de DaG 476. Cela montre clairement la

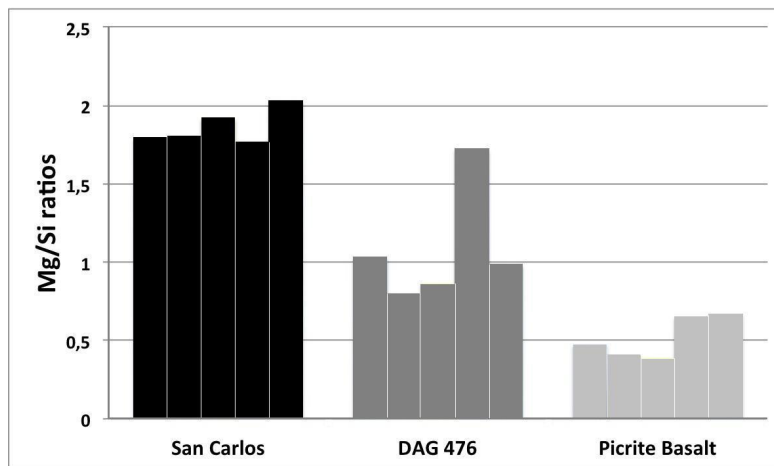


FIGURE 8.5 – Rapports d'intensité des raies Mg/Si pour les spectres de la picrite et de Dag 476 comparés à ceux obtenus dans une olivine de San Carlos. Les raies utilisées sont celles à Mg 285.29 nm et Si 288.24 nm.

différence chimique (essentiellement la teneur en alcalin et en aluminium) entre ces deux cibles.

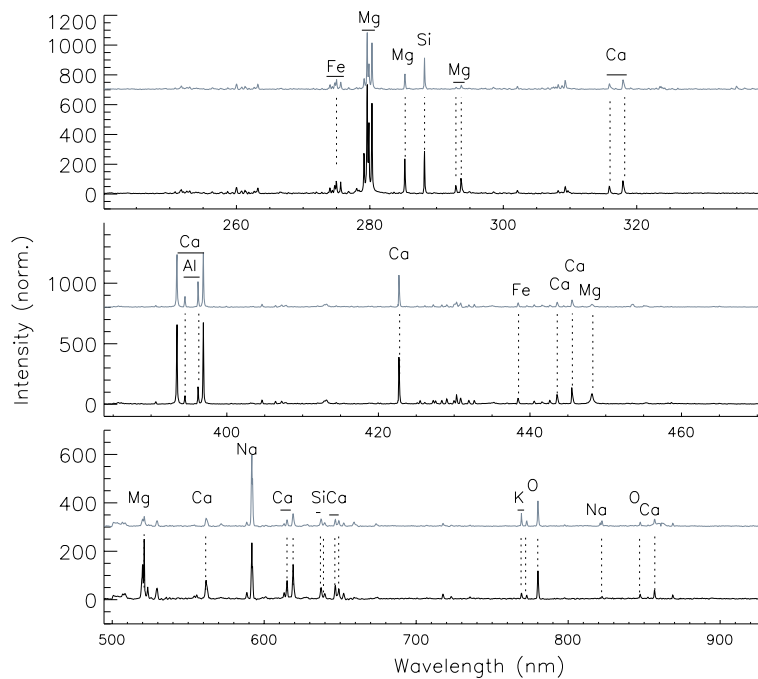


FIGURE 8.6 – Spectre moyen de DaG 476 calculé sans la contribution de l'olivine (moyenne des 4 spectres) (en noir), et le spectre moyen des 5 spectres acquis sur la picrite (en gris). Ces spectres sont normalisés à l'oxygène à 777 nm. Les spectre en gris est décalé en intensité pour plus de lisibilité.

La figure 8.7 présente le résultat de la soustraction du spectre moyen de la picrite au spectre moyen de la météorite. Ce spectre de soustraction confirme que la shergottite est appauvrie en feldspaths alcalins, puisque les raies élémentaires de l'Al, Na et K sont négatives.

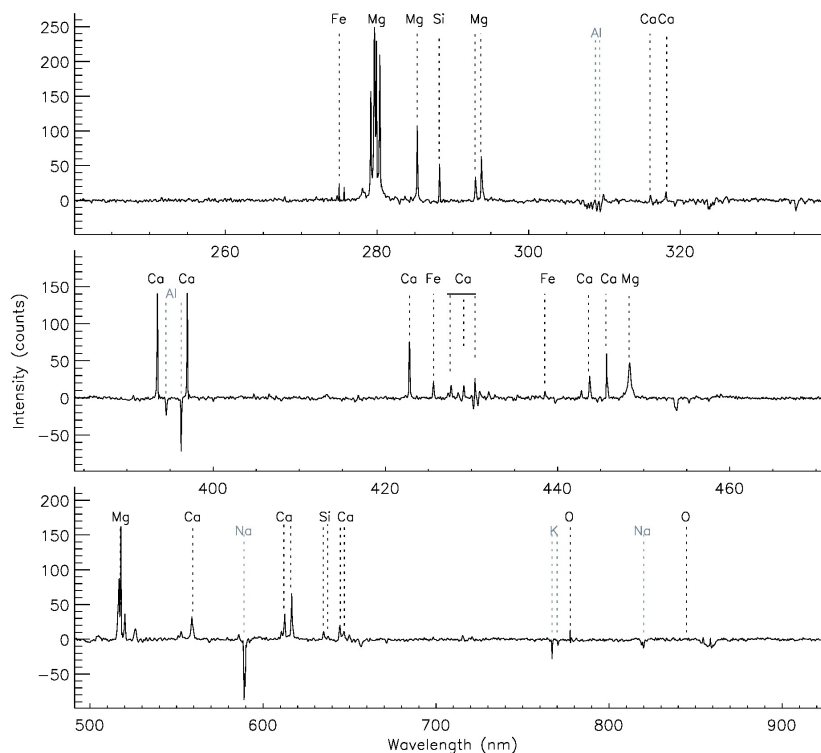


FIGURE 8.7 – Spectre résultant de la soustraction du spectre moyen du basalte picritique au spectre moyen de la météorite.

Certains rapports de raies ont été réalisés (figure 8.8 A et B) afin de différencier la chimie et minéralogie des deux matrices échantillonnées (picrite et shergottite). Les raies d'intérêt choisies sont Na à 589,1 nm, K à 766,8 nm, Si à 634,8 nm, Ca à 616,5 nm, Al à 308,9 nm, et Mg à 518,5 nm. Sur la figure 8.8, chacun des 3 symboles correspond au spectre moyen pour chacune des cibles.

Les lignes en pointillés correspondent à l'écart-type des rapports calculés pour chacun des spectres acquis pour chaque roche (5 pour les picrites et 4 pour DaG 476). Tout d'abord, la figure 8.8 A montre que l'intensité des raies du magnésium dans DaG 476 (losanges) est beaucoup plus élevée par rapport à celle observée dans le basalte picritique (carré) et le verre picritique (triangle). La figure 8.8-B confirme que les picrites sont bien plus riches en alcalins que la météorite.

Enfin, la météorite est clairement discriminée pour sa composition riche en clinopyroxènes. Les rapports de raies Ca/Si et Ca/Al montrent en effet que DaG 476 est plus riche en Ca que les picrites.

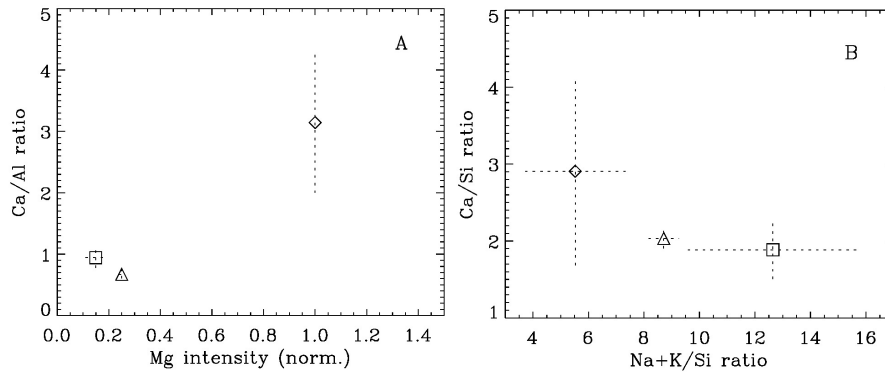


FIGURE 8.8 – A : Rapport d'intensité des raies Ca/Al en fonction de l'intensité de Mg ; B : Rapport d'intensité Ca/Si vs (Na+K)/Si pour le basalte picritique (carrés), verre picrite (triangle), et DaG 476 (diamant).

8.3 DISCUSSION ET CONCLUSION

Thompson *et al.* (2006) ont également testé l'aptitude de la technique du LIBS pour distinguer deux types de SNC : DaG 476 (shergottite picritique) et Zagami (shergottite basaltique). Les auteurs ont réussi à différencier ces deux cibles en se basant sur leur teneur en MgO et CaO. Ces teneurs ont été calculées grâce à des courbes de calibration qui requièrent beaucoup de mesures de laboratoire, et qui dépendent également des effets de matrice. Malgré un plus grand nombre d'analyses réalisées sur DaG 476 pour compenser la plus grosse taille de ses olivines (14 analyses sur DaG 476 contre 9 sur Zagami), aucune d'entre elles n'a été échantillonnée. La méthodologie employée par ces auteurs ne concerne que la composition globale de la roche et non sa minéralogie. D'autres études ont été réalisées sur des météorites martiennes, lunaires, chondritiques et des météorites de fer également (De Giacomo *et al.*, 2007; Dell'Aglio *et al.*, 2010). Ces auteurs quant à eux utilisent la méthode de "Calibration-Free" (Ciucci *et al.*, 1999) pour déterminer la composition chimique des cibles, afin d'améliorer entre autre leur classification.

Toutes ces études se basent sur la composition chimique globale de ces météorites, qui est toujours difficile à obtenir en LIBS. Notre étude quant à elle se base sur les rapports de raies élémentaires pour discriminer les différents minéraux et les matrices.

Le diagramme TAS (figure 8.1), utilisé pour les roches volcaniques, présente sur son axe vertical le rapport liquide/solide : augmentation de la mésostase alcaline pour une même teneur en silice. Les roches pauvres en liquides sont distribuées entre 0 et 1 % de $\text{Na}_2+\text{K}_2\text{O}$. L'axe des X permet de différencier les olivines en cumulats vers la gauche (pauvre teneur en Si), et les clinopyroxènes en cumulats sur la droite (teneur en Si > à 45 %). Il faut noter que la plupart des SNC sont des cumulats riches en clinopyroxènes, et sont représentées dans la partie inférieure du diagramme TAS, alors que les roches de Gusev sont représentées dans le champ des basaltes (symboles en X). Plus précisément, DaG 476 est une des shergottites la plus pauvre en Si, du fait de l'abondance de phénocristaux d'olivine comparé aux autres météorites martiennes. Dans ce diagramme est reporté également la picrite de la Réunion (riche en olivine, de

20 à 40 %), et deux autres basaltes terrestres : une téphrite aphanitique (appelée 103 G) et un basalte à phénocristaux de labrador (appelé 43 G). Les roches basaltiques ayant une texture aphanitique sont représentées dans la partie haute du diagramme (cas du basalte 103 G).

Grâce à la mesure de rapports de raies discriminants, l'instrument ChemCam a montré sa capacité à estimer de manière qualitative la proportion relative d'olivines et de clinopyroxènes en mégacristaux, par rapport à la mésostase riche en alcalins. Outre la présence de gros cristaux d'olivine et du rapport pyroxènes/plagioclases dans la matrice, la taille des grains de la matrice diffère d'un basalte à l'autre à l'échelle du faisceau laser (env. 300*300 microns à 3 m). Les plagioclases dans le verre picritique ont une taille de 1*50 microns, ceux de la picrite de la Réunion mesurent 25*50 microns, et ceux présents dans la matrice de DaG font 150*150 microns. Pour interpréter le signal LIBS en terme de variations de texture, la figure 8.9 présente l'écart-type relatif (RSD) obtenu sur les rapports de raies Ca/Al calculés sur chacun des spectres des cibles étudiées, en fonction de la taille des grains (en micron au carré). D'autres cibles ont été analysées afin de travailler sur des variations de texture plus larges. Pour cela, nous avons également utilisé le basalte 103 G qui est aphanitique et présente des plagioclases de 15*100 microns, et le basalte 43 G dont les plagioclases font 25*100 microns.

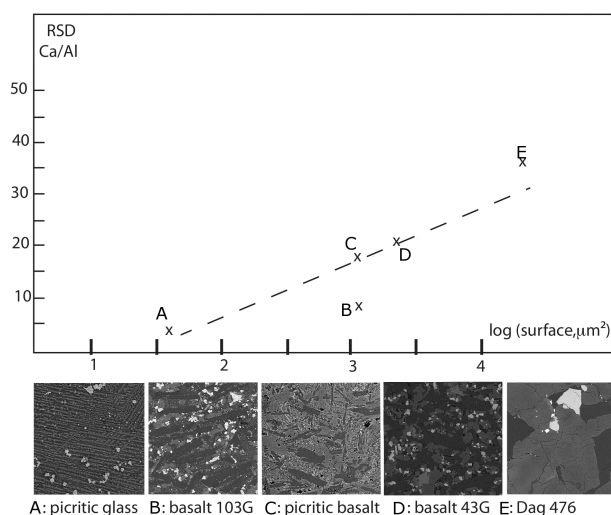


FIGURE 8.9 – Diagramme représentant l'écart-type relatif (RSD) obtenu sur le rapport d'aires Ca/Al calculé à partir des spectres de chacune des cibles étudiées, en fonction de la taille des cristaux de la matrice de ces cibles. Les photographies de leur matrice sont présentées sous l'axe des abscisses, avec une échelle 300*300 microns.

La figure 8.9 montre une relation positive entre l'écart-type relatif et la taille des grains, depuis le verre picritique à la météorite DaG qui présente des grains grossiers. Le verre picritique, utilisé comme cible de calibration à bord de MSL et réalisé spécialement pour son homogénéité, présente les cristaux les plus petits du fait de son refroidissement rapide (c'est un verre). Son RSD sur ce rapport Ca/Al est le plus faible (4 %), avec une taille de grain d'environ 50 microns². DaG 476, choisie pour son degré de fractionnement plus évolué, présente des cristaux de taille moyenne environ 20000 microns², ainsi que le RSD le plus élevé (36 %). Plus la matrice de la roche présente

des grains grossiers, plus l'écart-type relatif est important, témoignant un changement de composition du matériel échantillonné à chaque spot.

Pour conclure, nous avons montré que l'utilisation de rapports de raies tels que Mg/Si , Ca/Al , Ca/Si , et $(Na+K)/Si$ apportaient une information rapide sur la présence de phénocristaux dans la roche, ainsi que sur la composition chimique de la matrice. Ces informations concernant la matrice de roches basaltiques sont très importantes pour distinguer leur mode de mise en place.

De plus, l'utilisation de l'écart-type relatif sur des rapports de raie permet d'estimer la taille des grains situés au sein de la matrice des différentes roches analysées. L'utilisation de ce RSD sur un rapport de raies en particulier apporte une estimation de la granulométrie de la matrice, de la roche microlithique à celle porphyrique.

ChemCam sera largement utilisé pour guider Curiosity tout au long de son parcours, en apportant des premières déterminations de roches et sols, avant d'amener les autres instruments (APXS, ..) au contact. Ce genre d'analyse entre dans les outils de types "comparaisons supervisées" (voir chapitre 5.1), pouvant être utilisés alors pour comparer différents spectres d'un même type de roches (par exemple pour comparer des matrices de roches volcaniques, ou encore comparer la granulométrie de roches sédimentaires). Ces types de roches ayant été définis au préalable en utilisant la technique de l'ACI, par exemple, lors des traitements de classification. Ce travail fait l'objet d'un article qui sera soumis à la fin du mois de décembre 2011, au journal "Geophysical Research Letters".

Chapitre

9

La raie d'oxygène

Un des enjeux de ChemCam est d'apporter des informations chimiques à l'échelle de la taille des minéraux, et de distinguer les variations de compositions à l'échelle infra-millimétrique, ce que ne permet pas l'instrument APXS.

Cette information est cruciale pour les minéralogistes car grâce à ces compositions détaillées il sera possible de déterminer la composition minéralogique à petite échelle. Ceci permet également des applications comme l'étude des processus d'altérations des minéraux, ou encore l'identification d'éléments traces qui apportent des informations sur l'origine de formation de la roche.

Dans ce cheminement l'oxygène est un élément clé car :

- il est présent partout, dans toutes les roches naturelles,
- il peut alors être utilisé comme élément de normalisation afin de comparer des spectres entre eux, en s'affranchissant en grande partie des effets de matrice
- avec l'hydrogène il est l'élément qui reflète le mieux l'altération des roches : H_2O , SO_4 , CO_2 , Fe_2O_3 ,...

Ce dernier chapitre de thèse n'est qu'un travail préliminaire, qui devra être poursuivi au-delà. Dans un premier temps ce travail a pour objectif de mieux comprendre le signal de l'oxygène observé dans les spectres acquis, quelle que soit la cible. Dans un second temps, le but est d'utiliser la raie de l'oxygène afin de remonter à la composition chimique des roches. Enfin, dans un troisième temps, la raie de l'oxygène peut être utilisée pour l'élaboration d'un diagramme géochimique.

Le signal de l'oxygène. Durant les différentes expériences menées au cours de la thèse, la raie de l'oxygène a souvent été énigmatique car observée de manière systématique. En effet, par exemple, un spectre acquis sur la plaque d'Al/Si (plaque de métal non-oxydée, 88 % de Si, 12 % d'Al) sous environnement martien présente tout de même la raie de l'oxygène vers 777 nm (figure 9.1).

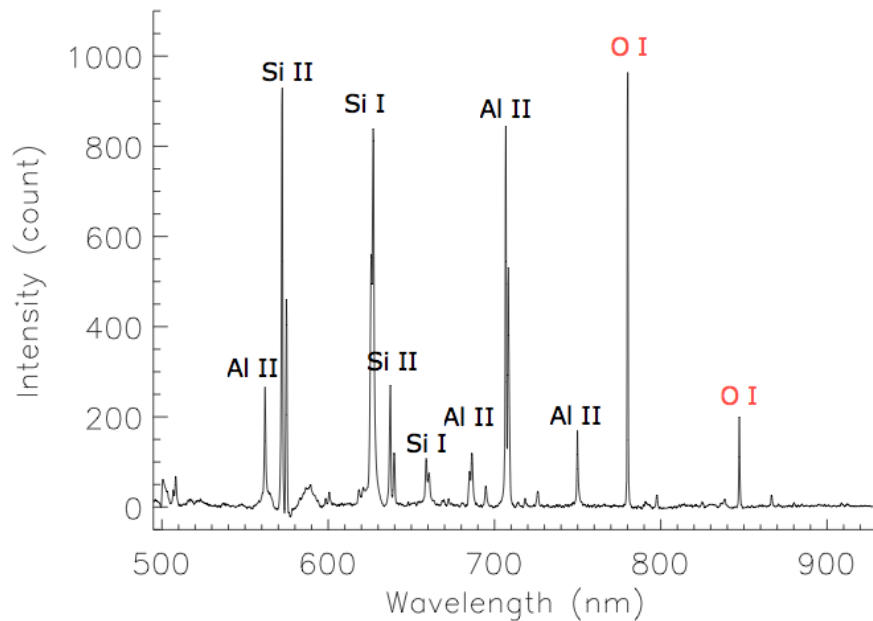


FIGURE 9.1 – Spectre acquis dans le VNIR sur une plaque d’Al/Si sous ambiance martienne, à 3 m de l’instrument. La plaque est non-oxydée.

Composition des cibles. Dans la procédure de traitement des données ChemCam pour la création des produits de niveau 2 (comparaisons, quantifications, classifications), deux méthodes de quantification sont possibles : les courbes de calibration, et la méthode PLS (voir section 5.1.4). Ces deux méthodes permettent de calculer la composition élémentaire ou en poids d’oxydes de la cible analysée.

- Les courbes de calibration : Cette méthode utilise des cibles de référence, contenant des teneurs variables pour chacun des éléments d’intérêt. Une droite d’intensité selon la concentration est alors obtenue pour chacun des éléments. Cependant, cette technique nécessite non seulement un long travail de préparation en laboratoire, mais en plus elle est soumise aux effets de matrice (Eppler *et al.*, 1996; Sallé *et al.*, 2006). En effet, une cible ayant X % d’un élément A peut présenter une certaine intensité de la raie concernée. Or, une autre cible, contenant également X % de ce même élément A, peut présenter une intensité différente pour la raie concernée, du fait des effets de matrices. Ces effets sont dus entre autres à la présence d’autres éléments au sein de la cible, ce qui peut alors impliquer des sortes d’interférences de raies (effets de matrice chimiques). De plus, la manière dont couple le laser avec la cible implique également des effets de matrice (physiques cette fois). Cela dépend donc également de la structure de la roche elle-même. Il est donc nécessaire d’avoir des courbes de calibration pour chaque type de matrice, ce qui n’est pas évident puisque par la suite, sur Mars, seuls les résultats de l’ACI peuvent permettre de connaître quel est le type de la roche analysée.
- La méthode PLS : Cette méthode est une méthode statistique. Cette technique consiste à utiliser une base de données contenant des spectres de référence, ainsi que la composition de chacun d’entre eux. La composition d’une cible inconnue est alors mesurée en interpolant le spectre inconnu avec les spectres de la base

de données ainsi que la table de leurs compositions. Cette technique donne des analyses très rapidement, avec une bonne précision, et ne souffre pas des effets de matrice. Cependant, elle est très dépendante de ce que contient la base de données à laquelle on compare le spectre inconnu.

De part des effets de matrice avec l'utilisation des courbes de calibration, la méthode PLS est la technique choisie pour déterminer la composition des cibles analysées par ChemCam. Cependant, le cratère de Gale semble contenir des argiles, alors que la base de données de spectres et de compositions réalisée en laboratoire ne contient pas un très vaste échantillonnage d'argiles. Les résultats risquent alors d'être biaisés si l'on ne rajoute pas des données pour compléter cette base.

Différentes études ont cherché à corriger ces effets de matrice, soit selon un critère précis des raies à utiliser pour les calibrations (Aragon *et al.*, 1999), soit en normalisant par un spectre de référence (ce qui est appelé également "External Standard Normalization") (Panne *et al.*, 1998), soit en normalisant par un élément présent dans toutes les cibles (l'oxygène en général, ce qui est appelé "Internal Standard Normalization") (Chaleard *et al.*, 1997). D'autres techniques existent, telles que la "Calibration-Free" ou encore l'application des équations du LTE (Equilibre Thermodynamique Local) (Ciucci *et al.*, 1999). Toutes ces études sont présentées par Tognoni *et al.* (2006) et Sallé *et al.* (2006). La méthode de normalisation interne semble être la plus appropriée, même si les précisions sont moins bonnes.

Nous avons donc choisi d'utiliser la technique de normalisation interne, en normalisant par la raie d'oxygène, afin de déterminer la composition élémentaire des cibles utilisées.

Elaboration d'un diagramme géochimique. La connaissance de la composition élémentaire permet de dresser des diagrammes élémentaires afin de discriminer différents groupes de roches. Dans notre cas, nous avons mis en place un diagramme innovant permettant de différencier rapidement des roches mafiques des roches altérées. En ce qui concerne les argiles, en général celles-ci sont différenciées par le diagramme " $MR^3 - 2R^3 - 3R^2$ " (Velde, 1977). Le pôle MR^3 représente la composition globale des feldspaths, avec les ions Na^+ et K^+ . Les pôles $2R^3$ et $3R^2$ représentent les dioctaèdres d'ions 3^+ (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...) et trioctaèdres d'ions 2^+ (Fe^{2+} , Mg^{2+} , ...). Ce type de diagramme permet de différencier les feldspaths présents dans les argiles (pôle MR^3), les kaolinites (pôle $2R^3$), les serpentines (pôle $3R^2$), et toutes les argiles intermédiaires (chlorite, muscovite, etc...).

Cependant, avec ChemCam, ce genre de diagramme est difficile à utiliser, car il est difficile de connaître la valence du fer. De plus, ce diagramme est utilisé pour des produits purifiés seulement. Le chapitre 7 a montré que la technique de l'ACI permettait de faire des études qualitatives sur les spectres ChemCam, telles que le regroupement de spectres proches. Forni *et al.* (2009) ont montré que cette technique pouvait différencier différents types de silicates. Cependant, aucune étude n'a testé l'efficacité de cette technique si l'on cherche à différencier des spectres acquis sur des cibles de même composition, mais certaines sont altérées, et d'autres, non.

C'est pourquoi nous avons développé un diagramme permettant dans un premier temps de distinguer les cibles mafiques des cibles altérées, grâce au rapport de charge

de l'oxygène sur la somme des cations. Si la roche analysée n'est pas altérée, alors ce rapport doit être égal à 1. Dans le cas contraire, celui-ci est supérieur à 1 du fait d'une hydratation/oxydation due à l'altération. Ce rapport O/cations correspond à l'abscisse du diagramme. Ensuite, l'axe des ordonnées permet de différencier les différentes structures existantes des argiles, avec le rapport O/Si. En effet, les argiles ont des structures particulières en feuillets, et ce rapport O/Si apporte une information sur l'ordonnance des tétraèdres et octaèdres. Ceci permet de séparer les différents groupes : smectites, kaolinites et chlorites. La figure 9.2 présente ce diagramme théorique à partir des compositions d'argiles théoriques, considérant une hydratation minimale (Berger Gilles, communication interne). La répartition de ces groupes selon leur rapport O/Si en fonction du rapport O/cations est alors très nette.

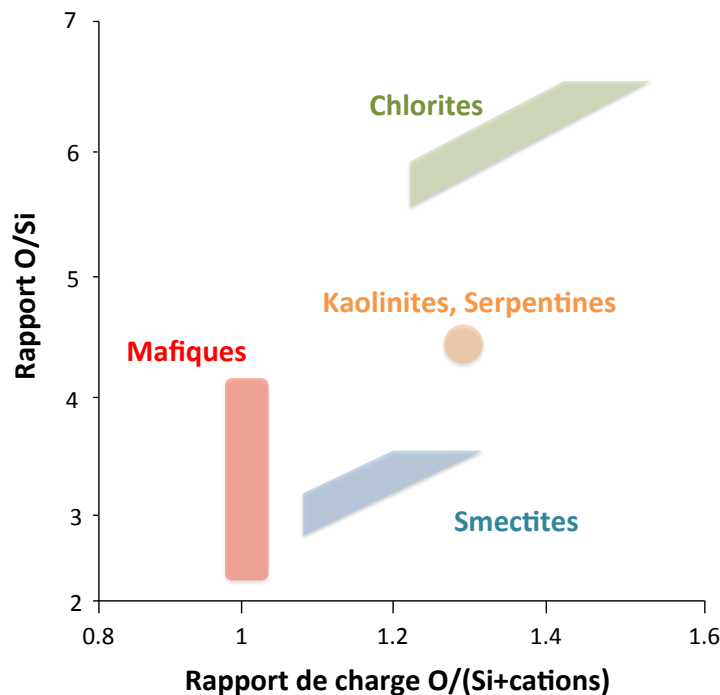


FIGURE 9.2 – Diagramme théorique de différenciation des argiles et des mafiques.

L'objectif de ce dernier point est de vérifier si ChemCam, malgré la propagation d'erreur possible, permet d'utiliser ce genre de graphiques pour une discrimination rapide des roches analysées en terme d'altération.

9.1 CIBLES UTILISÉES

Pour cette étude nous avons utilisé différentes cibles :

- Les verres basaltiques de calibration (Fabre *et al.*, 2011) : norite, picrite, shergottite.
- Différents oxydes de fer synthétiques ont été analysés, ayant une teneur en oxygène plus ou moins importante (table 9.1). Une plaque de fer ainsi qu'une poudre de fer ont également été utilisées. Ces différents oxydes de fer sont sous forme de

pastilles (ce sont des "frittés"), réalisés avec une presse manuelle. La plupart de ces poudres proviennent de différentes études au sein de l'IRAP et sont de synthèse, donc pures. L'ilménite et la magnétite quant à elles sont naturelles, mais bien caractérisées. La plaque de fer ainsi que la poudre de fer sont issues du commerce (la poudre de fer est également un fritté).

cible	rapport O/Fe élémentaire
Plaque de fer	0
Fer en poudre	0
Magnétite	1.33
Hématite	1.5
Fayalite	2
Ferrite	2
Wustite-Fe	2.5
Ilménite	3
Wustite-Mg	5

TABLE 9.1 – Table présentant les différentes cibles plus ou moins oxydées, avec leur teneur O/Fe élémentaire. Plus cette teneur est élevée, plus la cible est riche en oxygène.

- Différentes argiles, également utilisées lors de thèses au sein du laboratoire. Ces argiles ont été purifiées par des sédimentations successives et rendus mono-ioniques par échange de solutions salines. Leur structure a été identifiée dans le cadre de thèses, par des techniques appropriées. C'est pourquoi nous avons choisi ces argiles, pures, sous forme de frittés également.

Argile	Structure
Kaolinite	$(\text{Si}_{1.99}\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Ca}_{0.25})$
Beideillite	$\text{Na}_{0.5}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Ca-Montmorillonite Crook	$(\text{Si}_{7.98}\text{Al}_{0.02})^{\text{IV}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 (\text{Al}_{3.1}\text{Fe}_{0.36}\text{Mg}_{0.51})^{\text{IV}}\text{Ca}_{0.38}$
K-Montmorillonite Crook	$(\text{Si}_{7.98}\text{Al}_{0.02})^{\text{IV}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 (\text{Al}_{3.1}\text{Fe}_{0.36}\text{Mg}_{0.51})^{\text{IV}}\text{K}_{0.76}$
Na-Ceca	$(\text{Si}_{7.98}\text{Al}_{0.02})^{\text{IV}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 (\text{Al}_{3.1}\text{Fe}_{0.36}\text{Mg}_{0.51})^{\text{IV}}\text{Na}_{0.5}$
Ca-Ibeco	$(\text{Si}_{7.65}\text{Al}_{0.35})^{\text{IV}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 (\text{Al}_{2.8}\text{Fe}_{0.53}\text{Mg}_{0.7})^{\text{IV}}\text{Ca}_{0.5}\text{K}_{0.04}$
Lizardite	$\text{Mg}_{2.63}\text{Fe}_{0.14}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Chlorite	$(\text{Mg}_{3.86}\text{Al}_{2.71}\text{Fe}_{4.99}\text{Na}_{0.14}) (\text{Si}_{5.77}\text{Al}_{2.23})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$
Corrensite	$\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Mg}_5\text{Fe}_2\text{AlSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_{10}$

TABLE 9.2 – Présentation argiles utilisées, avec leur structure.

9.2 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Cette étude utilise différents rapports de raies d'éléments majeurs. Les raies utilisées sont présentées dans la table 9.3. Chacune de ces raies a été fittée par une lorentzienne, comme présenté dans la section 5.2. Ceci permet de connaître leur largeur à mi-hauteur, ainsi que leur intensité, permettant ainsi de calculer leur aire (en les multipliant par $\pi/2$).

Element	raie(s) utilisée(s)
Mg	518.51 et 285.29 nm
Si	634.88 et 288.24 nm
Fe	532.55 nm
Al	704.4 nm
O	777 nm

TABLE 9.3 – Présentation des raies utilisées pour chacun des éléments majeurs étudié.

Cependant la raie d'oxygène est légèrement plus complexe. En effet, cet élément, tel qu'il a été observé avec ChemCam, présente trois raies principales dans le domaine du VNIR, vers 777 nm, 794 nm, et 844 nm. Le spectre synthétique de l'oxygène (figure 9.3) montre que la raie la plus intense est celle située vers 777 nm, celle que nous utilisons pour notre étude.

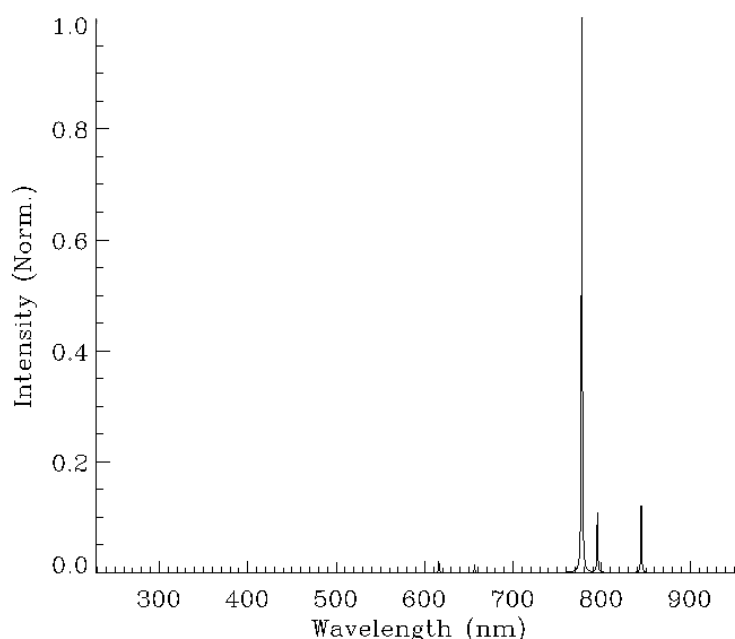


FIGURE 9.3 – Spectre synthétique de l'oxygène sur tout le domaine spectral.

La résolution des spectromètres ne permet pas clairement de les distinguer, mais cette raie vers 777 nm correspond à 3 raies qui s'interfèrent, situées à : 777.408 nm, 777.631 nm et 777.753 nm. La figure 9.4 représente le spectre synthétique de ces trois raies (d'où leur résolution).

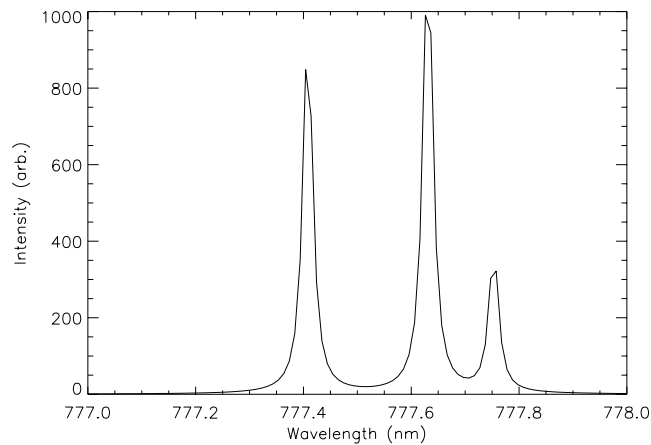


FIGURE 9.4 – Spectre synthétique des raies de l'oxygène entre 777 nm et 778 nm.

Puisque la raie d'oxygène observée vers 777 nm concerne en fait 3 raies différentes, ces raies ont alors été fittées de la même manière afin d'obtenir leur aire. Par la suite ces 3 aires ont donc été additionnées afin d'obtenir l'aire globale de la raie d'oxygène à 777 nm (et ainsi s'affranchir des variations d'intensité possibles entre ces 3 raies).

9.3 LE SIGNAL DE L'OXYGÈNE

Cette étude a pour but d'identifier la relation entre le signal de l'oxygène et sa concentration dans la cible analysée. Pour cela, les oxydes, la plaque et la poudre de fer ont été utilisés (table 9.1). En mesurant le rapport d'aires O/Fe des différentes cibles, il est alors possible d'obtenir une corrélation entre ces rapports mesurés et les rapports O/Fe élémentaires. Cette corrélation est présentée par le diagramme 9.5, où les barres d'erreur correspondent aux erreurs sur les rapports d'aire mesurés.

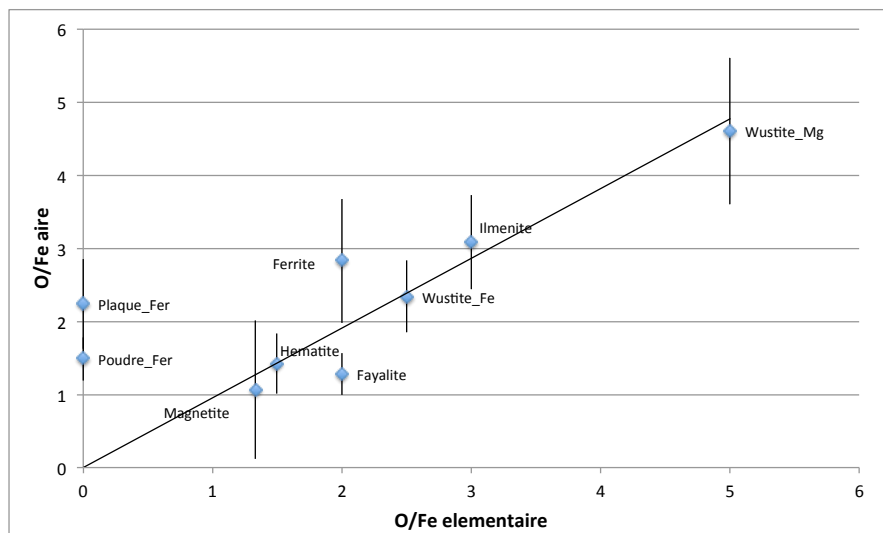


FIGURE 9.5 – Rapport d'aire O/Fe mesuré en fonction du rapport O/Fe élémentaire. Les barres d'erreur correspondent aux erreurs retournées par le fit des raies concernées.

Différentes observations ressortent de ce graphe :

- La plaque de fer ainsi que la poudre de fer, qui ne contiennent pas d'oxygène dans leur composition, montrent un rapport des aires O/Fe mesurées non nul. La raie d'oxygène est donc observée dans ces spectres, signant alors probablement l'oxygène de l'atmosphère martienne.
- Si seules les cibles oxydées sont considérées, alors une forte corrélation linéaire est observée (coefficient de corrélation égal à 0.92) : plus il y a d'oxygène dans la composition, plus le rapport d'aires O/Fe est élevé, montrant une aire de plus en plus importante de la raie d'oxygène.

L'observation de la raie d'oxygène dans des cibles qui en sont dépourvues implique que, à priori, cet oxygène provient de l'atmosphère martienne. Parmi toutes ces cibles, deux différences sont notables : la poudre et la plaque de fer ne sont pas oxydées, et la plaque de fer n'est pas une poudre, contrairement aux autres cibles.

Il est possible que ces différences impliquent une variation de couplage du laser sur ces cibles. Afin d'évaluer le couplage du laser pour les différents échantillons, nous avons calculé l'intensité totale du spectre. Cette intensité totale, pour le spectre moyen de la plaque de fer s'élève à 41026 coups. Celle du spectre moyen de la poudre de fer est à 33083 coups. L'intensité totale moyenne de toutes les cibles d'oxydes correspond à 49274 coups. Cette comparaison rapide montre bien la différence de couplage entre ces matériaux. Le couplage du laser avec la plaque et la poudre de fer est nettement moins bon que pour les autres cibles, ce qui pourrait alors expliquer pourquoi les raies de l'oxygène sont tout de même observées dans ces spectres (provenant de l'atmosphère environnante, et/ou de l'oxydation de la cible par le plasma).

Une autre explication serait que le signal de l'oxygène ne serait quantifiable qu'à partir d'une certaine teneur en oxygène dans la cible. Ce seuil, pour notre étude, correspond à un rapport élémentaire O/Fe supérieur à 2. En dessous de ce seuil, aucune corrélation n'est observée, avec un rapport d'aire O/Fe pour la plaque de fer supérieur à celui de la magnétite et de l'hématite, ces dernières étant pourtant environ 1.5 fois plus oxydées.

En conditions martiennes, les roches sont oxydées et il serait rare d'analyser un métal (sauf si l'on trouve une météorite de fer, éventuellement). Donc le signal de l'oxygène devrait alors toujours être corrélé avec sa concentration dans la cible.

9.4 L'OXYGÈNE ET L'ANALYSE QUANTITATIVE DES DONNÉES

Les différents rapports de raies d'éléments majeurs mesurés sur chacune des cibles analysées permettent d'obtenir des droites de calibration. La figure 9.6 présente les relations obtenues entre les rapports mesurés et ceux élémentaires pour chacun des éléments majeurs Mg, Al, Fe et Si. Une corrélation linéaire est observée pour chacun d'entre eux.

Grâce à ces corrélations, il est donc possible de déterminer la composition élémentaire de chacune de ces cibles. Le calcul de cette composition tient en une équation bilan :

$$Ca + Mg + Fe + Si + O + Al + \dots = 1 \quad (9.1)$$

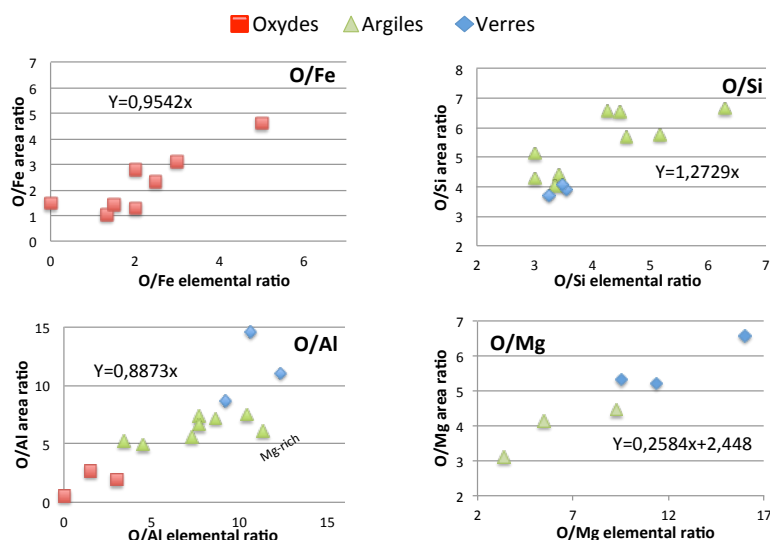


FIGURE 9.6 – Présentation des résultats obtenus pour les rapports d'aires en fonction des rapports élémentaires pour chacun des éléments Mg, Si, Fe et Al.

La résolution de cette équation bilan en remplaçant chaque élément par son rapport à l'oxygène (O/élément) permet donc de retrouver la teneur de chacun d'entre eux. Le tableau 9.4 confronte, pour certaines argiles, leur composition élémentaire (en % mol) réelle et leur composition élémentaire calculée avec cette méthode de normalisation par l'oxygène. On peut observer que les précisions des valeurs obtenues avec le LIBS sont souvent supérieures à 10 % (spécificité de ChemCam). Ceci peut cependant s'expliquer par le fait que certains éléments n'ont pas été pris en compte dans notre étude, notamment Na, K, H. De plus, Fe a été rarement mesuré également, de part le choix de la raie utilisée, qui est une raie très peu intense et qui n'est observable que lorsque l'échantillon est très riche en fer (dans les oxydes de fer par exemple - voir discussion).

Ces résultats montrent que même si la précision de ces mesures est nettement supérieure à celle nécessaire lors des opérations, les compositions calculées par cette technique sont tout de même cohérentes. Cette méthode de normalisation interne serait plus efficace si l'on avait utilisé plus d'éléments pour réaliser les courbes de calibration. En effet, seuls quatre courbes de calibrations ont été utilisées : celle du fer, magnésium, aluminium et silicium. Cette méthode nécessite plus de calibrations, c'est-à-dire plus d'éléments, mais aussi éventuellement plus de cibles de référence afin de mieux contraindre les corrélations.

	Kaolinite			Lizardite			Chlorite			Calbeco			NaCeca		
	Certifiée	LIBS	Ecart %	Certifiée	LIBS	Ecart %	Certifiée	LIBS	Ecart %	Certifiée	LIBS	Ecart %	Certifiée	LIBS	Ecart %
Si	0.1154	0.14	21	0.1120	0.1	2	0.0804	0.11	37	0.1885	0.16	15	0.1959	0.23	17
Al	0.1160	0.12	4	0.0044	0	100	0.0688	0.09	31	0.077	0.07	9	0.0766	0.006	92
Ca	0.0145	0.0	100	/	/	/	/	/	/	0.0123	0.018	46	/	/	/
O	0.5220	0.73	40	0.5042	0.70	39	0.5021	0.58	15	0.5915	0.80	35	0.5892	0.74	25
H	0.2320	/	/	0.2240	/	100	0.2231	/	100	0.0985	/	100	0.0982	/	100
Mg	/	/	/	0.1473	0.2	36	0.0538	0.08	49	0.0172	0.017	1	0.0125	0.016	28
Fe	/	/	/	0.0078	/	100	0.0695	0.14	101	0.0130	0	100	0.0088	0	100
K	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.0009	/	100	/	/	/
Na	/	/	/	/	/	/	0.0019	/	100	/	/	/	0.0122	0	100

TABLE 9.4 – Composition élémentaire des argiles mesurée et calculée avec le LIBS, ainsi que l'écart en pourcentage.

9.5 L'ANALYSE GÉOCHIMIQUE DES DONNÉES

La figure 9.7 présente le diagramme O/Si en fonction des rapports de charge O/Cations obtenu avec les données ChemCam, en utilisant les compositions calculées par la méthode de normalisation par l'oxygène. Malgré les marges dues à la propagation d'erreurs, ce diagramme permet de différencier des roches mafiques de roches altérées, ainsi que la structure interne des roches altérées, en utilisant des données acquises par ChemCam, par simples rapports de raies.

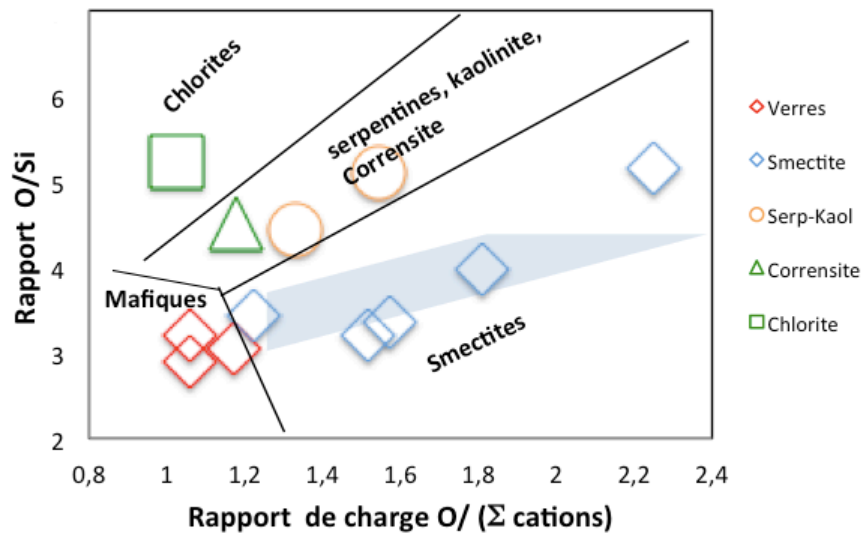


FIGURE 9.7 – Représentation graphique des rapports O/Si selon les rapports O/cations pour les différentes cibles analysées.

Pour tester ce modèle, d'autres données ont été utilisées. Pour le moment, seulement des cibles mafiques : augite, diopside, enstatite, et forsterite. Ces cibles correspondent, contrairement aux cibles étudiées jusque là dans cette étude, à des minéraux naturels. La même méthode expérimentale est appliquée : les aires des éléments majeurs sont mesurées, puis leur rapport O/élément, afin de remonter à leur composition. La figure 9.8 présente les résultats obtenus en incluant ces quatre minéraux mafiques (points rouges foncés). Par la suite d'autres cibles altérées devraient être analysées afin de compléter ce diagramme.

9.6 DISCUSSION

Ce chapitre (comme le chapitre précédent) utilise des rapports de raies (intensité ou aire) pour établir des distinctions entre les données. Cependant, il n'est pas toujours facile de choisir la raie à prendre en compte pour chacun des éléments majeurs à étudier. En effet, selon la raie choisie, la corrélation entre la mesure et la concentration ne sera pas forcément évidente. Ici nous allons discuter de quelques bases sur le choix de la raie à prendre en compte, et d'un paramètre technique ayant influencé nos choix.

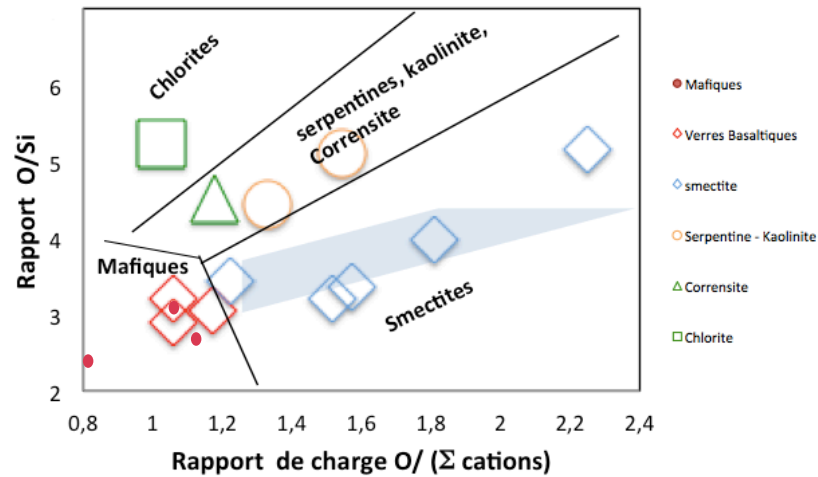


FIGURE 9.8 – Représentation graphique des rapports O/Si selon les rapports O/cations pour les différentes cibles analysées, avec également 4 minéraux mafiques (en rouge foncé), servant à valider le modèle.

1. Éviter les raies susceptibles d'auto-absorption (voir section 5.4). Ces raies présentent une corrélation non linéaire entre leur intensité et leur concentration, pour les fortes concentrations (Sallé *et al.*, 2005a). Ceci s'explique par leurs faibles niveaux d'énergie. Ces types de raies sont généralement très intenses, même si l'élément concerné est en faible concentration dans la cible. Un bon exemple de ce genre de raie peut être celles du calcium dans le VIS, à 393.47 nm, et 396.95 nm, présentant des niveaux d'énergie partant de 0 à 3 eV seulement. La figure 9.9 présente le spectre acquis sur une cible contenant environ 1 % de Ca (figure 9.9-A) et le spectre acquis sur une cible ne présentant pas de Ca dans sa composition (figure 9.9-B). La figure ne présente pas les spectres en entier, seules les zones présentant les raies de Ca, pour une meilleure visibilité. On peut remarquer que pour la cible contenant 1 % de Ca, les raies du Ca à ces positions sont très intenses. La cible ne contenant pas de Ca ne montre pas de raies du Ca dans l'UV et VNIR, alors que celles du VIS, bien que nettement moins intenses, sont observables. L'observation de ces raies du Ca peut s'expliquer par le fait que même si cette cible ne présente pas de Ca dans sa composition mesurée, elle peut en contenir en trace. Ces raies étant extrêmement sensibles, elles sont observées malgré la très faible concentration du Ca dans cet échantillon.
2. Préférer les raies isolées. Celles qui sont en interférence avec d'autres raies vont être plus difficiles à fitter, risquant alors de biaiser le calcul de leurs paramètres, et donc de leur aire.
3. Avec la station sol, nous ne disposons pas de démultiplexeur. Un spectre par domaine est donc acquis par série de tirs. Puisque nous normalisons par l'oxygène avec le triplet de raies à 777 nm, dans un premier temps nous avons essayé de choisir des raies élémentaires présentes dans le même domaine. Ce choix ayant pour objectif d'éviter des erreurs dues au fait que les spectres acquis dans l'UV et VIS ne sont pas acquis lors de la même série de tirs que celui dans le VNIR

(répétabilité de l'instrument, hétérogénéité de la cible, ..).

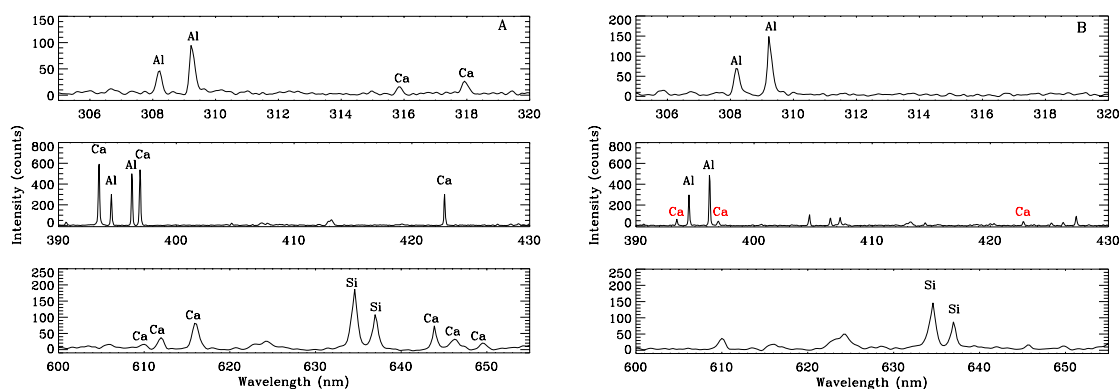


FIGURE 9.9 – Spectres d'une cible contenant 1 % de Ca (A) et spectre d'une cible ne contenant pas de Ca (B). Les spectres sont normalisés par la raie d'O pour une meilleure comparaison.

Par exemple, pour le Si, nous avons choisi la raie à 634.88 nm. Cette raie, située dans le même domaine que les raies d'oxygène utilisées, n'est pas parfaitement résolue car elle interfère avec la raie du Si à 637.31 nm. De plus, elle a un degré d'ionisation d'ordre II, alors que la raie de l'oxygène est du degré I. Le rapport O/Si mesuré en fonction du rapport O/Si élémentaire ne présente pas de corrélation évidente : deux groupes de points se distinguent (figure 9.10-A). La figure 9.10-B présente les rapports O/Si mesurés en fonction du rapport O/Si élémentaire, en considérant cette fois la raie du Si dans l'UV à 288.24 nm. Cette raie du Si dans l'UV présente un degré d'ionisation I, comme la raie de l'O. De plus elle est isolée. Cette figure 9.10 montre que l'utilisation de la raie du Si isolée et ayant le même degré d'ionisation que la raie de l'O présente une corrélation plus évidente entre l'aire du Si et sa concentration dans la cible, avec un coefficient de corrélation égal à 0.7 (contre -0.25 avec l'utilisation de la raie à 634.88 nm). Ceci peut montrer alors qu'il est important d'utiliser des rapports de raies étant isolées et ayant le même degré d'ionisation. Au final, toutes les raies utilisées pour cette étude sont du même degré d'ionisation que la raie d'oxygène, de niveau I.

Cette étude a montré qu'il était possible de calculer les compositions élémentaires de chacune des cibles en utilisant la technique de normalisation par l'oxygène, qui est l'élément présent dans toutes les roches et minéraux. Cependant les précisions obtenues sont bien supérieures aux spécifications de ChemCam, qui doivent être inférieures à 10 %. Ces précisions pourraient être affinées si chacun des éléments avait été pris en compte dans notre étude. Par exemple, le fer n'a pas été mesuré dans les argiles. En effet, la raie utilisée est située à 533.55 nm et n'est observable que dans les cibles très riches en fer (comme les oxydes de fer étudiés en première partie). Cependant, dans les argiles ou les verres mafiques qui contiennent du fer pour la plupart, cette raie n'est pas assez importante pour pouvoir calculer son aire. Une autre raie, dans le VIS ou l'UV par exemple serait alors intéressante à étudier pour combler ce manque. Néanmoins, ces rapports de raies ont permis de développer une technique plus qualitative permettant de différencier une cible mafique d'une cible altérée, ainsi que de séparer les différents types de structures des argiles.

D'un point de vue opérations tactiques, il est nécessaire d'automatiser cette méthode, qui pour le moment est trop longue à mettre en place. Cette technique peut faire partie des "comparaisons supervisées", qui sont les analyses visant à obtenir des produits de niveau 2 (voir partie 5.1). Les analyses de comparaisons supervisées ont pour objectif la création de diagrammes ayant un sens géochimique, sans utilisation d'outils statistiques.

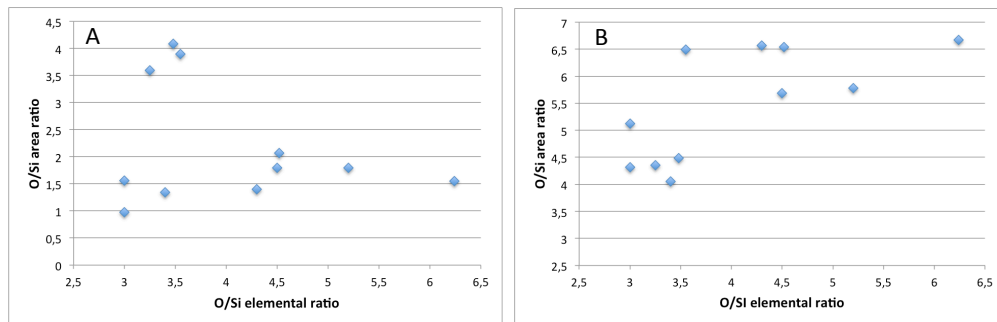


FIGURE 9.10 – Présentation des résultats obtenus pour le rapport d'aires O/Si en fonction du rapport élémentaire O/Si, selon la raie du Si considérée ; A : 634.88 nm (VNIR), B : 288.24 nm (UV).

Conclusions et Perspectives

Cette thèse intitulée "LIBS pour l'exploration martienne" a permis de caractériser certaines aptitudes de ChemCam. Ces études ont été menées grâce aux campagnes de calibrations réalisées avec le modèle de vol à Los Alamos, ou avec le modèle de qualification à Toulouse. Ces deux moyens expérimentaux utilisent une chambre martienne afin de reproduire au mieux les conditions (pression, composition) à la surface de la planète rouge. Au cours de ce travail de recherche, nous avons souligné les similitudes et les différences entre ces deux modèles.

Durant cette thèse, j'ai réalisé une base de données de raies élémentaires. Celle-ci est spécifique à la géochimie martienne. Cette base de données est incorporée dans l'architecture générale de l'analyse des données ChemCam, pour être utilisée lors du traitement supervisé (calibration spectrale et identification des raies) qui sera réalisé quotidiennement au cours de la mission. Elle contient 32 éléments, avec plus de 1300 raies, et ne cesse d'évoluer.

ChemCam est capable d'analyser la composition du vernis d'altération présent sur une roche, avant d'atteindre la couche saine. La détermination de la composition d'un sable ou de la poussière recouvrant une cible est également possible. La séparation des compositions superficielles de celle de la roche sera une problématique fréquente sur Mars. Seuls 15 tirs sont suffisants pour enlever la couche de poussière déposée sur une roche. Sur un basalte, nous avons démontré que le taux d'ablation de ChemCam est d'environ 0.28 micron/tir en moyenne sur les 1000 premiers tirs. Malgré un confinement possible du plasma, le phénomène d'auto-absorption n'a pas été observé. La profondeur maximale atteinte sur un basalte en laboratoire est de 430 microns, en ambiance terrestre. On s'attend à ce que les performances soient meilleures sur Mars, parce que les conditions y sont plus favorables : température faible (énergie laser maximale), pression plus faible (meilleur taux d'ablation).

La classification des roches répond aux besoins tactiques et scientifiques de la mission MSL. Les roches de nature différente sont facilement discriminées (roches volcaniques et sédiments par exemple). Une fois sur Mars, les cibles analysées seront situées à des distances variables de l'instrument. Notre étude montre que leur classification malgré ces différences de distance est acceptable (environ 50 % pour un cas moyen). Cependant, il est préférable d'appliquer une correction aux données qui compenserait ces effets de la distance. L'étude de l'influence du degré de cristallisation des roches volcaniques sur les classifications, nous a permis de montrer que l'ACI était un outil permettant d'observer rapidement les hétérogénéités au sein d'une même cible. Il est apparu nécessaire pour ce genre d'étude d'inclure une base de données de minéraux mafiques afin de classer au mieux les nouveaux spectres mesurés. Le pourcentage typique de classifications réussies pour les spectres moyens est de 40 %, alors que pour

chacun des spectres il atteint 70 %. Cette étude a également montré l'importance de l'échantillonnage (le nombre de points à réaliser pouvant dépendre de la taille et de la quantité des cristaux au sein de la roche). Les différentes expériences menées ont montré que lors des opérations sur Mars, il sera nécessaire de normaliser les spectres par leur écart-type afin d'obtenir la meilleure classification possible.

L'utilisation de rapports de raies est également une technique très utile. Ces rapports de raies apportent des informations sur la chimie, et donc la minéralogie de la cible analysée. Nous avons montré qu'en comparant certains rapports de raies (Mg/Si, Ca/Al,...) de spectres acquis sur la matrice d'une shergottite picritique et d'une picrite terrestre, il est possible de différencier leur matrice (rapport pyroxènes/plagioclases par exemple), et ainsi de distinguer leur degré de différenciation.

La raie d'oxygène est peu utilisée pour les analyses LIBS de roches. Cette raie en effet est particulièrement sensible aux effets de matrice et principalement au couplage du laser avec la cible. Pourtant nous avons montré que dans des conditions de couplages similaires, cet élément peut être utilisé pour étudier le taux d'oxydation des roches analysées. De plus, la normalisation par l'oxygène montre des résultats intéressants pour des études quantitatives telles que la détermination de la composition élémentaire des cibles, mais aussi pour la différenciation des roches ignées et des roches altérées, ainsi que sur la structure de ces dernières.

Les perspectives sont nombreuses. En ce qui concerne la base de données de raies spécifiques à Mars, certains éléments traces sont à rajouter (Scandium, Yttrium, etc.). Les éléments traces sont importants car ils apportent des informations supplémentaires sur la nature et l'histoire de la roche analysée. Au delà de connaître la position de ces raies, il est également nécessaire de connaître la limite de détection de ces éléments. Pour cela, des tests expérimentaux sont nécessaires sur de nombreuses cibles.

De nombreuses études expérimentales sont en cours de développement. Celles concernant l'analyse de la composition en profondeur sont multiples. Notamment l'évolution de la composition n'a pas pu être abordée dans sa totalité, puisque le basalte que nous avons testé n'a pas montré d'hétérogénéités sur les centaines de microns analysés, et le sol induré réalisé était trop friable. Il serait intéressant par la suite de réaliser des cibles synthétiques afin de mieux comprendre les effets de pollution entre les différentes strates. Une telle étude sera directement applicable à ChemCam, puisque les terrains de Gale correspondent en grande partie à des sédiments stratifiés. Il serait également très intéressant de recréer sur une cible le trou réalisé par la foreuse de MSL, et d'évaluer si ChemCam peut faire une mesure à cet endroit. Dans un tel scénario, la question de la qualité de l'autofocus se pose, ainsi que celle du signal LIBS en retour. Les effets physiques du plasma pourraient également être étudiés plus en détail, si la station sol est remise à niveau (voir plus bas).

La classification des roches est un outil important d'un point de vue scientifique, mais également tactique pour la mission. L'acquisition de données sur des pôles purs de minéraux mafiques est en cours, ainsi que sur un échantillon de minéraux de solutions solides, afin de compléter la base de données et ainsi mieux classer les basaltes présen-

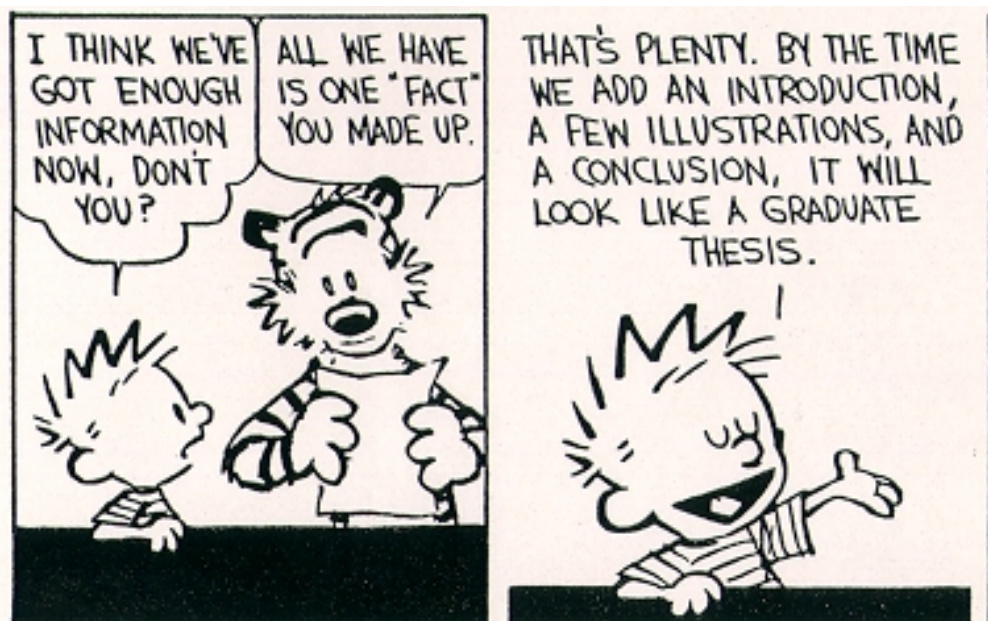
tant des cristaux supérieurs à la taille du faisceau laser. Au-delà de la classification des basaltes, l'acquisition de spectres sur des roches analogues à celles susceptibles d'être rencontrées sur Gale est prévue dans les semaines à venir, afin également de compléter la base de données pour les classifications. Cette base va également s'enrichir au fur et à mesure des acquisitions de données sur Mars.

Les études utilisant les rapports de raies ont soulevé de nombreuses questions sur les raies à utiliser pour ce genre d'analyse. Il est préférable d'utiliser des raies ne présentant pas d'effets d'auto-absorption dus à leur faible niveau d'énergie et à la concentration de l'élément dans la cible (comme celles du Ca à 393.47 nm et 396.95 nm), car leur intensité n'est pas linéaire avec leur concentration. De plus, il est préférable de comparer des raies ayant un niveau d'énergie similaire, ce qui laisse un choix relativement vaste pour la plupart des éléments majeurs. Au cours de cette thèse nous nous sommes limités à des raies comparables, mais il serait intéressant de regarder les résultats obtenus en prenant en compte d'autres raies également utilisables (par exemple pour l'aluminium nous avons pris celle vers 308.30 nm, alors que l'on pourrait également prendre celle à 309.36 nm). Ce type d'information est important aussi pour la suite des analyses de ChemCam, pour les comparaisons supervisées (produits de niveau 2 d'après l'architecture générale du traitement des données).

La station sol aurait également besoin d'être remise à niveau. En effet, le laser est optimisé pour fonctionner à froid, alors qu'il est utilisé à température ambiante. Cette température plus élevée (environ 20 °C au lieu de -5°C) entraîne une diminution de l'énergie du laser. De plus, il serait souhaitable d'utiliser un démultiplexeur, la pièce optique qui se situe entre la fibre optique et les spectromètres. Celui-ci sert à trifurquer la lumière et ainsi obtenir un spectre sur les trois domaines spectraux pour une seule série de tir (et non pas de manière alternative). En ajoutant un démultiplexeur à notre station sol, il sera possible de comparer dans les meilleures conditions des spectres d'un domaine spectral à l'autre. Enfin, l'instrument de qualification ne permet pas encore d'acquérir des spectres tir à tir. Cette évolution est nécessaire pour l'étude des vernis d'altération ainsi que des variations de composition de manière plus précise.

ChemCam est le premier instrument à utiliser la technique du LIBS pour l'exploration spatiale et planétaire. Cet instrument de chimie analytique est complémentaire des instruments nécessitant le contact (fluorescence X-APXS) ou l'échantillonnage (diffraction X avec CHEMIN et/ou chromatographie, spectrométrie de masse et spectrométrie à laser accordable avec SAM). D'autres missions utilisant cette technique sont en cours d'étude. Par exemple, l'exploration de la surface de Venus nécessite des instruments capables d'acquérir des données rapidement du fait des conditions à la surface de cette planète. Pour cela il a été développé un concept de spectroscopie RAMAN combinée à celle du LIBS afin d'analyser la surface de Vénus de manière efficace et rapide, grâce à ces analyses possibles à distance (proposition SAGE). L'agence spatiale japonaise (JAXA) évalue également la possibilité du LIBS sur la Lune (projet SELENE 2). Les conditions de pression sont très faibles sur la surface lunaire, nécessitant alors certaines études afin d'optimiser le signal LIBS.

Enfin, l'utilisation d'un LIBS portable comparable à ChemCam serait idéal pour réaliser des campagnes de terrain tout en gardant des performances réalistes pour le spatial. En effet, les études en laboratoires sont très utiles pour la calibration scientifique, mais ne sont jamais complètement représentatives de ce qui est susceptible d'être rencontré une fois à la surface de la planète. Les nouvelles missions in situ, mobiles et de mieux en mieux équipées comme Curiosity, s'apparentent presque à une géologie de terrain. Par exemple, en ce qui concerne Mars, Gale présente des kilomètres de roches sédimentaires stratifiées. Les strates peuvent être très fines ainsi qu'entrecroisées selon leur mode de formation, ce qui rend l'analyse assez compliquée, d'autant plus que les argiles représentent souvent des mélanges. L'utilisation d'un LIBS portable lors des explorations de terrains de la MDRS ("Mars Desert Research Station") dans l'Utah par exemple, serait idéal pour compléter les calibrations scientifiques d'une telle technique appliquée à l'exploration planétaire pour la première fois.



Publications

ARTICLES (JOURNAUX À COMITÉ DE LECTURE)

1. Fabre C., S. Maurice, **A. Cousin**, R. C. Wiens, O. Forni, V. Sautter, D. Guillaume, *Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument*, Spectrochim. Acta Part B (66), Issues 3-4, pp 280-289 (2011)
2. **Cousin A.**, O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, C. Fabre, V. Sautter, R. C. Wiens, J. Mazoyer, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy Library for the Martian Environment*, Spectrochim. Acta Part B, *sous presse*, (2011)
3. Maurice S., R. C. Wiens, ... **A. Cousin**, ..., *The ChemCam Instruments on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover : Science objectives and Mast Unit.*, Space Science Reviews, *soumis*, (2011)
4. Wiens R. C., S. Maurice,... **A. Cousin**, ..., *The ChemCam Instruments on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover : Body Unit and Combined System Performance*, Space Science Reviews, *soumis*, (2011)

ARTICLES EN PRÉPARATION

1. **Cousin A.**, V. Sautter, C. Fabre, S. Maurice, O. Gasnault, O. Forni, *Textural comparison of DaG 476 and Picritic basalt using ChemCam LIBS technique*, Geophysics Research Letter, *en préparation*, (2012)
2. O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, R. C. Wiens, S. Clegg, **A. Cousin**, J.-B. Sirven, *Independant Component Analysis for LIBS spectra*, Spectrochim. Acta Part B, *en préparation*, (2012)

RÉSUMÉS ET PROCEEDINGS

1. **Cousin A.**, S. Maurice, Y. Parot, Y. Michel, N. Le Roch, J. Dalmau, L. Parès, R. Perez, A. Cros, R. C. Wiens, *ChemCam (MSL) Autofocus Capabilities*, 40th Lunar and Planetary Science Conference, Id.1684, 2009.
2. **Cousin A.**, S. Maurice, O. Forni, O. Gasnault, J. Dalmau, M. Saccoccio, R. C. Wiens, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Library Under Martian Conditions*, 41st Lunar and Planetary Science Conference, Id. 1533, p. 1983, 2010.

3. **Cousin A.**, S. Maurice, O. Forni, O. Gasnault, J. Dalmau, M. Saccoccio, R. C. Wiens, *Martian library of LIBS emission lines*, European Planetary Science Congress, Id. 688, 2010.
4. **Cousin A.**, S. Maurice, G. Berger, O. Forni, O. Gasnault, C. Fabre, V. Sautter, R. C. Wiens, *Depth Profiles Using ChemCam*, 42nd Lunar and Planetary Science Conference, Id. 1608, p. 1963, 2011.
5. **Cousin A.**, O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, J. Lasue, R. C. Wiens, *Independent Component Analysis Classification for ChemCam Remote Sensing Data*, 42nd Lunar and Planetary Science Conference, Id. 1608, p. 1973, 2011.
6. R. C. Wiens, S. Maurice, S. Bender, B. L. Barraclough, **A. Cousin**, O. Forni, A. Ollila, H. Newsom, D. Vaniman, S. Clegg, J. Lasue, D. Blaney, L. Deflores, R. V. Morris, *Calibration of the MSL/ChemCam/LIBS Remote Sensing Composition Instrument*, 42nd Lunar and Planetary Science Conference, Id. 1608, p. 2370, 2011.
7. A. Ollila, J. G. Blank, R. C. Wiens, J. Lasue, H. Newsom, S. Clegg, **A. Cousin**, S. Maurice, *Preliminary Results on the Capabilities of the ChemCam Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Instrument to Detect Carbon on Mars*, 42nd Lunar and Planetary Science Conference, Id. 1608, p. 2395, 2011.
8. **Cousin A.**, O. Forni, V. Sautter, S. Maurice, C. Fabre, O. Gasnault, *Classification of non-homogeneous basalts using Independent Component Analysis (ICA) for MSL/ChemCam data*, EPSC-DPS, Vol. 6, 2011.

Table des figures

2.1	Carte topographique MOLA avec localisation de différentes sondes (©NASA/JPL-Caltech), d'après Smith <i>et al.</i> (1999).	11
2.2	Carte géologique de Mars simplifiée, d'après (Forget <i>et al.</i> , 2006).	12
2.3	Comparaison des échelles stratigraphiques (en Milliards d'années) de Mars (a : méthode de Hartmann, b : méthode de Hartmann et Neukum) et de la Terre. L'Archéen correspond au Noachien et à l'Hespérien.	12
2.4	Echelle géologique prenant en compte les différentes phases d'altération à la surface de Mars, d'après Bibring <i>et al.</i> (2006).	15
2.5	Diagramme TAS des roches martiennes, d'après (Le Maitre <i>et al.</i> , 2002; McSween <i>et al.</i> , 2003).	19
2.6	Localisation des instruments du rover Curiosity.	20
2.7	Photographie des trois maquettes des robots jumeaux Spirit et Opportunity (mission MER (2003) - à gauche), du robot Sojourner (mission Mars Pathfinder (2001) - au milieu), et de Curiosity (mission MSL (2011) - à droite) ©NASA/JPL.	21
2.8	Localisation de la mission MSL sur la carte de Mars (à gauche - étoile rouge), et localisation de l'ellipse d'atterrissage au sein du cratère Gale (à droite).	23
3.1	Schéma de ChemCam.	27
3.2	Schéma du chemin emprunté par le laser (A), par la lumière du plasma (B), ainsi que par la lumière (C)	29
3.3	Photographies de ChemCam Mast Unit (à gauche) et de ChemCam Body Unit (à droite)	30
3.4	Evolution du nombre de publications concernant la technique du LIBS avec les années, depuis le début des années 1990, d'après la base de données Science Direct.	32
3.5	Schéma d'un plasma créé à la surface d'une cible solide. Trois zones sont identifiées : le front de choc, la zone d'absorption, ainsi que le plasma lui-même (d'après Cremers and Radziemski (2006))	33
3.6	Schéma des différentes périodes de temps après la formation du plasma. Localisation dans le temps des émissions des espèces dominantes (d'après Cremers and Radziemski (2006)).	34
3.7	Photographie de l'enceinte martienne, simulant la pression et la composition de l'atmosphère de la planète Mars.	39
4.1	Schéma du déplacement du miroir secondaire.	46

4.2	Relation entre la distance à la cible et la position du miroir secondaire en pas-moteur en bleu. La précision établie à 0.5 % de la distance à la cible est indiquée sur l'axe des ordonnées à droite, avec la courbe rouge.	46
4.3	Schéma du traitement du signal.	47
4.4	Courbe autofocus du granite à 7m. Le bruit électronique est " concentré" dans les parties haute et basse de la courbe, du fait de la pente plus faible. . .	47
4.5	Principe de l'algorithme de l'autofocus.	48
4.6	Courbes autofocus à différentes distances pour un granite (a), et pour un basalte (b).	49
4.7	Profondeur de champ de la RMI (DOF) et son champ de vue (FOV) en fonction de la distance à la cible.	49
4.8	Densité d'énergie en fonction de la position du miroir secondaire, pour une distance de 2.5 m.	50
4.9	Dispersion de l'autofocus (en pm) selon la distance et selon le nombre de points pris en compte pour le lissage, réalisé par une moyenne sur une fenêtre glissante.	53
4.10	Dispersion de l'autofocus (en pm) selon le type de roche.	54
4.11	Dispersion de l'autofocus (en pm) selon la granulométrie des roches.	54
4.12	Effet de l'orientation de la cible sur la répétabilité autofocus.	55
4.13	Roches de rugosité différente étudiées.	55
4.14	Comparaison des méthodes d'acquisition du signal autofocus à 3 mètres sur un basalte. A : acquisition toutes les 13 microsecondes, déplacement de 10 pm et moyenne de 16 points (ancienne méthode). B : acquisition toutes les 52 microsecondes, déplacement de 4 pm, et moyenne de 68 points (nouvelle méthode).	56
4.15	Dispersion de la fonction autofocus (en rouge) pour chacune des cibles de rugosité différente, et pour chacune des distances étudiée. Les spécifications de 0.5 % de la distance sont représentées en noir.	57
4.16	Spécifications de départ (distance donnée par NavCam en bleu, distance calculée par l'AF en violet), les profondeurs de champs LIBS (en vert), et la précision mesurée de la fonction autofocus en rouge (erreurs systématiques), +/- les erreurs de mesure (en gris).	57
5.1	Schéma général du traitement des données LIBS ChemCam.	59
5.2	Capture d'écran du logiciel C-QuEST pour la recherche des raies d'émission correspondant aux éléments organiques, entre 240 et 390 nm, dans la base de données martienne.	61
5.3	Exemple de quicklook obtenu pour une cible basaltique. A droite le quicklook pour le spectre moyen avec la localisation des raies les plus caractéristiques, et à gauche le quicklook sur la profondeur : les différents spectres acquis au même endroit sont représentés les uns en dessous des autres pour chaque domaine, avec un code couleur pour chaque canal.	62
5.4	Fonction de réponse optique de ChemCam dans la configuration finale, pour les trois domaines spectraux.	65

6.1	Image de la surface du basalte, avec les 3 cratères réalisés.	83
6.2	Méthode expérimentale mise en place pour ablater une couche de basalte d'1 mm d'épaisseur. Le spectre acquis pour chaque cible est présenté près de la cible concernée.	84
6.3	Comparaison des spectres du basalte. A : 1er spectre acquis, brut ; B : Dernier spectre acquis, brut ; C : Dernier spectre acquis, après traitement. . . .	85
6.4	Exemple de cratère réalisé sur un basalte avec l'EQM. Celui-ci est réalisé suite à 3000 tirs.	85
6.5	Dépendance de la profondeur du cratère selon le nombre de tirs (corrélation d'ordre 3).	86
6.6	Séquence de l'acquisition des données lors du 2 ^{ème} set [tirs sur la plaque de 1 mm de basalte].	88
6.7	Evolution de l'intensité de raies avec le nombre de tirs, lors de 3000 tirs d'affilé sur le basalte avec l'EQM. Les 3000 tirs effectués ont créé un cratère de 365 microns de profondeur.	89
6.8	Evolution de l'intensité de raies avec le nombre de tir, lors des 4150 tirs effectués sur le basalte avec l'EQM. Le cratère avait une profondeur de 430 microns.	90
6.9	Evolution de l'intensité de raies avec le nombre de tir, lors des 1000 tirs effectués sur le basalte avec le FM. Le cratère avait une profondeur de 290 microns.	91
6.10	Variation de la FWHM (en bas) et du SNR (en haut) avec la profondeur pour les spectres du basalte acquis avec le FM à froid.	93
6.11	Variation de la FWHM (en bas) et du SNR (en haut) avec la profondeur pour les spectres du basalte acquis avec l'EQM sur 4150 tirs.	94
6.12	Variation du continuum selon le nombre de tirs.	94
6.13	Schéma de la cible réalisée pour l'étude d'un sol induré.	95
6.14	Image RMI de la cible après les différentes séries de tir.	96
6.15	Spectres acquis dans l'UV pour chaque série de tirs. Le changement de signature spectrale s'observe entre le 1 ^{er} et 2 ^{ème} spectre (olivine/ilménite), et entre le 6 ^{ème} et 7 ^{ème} spectre (ilménite/calcite).	97
6.16	Spectres acquis pour chaque strate, pour chacun des domaines.	98
6.17	Plot des 5 spectres acquis lors du profil en profondeur dans le sol. Le 1er spectre de la dolomite (en bleu) correspond au 1er spectre acquis, alors que le dernier du basalte (en noir) correspond à l'analyse la plus profonde. Les spectres sont shiftés en vertical pour la lisibilité.	99
6.18	Comparaison du 1er spectre de la dolomite (en bleu) avec le dernier spectre du basalte (en noir) pour certains domaines spectraux.	99
6.19	Variation de la FWHM (en bas) et du SNR (en haut) avec la profondeur pour les spectres pour le sol.	100
7.1	Dernière composante du modèle des données acquises à 7 m, en considérant le cas à 9 composantes, comme pour le modèle des données acquises à 5 m.	111

7.2	Spectre acquis sur de schiste à 5 m (en noir) et à 7 m (en rouge). Les deux spectres sont normalisés par leur maximum d'intensité.	112
7.3	Comparaison des résultats obtenus pour chacune des distances, selon les paramètres pris en compte.	113
7.4	Présentation graphique des composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de roche (à droite), pour les données acquises à 1.5 m. Sur chaque type de roche (lettres a à y), 20 spectres ont été acquis et corrélés aux composantes ACI (représentant les éléments Ca, Mg, Na, Fe, Li et Ti). C'est ce facteur de corrélation pour chacun de ces spectres qui est représenté sur le graphique de droite.	114
7.5	Représentation graphique des composantes des spectres (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de roche (à droite), pour les données acquises à 3 m. Sur chaque type de roche (lettres a à y), 20 spectres ont été acquis et corrélés aux composantes ACI (représentant les éléments Ca, Mg, Na, Ti et Na+K, Fe, Li). C'est ce facteur de corrélation pour chacun de ces spectres qui est représenté sur le graphique de droite.	115
7.6	Présentation graphique des composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de roche (à droite), pour les données acquises à 5 m. Sur chaque type de roche (lettres a à w), 20 spectres ont été acquis et corrélés aux composantes ACI (représentant les éléments Ca, Na et K, Mg, Li, Al, Fe et Ti). C'est ce facteur de corrélation pour chacun de ces spectres qui est représenté sur le graphique de droite.	116
7.7	Présentation graphique des composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de roche (à droite), pour les données acquises à 7 m. Sur chaque type de roche (lettres a à w), 20 spectres ont été acquis et corrélés aux composantes ACI (représentant les éléments Ca, Mg, Na, Fe, Li et Ti). C'est ce facteur de corrélation pour chacun de ces spectres qui est représenté sur le graphique de droite.	116
7.8	Comparaison des composantes obtenues avec le modèle à 3 m, avec (en noir) et sans continuum (en rouge). La courbe rouge est décalée en ordonnée pour plus de visibilité.	119
7.9	Comparaison des résultats obtenus pour chacun des modèles utilisés, selon les paramètres pris en compte. Chaque graphique représente un modèle utilisant une distance pour classer les données de chacune des distances. La distance du modèle est indiquée sur chaque graphique.	120
7.10	Spectres d'un basalte acquis à 1.5 m (en noir) et à 7 m (en rouge). A : les deux spectres sont superposés. B : seul le spectre acquis à 7 m est représenté : son intensité est 10 fois plus faible que celui acquis à 1.5 m. C : Représentation des 2 spectres, après normalisation par leur écart-type. . . .	121
7.11	Vue d'ensemble des résultats obtenus des classifications des spectres inconnus avec des modèles de distances différentes.	122
7.12	Représentation des 4 composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation avec chacun des 5 spectres acquis successivement pour chaque type de basalte (à droite).	124

7.13	Classification de chacun des spectres pour chaque groupe de basalte.	126
7.14	Représentation graphique des 3 composantes spectrales (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon chacun des spectres pour chaque type de basalte (à droite).	126
7.15	Représentation des 5 spectres acquis dans le basalte 461 G à 5 endroits différents. Le spectre n°3 est représenté en rouge. Les spectres sont normalisés par leur maximum d'intensité, et sont décalés en longueur d'onde et intensité pour la clarté. Les cercles rouges représentent les raies du Mg qui sont les plus intenses dans le spectre n° 3.	127
7.16	Représentation graphique des coefficients de corrélation de la composante Mg en fonction de la composante (Ca+Na). Bleu : basalte 461 G, Rouge : basalte 887 G, Orange : océanite, Noir : basalte 205 G, Vert : 863 G.	128
7.17	Nomenclature des pyroxènes ferromagnésiens et calciques	130
7.18	Représentation graphique des 4 composantes issues du modèle (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type de basalte et de minéral (à droite).	131
7.19	Représentation de la classification de chacun des spectres acquis, sur les basaltes et le minéraux. A : sans traitement aux données, B : avec normalisation des spectres. Le carré orange concerne les basaltes, les étoiles rouges correspondent aux spectres mal classés, et les pointillés rouges dessinent ce qu'on doit obtenir si chacun des spectres était bien classé.	133
7.20	Représentation graphique des 3 composantes issues du modèle (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon les 5 types de basalte (à droite) [10 mesures par basalte].	135
7.21	Représentation graphique en 2D des coefficients de corrélations de la composante Ca+Al+Na en fonction de ceux de la composante Fe.	136
7.22	Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur le basalte 205 G naturel, et donc hétérogène (en rouge).	137
7.23	Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur le basalte 887 G hétérogène (en rouge).	138
7.24	Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur l'océanite naturelle (en rouge).	139
7.25	Représentation des 5 spectres acquis sur l'océanite hétérogène, à 5 endroits différents. Les spectres en rouge montrent des rapports de raies Mg 285/Si 288 supérieurs à 1. Le spectre en bleu montre un enrichissement en Mg par rapport aux spectres en noir, mais avec des rapports Mg 285 / Si 288 inférieurs à 1. Les spectres sont normalisés par leur maximum d'intensité, et sont décalés en longueur d'onde et intensité pour plus de lisibilité.	140
7.26	Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur le basalte 461 G hétérogène (en rouge).	141
7.27	Représentation du spectre moyen acquis sur la cible homogène (en noir), et du spectre moyen acquis sur le basalte 863 G hétérogène (en rouge).	142

7.28	Représentation en 2D des coefficients de corrélation de la composante Ca+Al+Na en fonction de ceux de la composante Fe, pour les données du modèle (astérisques) ainsi que pour les données inconnues (carrés)	142
7.29	Résultats obtenus des classifications des spectres hétérogènes inconnus avec le modèle contenant un grand éventail de roches (sédiments, basaltes, sulfates,...) en plus des roches équivalentes homogènes. Les résultats des classifications à partir de la distance minimale sont en rouge, alors que les résultats obtenus pour les distances supérieur au seuil sont en noir.	146
7.30	Représentation graphique des composantes du modèle des argiles (à gauche), avec leurs coefficients de corrélation selon le type d'argile (à droite).	148
7.31	Représentation 2D des coefficients de corrélation de la composante Al+Si selon la composante Mg.	148
7.32	Représentation de la classification des spectres inconnus (qui sont la moyenne de chacun des 3 spectres/argile en utilisant le modèle complet des argiles.	149
8.1	Diagramme TAS des roches utilisées, avec le groupe des roches Adirondack, et DaG 476. Modifié d'après McSween <i>et al.</i> (2003).	154
8.2	Image de DaG 476 au MEB. Sur cette image, 2 cm représentent 1 mm. Les points indiqués représentent les points d'analyse LIBS. Il est clairement visible que le point n°2 échantillonne une olivine.	156
8.3	Superposition des 5 spectres acquis sur le basalte picritique. Les spectres sont normalisés par leur maximum, et décalés en intensité et longueur d'onde pour plus de lisibilité.	158
8.4	Spectres obtenus sur DaG 476, chacun sur une nouvelle zone. Les spectres sont normalisés à 1, c'est-à-dire par leur maximum d'intensité, et sont décalés en intensité et longueur d'onde pour une meilleure lisibilité. Le spectre rouge correspond à celui qui n'est pas représentatif de la même composition que les autres.	158
8.5	Rapports d'intensité des raies Mg/Si pour les spectres de la picrite et de DaG 476 comparés à ceux obtenus dans une olivine de San Carlos. Les raies utilisées sont celles à Mg 285.29 nm et Si 288.24 nm.	159
8.6	Spectre moyen de DaG 476 calculé sans la contribution de l'olivine (moyenne des 4 spectres) (en noir), et le spectre moyen des 5 spectres acquis sur la picrite (en gris). Ces spectres sont normalisés à l'oxygène à 777 nm. Les spectre en gris est décalé en intensité pour plus de lisibilité.	159
8.7	Spectre résultant de la soustraction du spectre moyen du basalte picritique au spectre spectre moyen de la météorite.	160
8.8	A : Rapport d'intensité des raies Ca/Al en fonction de l'intensité de Mg ; B : Rapport d'intensité Ca/Si vs (Na+K)/Si pour le basalte picritique (carrés), verre picrite (triangle), et DaG 476 (diamand).	161

8.9	Diagramme représentant l'écart-type relatif (RSD) obtenu sur le rapport d'aires Ca/Al calculé à partir des spectres de chacune des cibles étudiées, en fonction de la taille des cristaux de la matrice de ces cibles. Les photographies de leur matrice sont présentées sous l'axe des abscisses, avec une échelle 300*300 microns.	162
9.1	Spectre acquis dans le VNIR sur une plaque d'Al/Si sous ambiance martienne, à 3 m de l'instrument. La plaque est non-oxydée.	166
9.2	Diagramme théorique de différenciation des argiles et des mafiques.	168
9.3	Spectre synthétique de l'oxygène sur tout le domaine spectral.	170
9.4	Spectre synthétique des raies de l'oxygène entre 777 nm et 778 nm.	171
9.5	Rapport d'aire O/Fe mesuré en fonction du rapport O/Fe élémentaire. Les barres d'erreur correspondent aux erreurs retournées par le fit des raies concernées.	172
9.6	Présentation des résultats obtenus pour les rapports d'aires en fonction des rapports élémentaires pour chacun des éléments Mg, Si, Fe et Al.	173
9.7	Représentation graphique des rapports O/Si selon les rapports O/cations pour les différentes cibles analysées.	175
9.8	Représentation graphique des rapports O/Si selon les rapports O/cations pour les différentes cibles analysées, avec également 4 minéraux mafiques (en rouge foncé), servant à valider le modèle.	176
9.9	Spectres d'une cible contenant 1 % de Ca (A) et spectre d'une cible ne contenant pas de Ca (B). Les spectres sont normalisés par la raie d'O pour une meilleure comparaison.	177
9.10	Présentation des résultats obtenus pour le rapport d'aires O/Si en fonction du rapport élémentaire O/Si, selon la raie du Si considérée ; A : 634.88 nm (VNIR), B : 288.24 nm (UV).	178

Liste des tableaux

2.1	Composition de l'atmosphère martienne.	11
2.2	Nombre de météorites pour chacune des catégories de météorites martiennes en 2008, d'après le "Mars Meteorite Compendium".	15
2.3	Résumé des roches rencontrées au cratère Gusev (McSween <i>et al.</i> , 2008; Squyres <i>et al.</i> , 2006a).	18
4.1	Présentation des roches utilisées, ainsi que leur caractéristiques en terme de rugosité et granulométrie.	52
6.1	Table regroupant les valeurs du coefficient de variation (en %) des rapports de raies dans le cas des différentes études d'ablation en profondeur. Ce coefficient de variation représente la dispersion des valeurs obtenues pour chaque rapport de raie, sur la totalité des spectres acquis selon la méthode expérimentale.	92
6.2	Table regroupant les différentes raies utilisées pour calculer les SNR et FWHM selon la profondeur.	98
7.1	Tableau représentant les différentes études réalisées au cours de ce chapitre.	107
7.2	Table des types de roches utilisées lors de la calibration du modèle de vol, durant les tests thermiques à Los Alamos. Ces cibles ont été placées à 1.5 m et à 3m de l'instrument, sous environnement martien.	109
7.3	Table présentant les composantes issues des modèles des données acquises à 1.5 m et à 3 m, ainsi que leurs corrélations avec les différentes cibles. Ces deux modèles présentent exactement les mêmes composantes qui discriminent les mêmes groupes de roches.	110
7.4	Table présentant les composantes issues des modèles des données acquises à 5 m et à 7 m, ainsi que leurs corrélations avec les différentes cibles. Ces deux modèles présentent principalement les mêmes composantes qui discriminent les mêmes groupes de roches, sauf pour une composante.	110
7.5	Correspondance des lettres avec les cibles analysées pour les figures suivantes présentant les composantes et leurs corrélations avec les différentes cibles.	113
7.6	Table présentant les 6 composantes obtenues pour chacun des modèles à 1.5 m et 3 m, permettant une classification à 100 %. Les corrélations des composantes avec les différentes cibles sont également résumées.	117
7.7	Table présentant les 6 composantes obtenues pour chacun des modèles à 5 m et 7 m, permettant une classification à 100 %. Les corrélations des composantes avec les différentes cibles sont également résumées.	118

7.8	Table résumant les composantes obtenues pour le modèle ACI avec les données à 3 mètres, sans le continuum et avec le continuum.	118
7.9	Table des compositions (% en poids) des basaltes utilisés pour l'étude de l'effet de la cristallisation.	124
7.10	Résultats du test de Jacknife : % de spectre classés dans le bon groupe de basalte, en considérant la distance minimale. En abscisse sont reportés la roche et le numéro de spectre acquis (5 par roche). En ordonnée est reporté le résultat de la classification dans l'un des 5 types de roches. Une classification parfaite serait représentée par une figure de marches d'escaliers. . . .	125
7.11	Pourcentage de spectre moyen de chaque basalte correctement classé en utilisant le modèle des spectres hétérogènes. Le critère du seuil est considéré ici pour la classification, c'est-à-dire que les pourcentages ici correspondent au nombre de spectres bien classés divisé par le nombre de spectres mal classés (*100). En fait aucune distance ne dépasse le seuil, donc tous les spectres sont classés.	129
7.12	Détail de la classification de chacun des spectres moyens de chaque basalte, lorsque le résultat de classification atteint 40 %, c'est à dire avec 2 composantes sans traitement, ou alors avec 4 composantes, quel que soit le traitement.	130
7.13	Résultats du test de Jacknife : % de spectres bien classés sur le total, en considérant la distance minimale (il n'y a pas de spectres non classés). . . .	132
7.14	Résultats du test de Jacknife concernant les basaltes : % de spectres de basaltes bien classés sur le total, en considérant la distance minimale (il n'y a pas de spectres non classés).	132
7.15	Pourcentage de spectre moyen de chaque basalte correctement classé en utilisant le modèle des spectres hétérogènes et des minéraux. Le critère du seuil est considéré ici pour la classification, c'est-à-dire que les pourcentages ici correspondent au nombre de spectres bien classés divisé par le nombre de spectres mal classés (*100). En fait aucune distance ne dépasse le seuil, donc tous les spectres sont classés.	133
7.16	Comparaison des composantes obtenues selon les modèles des données hétérogènes/homogènes.	136
7.17	Résultats de la classification des spectres moyens acquis sur les basaltes hétérogènes avec le modèle des spectres acquis sur les basaltes homogènes. Les distances minimales entre chaque spectre inconnu et chaque groupe sont toujours inférieures au seuil.	140
7.18	Table des types de roches utilisées en plus des précédentes calibrations (TVAC), lors de la calibration du modèle de vol durant les tests à l'ambiance à Los Alamos. Ces cibles ont été placées à 3m de l'instrument, sous environnement martien.	144
7.19	Table présentant les 8 composantes issues du modèle des données acquises lors des calibrations de juin 2010 à Los Alamos sur le FM, avec leurs corrélations avec les différentes cibles.	144

7.20	Classification des basaltes hétérogènes avec 2 composantes, quelque soit le format des données utilisées. Il n’y a pas de spectres non classés.	145
7.21	Table présentant les 2 composantes issues du modèle des données acquises lors des calibrations de juin 2010 à Los Alamos sur le FM, avec leurs corrélations avec les différentes cibles. Ces sont ces deux composantes qui permettent d’obtenir 100 % de classification quelque soit le traitement appliqué aux données.	146
9.1	Table présentant les différentes cibles plus ou moins oxydées, avec leur teneur O/Fe élémentaire. Plus cette teneur est élevée, plus la cible est riche en oxygène.	169
9.2	Présentation argiles utilisées, avec leur structure.	169
9.3	Présentation des raies utilisées pour chacun des éléments majeurs étudié. . .	170
9.4	Composition élémentaire des argiles mesurée et calculée avec le LIBS, ainsi que l’écart en pourcentage.	174

Bibliographie

- Al Wazzan, R.** *Spatially and temporally resolved emission intensities and number densities in low temperature laser-induced plasmas in vacuum and in ambient gases.* Applied Surface Science, 96 :170–174 (1996)
- Amato, G., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., et al.** *Progress towards an unassisted element identification from Laser Induced Breakdown Spectra with automatic ranking techniques inspired by text retrieval.* Spectrochimica Acta Part B, 65(8, SI) :664–670 (2010). 5th Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Rome, ITALY, SEP 28-OCT 01, 2009
- Anderson, D., McLeod, C., English, T., et al.** *Depth profile studies using laser-induced plasma emission-spectrometry.* Applied Spectroscopy, 49(6) :691–701 (1995)
- Anderson, R. B. and Bell, J. F.** *Geomorphology and Inferred Stratigraphy of the Gale Crater Central Mound and Proposed Mars Science Laboratory Landing Site.* LPI Contributions, 1547 :3–+ (2010a)
- Anderson, R. B. and Bell, J. F., III.** *Geologic mapping and characterization of Gale Crater and implications for its potential as a Mars Science Laboratory landing site.* International Journal of Mars Science and Exploration, 5 :76–128 (2010b)
- Andre, N., Geertsen, C., Lacour, J.-L., et al.** *Uv laser ablation optical emission spectrometry on aluminum alloys in air at atmospheric pressure.* Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 49(12-14) :1363 – 1372 (1994)
- Aragon, C., Aguilera, J., and Penalba, F.** *Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd : YAG laser.* Applied Spectroscopy, 53(10) :1259–1267 (1999)
- Arp, Z.** *Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure : preliminary study for a Venus mission.* Spectrochimica Acta Part B, 59 :987–999 (2004)
- Arvidson, R., Binder, A. B., and Jones, K.** *The surface of Mars.* Scientific American, 238 :76 (1978)
- Asimellis, G., Giannoudakos, A., and Kompitsas, M.** *Rapid, automated measurement of layer thicknesses on steel coin blanks using laser-induced-breakdown spectroscopy depth profiling.* Applied Optics, 46(6) :935–942 (2007)

- Balzer, H., Hoehne, M., Noll, R., et al.** *New approach to online monitoring of the Al depth profile of the hot-dip galvanised sheet steel using LIBS.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 385(2) :225–233 (2006a)
- Balzer, H., Hoehne, M., Sturm, V., et al.** *Online coating thickness measurement and depth profiling of zinc coated sheet steel by laser-induced breakdown spectroscopy.* Spectrochimica Acta Part B, 60(7-8) :1172–1178 (2005)
- Balzer, H., Hoelters, S., Sturm, V., et al.** *Systematic line selection for online coating thickness measurements of galvanised sheet steel using LIBS.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 385(2) :234–239 (2006b)
- Bandfield, J. L.** *Global mineral distributions on Mars.* Journal of Geophysical Research (Planets), 107 :5042 (2002)
- Bandfield, J. L., Hamilton, V. E., and Christensen, P. R.** *A Global View of Martian Surface Compositions from MGS-TES.* Science, 287 :1626–1630 (2000)
- Baratoux, D., Toplis, M. J., Monnereau, M., et al.** *Thermal history of Mars inferred from orbital geochemistry of volcanic provinces.* Nature, 475 :254 (2011)
- Barrat, J. A., Gillet, P., Sautter, V., et al.** *Petrology and chemistry of the basaltic shergottite North West Africa 480.* Meteoritics and Planetary Science, 37 :487–499 (2002)
- Bastiaans, G. and Mangold, R.** *The calculation of electron-density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra.* Spectrochimica Acta Part B, 40(7) :885–892 (1985)
- Bengtson, A.** *Developments in glow discharge optical emission spectrometry.* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 11(9) :829–833 (1996)
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gendrin, A., et al.** *Mars Surface Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations.* Science, 307 :1576–1581 (2005)
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J. F., et al.** *Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data.* Science, 312 :400–404 (2006)
- Bibring, J.-P., Soufflot, A., Berthé, M., et al.** *OMEGA : Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité.* In **A. Wilson & A. Chicarro**, editor, *Mars Express : the Scientific Payload*, volume 1240 of *ESA Special Publication*, pages 37–49 (2004)
- Bogaerts, A., Chen, Z., Gijbels, R., et al.** *Laser ablation for analytical sampling : what can we learn from modeling ?* Spectrochimica Acta Part B, 58(11) :1867–1893 (2003)

- Borisov, O., Mao, X., and Russo, R.** *Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.* Spectrochimica Acta Part B, 55(11) :1693–1704 (2000)
- Boynton, W. V., Feldman, W. C., Squyres, S. W., et al.** *Distribution of Hydrogen in the Near Surface of Mars : Evidence for Subsurface Ice Deposits.* Science, 297 :81–85 (2002)
- Brennetot, R., Lacour, J. L., Vors, E., et al.** *Mars analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (malis) : Influence of mars atmosphere on plasma emission and study of factors influencing plasma emission with the use of doehlert designs.* Appl. Spectrosc., 57(7) :744–752 (2003)
- Brokaert, J.** *Glow-discharge atomic spectroscopy.* 49(7) :A12–A19 (1995)
- Byonton.** *Elemental abundances determined via the mars odyssey grs.* In **Bell, J.**, editor, *The Martian Surface : Composition, Mineralogy and Physical properties*, pages 107–124. Cambridge University Press (2008)
- Cabrol, N. A., Grin, E. A., Newsom, H. E., et al.** *Hydrogeologic Evolution of Gale Crater and Its Relevance to the Exobiological Exploration of Mars.* Icarus, 139 :235–245 (1999)
- Cardoso, J.** *Infomax and maximum likelihood for blind source separation.* IEEE Signal processing letters, 4(4) :112–114 (1997)
- Cardoso, J. and Souloumiac, A.** *Blind beamforming for non-gaussian signals.* IEE Proceedings-F radar and signal processing, 140(6) :362–370 (1993)
- Castle, B. C., Visser, K., Smith, B. W., et al.** *Spatial and temporal dependence of lead emission in laser-induced breakdown spectroscopy.* Applied Spectroscopy, 51 :1017–1024 (1997)
- Chaleard, C., Mauchien, P., Andre, N., et al.** *Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry.* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12(2) :183–188 (1997)
- Chan, W. T. and Russo, R. E.** *Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.* Spectrochimica Acta Part B, 46(11) :1471 – 1486 (1991)
- Chevrier, V. F., Hanley, J., and Altheide, T. S.** *Stability of perchlorate hydrates and their liquid solutions at the Phoenix landing site, Mars.* Geophysical Research Letter, 36 (2009)
- Cho, Y., Sugita, S., Ishibashi, K., et al.** *Effects of Laser Energy on LIBS Spectra.* In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 41 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pages 2158–+ (2010)

- Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Clark, R. N., et al.** *Detection of crystalline hematite mineralization on Mars by the Thermal Emission Spectrometer : Evidence for near-surface water.* J. Geophys. Res., 105 :9623–9642 (2000)
- Christensen, P. R., Wyatt, M. B., Glotch, T. D., et al.** *Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES Experiment on the Opportunity Rover.* Science, 306 :1733–1739 (2004)
- Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., et al.** *New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy.* Applied Spectroscopy, 53(8) :960–964 (1999)
- Clark, B., Baird, A., Weldon, R., et al.** *Chemical composition of Martian fines.* J. Geophys. Res., 871 :10059–10067 (1982)
- Clegg, S. M., Sklute, E., Dyar, M. D., et al.** *Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques.* Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 64(1) :79 – 88 (2009)
- Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., et al.** *LIBS application for analyses of martian crust analogues : search for the optimal experimental parameters in air and CO₂ atmosphere.* Applied Physics A : Materials Science & Processing, 79 :143–152 (2004)
- Comon, P.** *Analyse en Composantes Indépendantes et identification aveugle.* Traitement du Signal, 7(3) :435–450 (1990). Numero special non lineaire et non gaussien
- Comon, P.** *Independent Component Analysis.* pages 29–38 (1992)
- Comon, P.** *Independant Component Analysis, a new concept.* Signal Processing, 36(3) :287–314 (1994)
- Corsi, M., Cristoforetti, G., Hidalgo, M., et al.** *Effect of laser-induced crater depth in laser-induced breakdown spectroscopy emission features.* Applied Spectroscopy, 59(7) :853–860 (2005)
- Cremers, D. and Knight, A.** *Laser-induced breakdown spectroscopy.* In **R. Meyers, J. W. and Sons**, editors, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley-Blackwell (2000)
- Cremers, D. and Radziemski, L.** In **L.J. Radziemski, R. S. and Paisner, J.**, editors, *Laser spectroscopy and its applications*. M. Dekker (1987)
- Cremers, D. A., Ferris, M. J., Han, C. Y., et al.** *Remote elemental analysis using laser-induced breakdown spectroscopy.* In **B. L. Fearey**, editor, *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, volume 2385 of *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, pages 28–38 (1995)

- Cremers, D. D. A. and Radziemski, D. L. J.** *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Wiley (2006). ISBN 9780470092996
- Croft, S. K.** *The scaling of complex craters*. In **G. Ryder & G. Schubert**, editor, *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, volume 15 of *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, page 828 (1985)
- Cross, W., Cross, J. P., Pirsson, L. V., et al.** *A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks*. *The Journal of Geology*, 10(6) :555–690 (1902)
- De Giacomo, A., Dell’Aglio, M., De Pascale, O., et al.** *Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites*. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 62(12) :1606 – 1611 (2007)
- Death, D. L., Cunningham, A. P., and Pollard, L. J.** *Multi-element and mineralogical analysis of mineral ores using laser induced breakdown spectroscopy and chemometric analysis*. *Spectrochimica Acta Part B*, 64(10) :1048–1058 (2009)
- Debras Guedon, J. and Liodec, N.** *De l’utilisation du faisceau d’un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite de rayonnement, comme source énergétique pour l’excitation des spectres d’émission des éléments*. *C.R.Ac. Sci.*, 14 :3336–3339 (1963)
- Dell’Aglio, M., De Giacomo, A., Gaudioso, R., et al.** *Laser induced breakdown spectroscopy applications to meteorites : Chemical analysis and composition profiles*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(24) :7329 – 7339 (2010)
- Diez, B.** *Détermination de la composition des surfaces planétaires par spectroscopie Gamma et Neutrons*. Ph.D. thesis, Centre d’Etude Spatial des Rayonnement, Université Paul Sabatier, Toulouse, France (2009)
- Dreibus, G. and Wanke, H.** *Mars, a volatile-rich planet*. *Meteoritics*, 20(2) :367–381 (1985)
- Dyar, M. D., Tucker, J. M., Humphries, S., et al.** *Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples*. *Spectrochimica Acta*, 66 :39–56 (2011)
- Eppler, A., Cremers, D., Hickmott, D., et al.** *Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy*. *Applied Spectroscopy*, 50(9) :1175–1181 (1996)
- Fabre, C., Maurice, S., Cousin, A., et al.** *Onboard calibration igneous targets for the mars science laboratory curiosity rover and the chemistry camera laser induced breakdown spectroscopy instrument*. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 66(3-4) :280 – 289 (2011)

- Feldman, W. C., Mellon, M. T., Maurice, S., et al.** *Hydrated states of MgSO₄ at equatorial latitudes on Mars.* Geophys. Res. Lett., 311 :L16702 (2004)
- Folco, L., Franchi, I. A., D’Orazio, M., et al.** *A new martian meteorite from the Sahara : The shergottite Dar al Gani 489.* Meteoritics and Planetary Science, 35 :827–839 (2000)
- Foley, C. N., Economou, T., and Clayton, R. N.** *Final chemical results from the Mars Pathfinder alpha proton X-ray spectrometer.* Journal of Geophysical Research (Planets), 108 :8096 (2003)
- Forget, F., Costard, F., and Lognonné, P.** *La planète Mars : histoire d’un autre monde.* Bibliothèque Pour la science. Belin (2006). ISBN 9782701142005
- Forni, O., Clegg, S., Wiens, R. C., et al.** *Multivariate Analysis of ChemCam First Calibration Samples.* In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 40 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pages 1523–+ (2009)
- Garcia, C., Corral, M., Vadillo, J., et al.** *Angle-resolved laser-induced breakdown spectrometry for depth profiling of coated materials.* Applied Spectroscopy, 54(7) :1027–1031 (2000)
- Gellert, R., Rieder, R., Anderson, R., et al.** *Chemistry of rocks and soils in Gusev crater from the alpha particle x-ray spectrometer.* Science, 305(5685) :829–832 (2004)
- Gellert, R., Rieder, R., Brückner, J., et al.** *Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS) : Results from Gusev crater and calibration report.* Journal of Geophysical Research (Planets), 111 :E02S05 (2006)
- Gill, P. E., Murray, W., and Wright, M. H.** *Practical Optimization.* Emerald Group Publishing Limited (1982). ISBN 9780122839528
- Gornushkin, I. B., King, L. A., Smith, B. W., et al.** *Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma.* Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 54(8) :1207 – 1217 (1999)
- Gottfried, J. L., Harmon, R. S., De Lucia, F. C., Jr., et al.** *Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification.* Spectrochimica Acta Part B, 64(10) :1009–1019 (2009)
- Green, Hibberson, and Jaques.** *Petrogenesis of mid-ocean ridge basalts.* In **McElhinny, M. W.**, editor, *The Earth : Its Origin, Structure and Evolution*, pages 265–279. Academic Pr (1979)
- Griem, H. R.** *Plasma spectroscopy.* McGraw-Hill (1964)
- Gruber, J., Heitz, J., Arnold, N., et al.** *In situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy* (2004)

- Hecht, M. H., Kounaves, S. P., Quinn, R. C., et al.** *Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site.* SCIENCE, 325(5936) :64–67 (2009)
- Herd, C. D. K., Borg, L. E., and Papike, J. J.** *Controls on Oxygen Fugacity During Martian Basalt Petrogenesis : Clues from Geochemical Correlations.* In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 32 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, page 1150 (2001)
- Hughes, T.** *Plasmas and laser light.* Wiley (1975). ISBN 9780470420355
- Hynek, B. M., Phillips, R. J., and Arvidson, R. E.** *Explosive volcanism in the Tharsis region : Global evidence in the Martian geologic record.* Journal of Geophysical Research (Planets), 108 :5111 (2003)
- Iida, Y.** *Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples.* Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 45(12) :1353 – 1367 (1990)
- Josset, J. L.** *AMIE : Micro-Imaging System for SMART-1 Mission.* In *AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts 31*, volume 31 of *AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts* (1999)
- Jutten, C.** *Calcul neuromimétique et traitement du signal : analyse en composantes indépendantes.* Ph.D. thesis, Grenoble INPG (1987)
- Kanner, L. C., Mustard, J. F., Gendrin, A., et al.** *Joint OMEGA-THEMIS Investigation of TES Type II Deposits and Local Terrain, Nili Patera, Syrtis Major, Mars.* In **S. Mackwell & E. Stansbery**, editor, *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, volume 37 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pages 1648–+ (2006)
- Keller, J. M., Boynton, W. V., Karunatillake, S., et al.** *Equatorial and midlatitude distribution of chlorine measured by Mars Odyssey GRS.* Journal of Geophysical Research (Planets), 111 :E03S08 (2006)
- Knight, A. K., Scherbarth, N. L., Cremers, D. A., et al.** *Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration.* Applied Spectroscopy, 54 :331–340 (2000)
- Lanza, N. L., Wiens, R. C., Clegg, S. M., et al.** *Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on Mars.* Appl. Opt., 49 :C211+ (2010)
- Lasue, J., Wiens, R., Stepinski, T., et al.** *Nonlinear mapping technique for data visualization and clustering assessment of libs data : application to chemcam data.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 400 :3247–3260 (2011). 10.1007/s00216-011-4747-3

- Lazic, V., Barbini, R., Colao, F., et al.** *Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments*. Spectrochimica Acta Part B, 56(6) :807–820 (2001). 1st International Conference on Laser-Induced Plasma Spectroscopy and Applications (LIBS 2000), TIRRENIA, ITALY, OCT 08-12, 2000
- Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B., et al., editors.** *Igneous Rocks : A Classification and Glossary of Terms : Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge University Press, 2 edition (2002). ISBN 9780521662154
- Lochte-Holtgreven, W.** *Plasma Diagnostics*. see notes for publisher info (1968). ISBN 9780720401370
- Maesschalck, R. D., Jouan-Rimbaud, D., and Massart, D.** *The mahalanobis distance*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 50(1) :1 – 18 (2000)
- Malin, M. C. and Edgett, K. S.** *Sedimentary Rocks of Early Mars*. Science, 290 :1927–1937 (2000)
- Mangold, N., Poulet, F., Mustard, J. F., et al.** *Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/Mars Express data : 2. Aqueous alteration of the crust*. Journal of Geophysical Research (Planets), 112(E8) (2007)
- Mao, S., Zeng, X., Mao, X., et al.** *Laser-induced breakdown spectroscopy : flat surface vs. cavity structurest*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19(4) :495–498 (2004)
- Maravelaki, P., Zafiropulos, V., Kilikoglou, V., et al.** *Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic technique for the laser cleaning of marble*. Spectrochimica Acta Part B, 52(1) :41–53 (1997)
- Margetic, V., Bolshov, M., Stockhaus, A., et al.** *Depth profiling of multi-layer samples using femtosecond laser ablation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16(6) :616–621 (2001)
- Mateo, M., Cabalin, L., and Laserna, J.** *Line-focused laser ablation for depth-profiling analysis of coated and layered materials*. Applied Optics, 42(30) :6057–6062 (2003)
- Mateo, M., Vadillo, J., and Laserna, J.** *Irradiance-dependent depth profiling of layered materials using laser-induced plasma spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16(11) :1317–1321 (2001)
- Maurice, S., Wiens, R., Parès, L., et al.** *Characterization of the ChemCam (MSL) Imaging Capability*. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 40 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, page 1864 (2009)

- Maurice, S., Wiens, R. C., Manhès, G., et al.** *ChemCam Instrument for the Mars Science Laboratory (MSL) Rover*. In **S. Mackwell & E. Stansbery**, editor, *36th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, volume 36 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pages 1735–+ (2005)
- Maurice, S., Wiens, R. C., Saccoccio, M., et al.** *Expected Performances of the ChemCam Instrument for the Mars Science Laboratory (MSL) Rover*. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 38 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, page 1563 (2007)
- McSween, H. Y., Grove, T. L., and Wyatt, M. B.** *Constraints on the composition and petrogenesis of the Martian crust*. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 108 :5135 (2003)
- McSween, H. Y., Ruff, S. W., Morris, R. V., et al.** *Mineralogy of volcanic rocks in Gusev Crater, Mars : Reconciling Mössbauer, Alpha Particle X-Ray Spectrometer, and Miniature Thermal Emission Spectrometer spectra*. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 113 :E06S04 (2008)
- McSween, H. Y., Wyatt, M. B., Gellert, R., et al.** *Characterization and petrologic interpretation of olivine-rich basalts at Gusev Crater, Mars*. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 111 :E02S10 (2006)
- McSween, H. Y., Jr.** *Leonard Medal Address : The rocks of Mars, from far and near*. *Meteoritics and Planetary Science*, 37 :7–25 (2002)
- Mellon, M., Feldman, W., and Prettyman, T.** *The presence and stability of ground ice in the southern hemisphere of Mars*. *Icarus*, 169 :324–340 (2004)
- Milliken, R. E., Edgett, K. S., Swayze, G., et al.** *Clay and Sulfate-bearing Rocks in a Stratigraphic Sequence in Gale Crater*. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 40 of *Lunar and Planetary Inst. Technical Report*, page 1479 (2009)
- Milliken, R. E., Grotzinger, J. P., and Thomson, B. J.** *Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater*. *Geophys. Res. Lett.*, 370 :L04201 (2010)
- Miziolek, A. W., Palleschi, V., and Schechter, I., editors.** *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press (2006). ISBN 9780521852746
- Moenke-Blankenburg, L.** *Laser Microanalysis*. Wiley-Interscience, 1 edition (1989). ISBN 9780471637073
- Monders, A. G., Medard, E., and Grove, T. L.** *Phase equilibrium investigations of the Adirondack class basalts from the Gusev plains, Gusev crater, Mars*. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(1) :131–148 (2007)

- Mowery, M., Sing, R., Kirsch, J., et al.** *Rapid at-line analysis of coating thickness and uniformity on tablets using laser induced breakdown spectroscopy.* Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 28(5) :935–943 (2002)
- Multari, R. A., Foster, L. E., Cremers, D. A., et al.** *Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy.* Applied Spectroscopy, 50 :1483–1499 (1996)
- Neukum, G.** *The Lunar and Martian Cratering Records and Chronologies.* In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 39 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pages 2509–+ (2008)
- Neukum, G., Werner, S. C., van Gasselt, S., et al.** *Martian Ages from HRSC Images.* In **J.-P. Paillé**, editor, *35th COSPAR Scientific Assembly*, volume 35, pages 3069–+ (2004)
- Niles, P. B. and Michalski, J.** *Meridiani Planum sediments on Mars formed through weathering in massive ice deposits.* Nature Geoscience, 2 :215–220 (2009)
- Novotny, K., Vaculovic, T., Galiova, M., et al.** *The use of zinc and iron emission lines in the depth profile analysis of zinc-coated steel.* Applied Surface Science, 253(8) :3834–3842 (2007)
- Nyquist, Bogard, D., Shih, C.-Y., et al.** *Chronology and Evolution of Mars : Proceedings from an ISSI Workshop, 10-14 April 2000, Bern, Switzerland (Space Sciences Series of ISSI).* Springer (2001). ISBN 9780792370512
- Ollila, A. M., Blank, J. G., Wiens, R. C., et al.** *Preliminary Results on the Capabilities of the ChemCam Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Instrument to Detect Carbon on Mars.* In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 42 of *Lunar and Planetary Inst. Technical Report*, pages 2395–+ (2011)
- Osticioli, I., Wolf, M., and Anglos, D.** *An optimization of parameters for application of a laser-induced breakdown spectroscopy microprobe for the analysis of works of art.* Appl. Spectrosc., 62(11) :1242–1249 (2008)
- Panne, U., Haisch, C., Clara, M., et al.** *Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. part i : Normalization and plasma diagnostics.* Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 53(14) :1957 – 1968 (1998)
- Perez, R., Barraclough, B., Bender, S., et al.** *The ChemCam instrument for the 2011 Mars Science Laboratory mission : System requirements and performance.* In *IPPW*, volume 126 (2011)
- Poulet, F., Arvidson, R. E., Bibring, J. P., et al.** *Mineralogy of the Phoenix landing site from OMEGA observations and how that relates to in situ Phoenix measurements.* ICARUS, 205(2) :712–715 (2010)

- Poulet, F., Bibring, J. P., Langevin, Y., et al.** *Quantitative compositional analysis of martian mafic regions using the MEx/OMEGA reflectance data.* *Icarus*, 201(1) :69–83 (2009)
- Poulet, F., Gomez, C., Bibring, J.-P., et al.** *Martian surface mineralogy from Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité on board the Mars Express spacecraft (OMEGA/MEx) : Global mineral maps.* *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 112 :E08S02 (2007)
- Radziemski, L., Cremers, D. A., Benelli, K., et al.** *Use of the vacuum ultraviolet spectral region for laser-induced breakdown spectroscopy-based Martian geology and exploration.* *Spectrochimica Acta*, 60 :237–248 (2005)
- Renno, N. O., Bos, B. J., Catling, D., et al.** *Possible physical and thermodynamical evidence for liquid water at the Phoenix landing site.* *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 114 (2009)
- Rieder, R., Economou, T., Wanke, H., et al.** *The chemical composition of Martian soil and rocks returned by the mobile alpha proton x-ray spectrometer : Preliminary results from the x-ray mode.* *Science*, 278(5344) :1771–1774 (1997)
- Rieder, R., Gellert, R., Anderson, R. C., et al.** *Chemistry of Rocks and Soils at Meridiani Planum from the Alpha Particle X-ray Spectrometer.* *Science*, 306 :1746–1749 (2004)
- Romero, D. and Laserna, J.** *Multielemental chemical imaging using laser-induced breakdown spectrometry.* *Analytical Chemistry*, 69(15) :2871–2876 (1997)
- Ruff, S. and Christensen, P.** *Bright and dark regions on Mars : Particle size and mineralogical characteristics based on Thermal Emission Spectrometer data.* *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 107(E12) (2002)
- Ruff, S. W. and Christensen, P. R.** *Identifying Compositional Heterogeneity in Mars' Nili Patera Caldera Using THEMIS and TES Data.* In **S. Mackwell & E. Stansbery**, editor, *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 34 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pages 2068–+ (2003)
- Russo, R. E.** *Laser ablation.* *Appl. Spectrosc.*, 49(9) :14A–28A (1995)
- Sallé, B., Cremers, D. A., Maurice, S., et al.** *Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions.* *Spectrochimica Acta Part B*, 60 :805–815 (2005a)
- Sallé, B., Cremers, D. A., Maurice, S., et al.** *Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications : Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples.* *Spectrochimica Acta Part B*, 60 :479–490 (2005b)

- Sallé, B., Lacour, J.-L., Mauchien, P., et al.** *Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated martian atmosphere.* Spectrochimica Acta Part B, 61(3) :301 – 313 (2006)
- Sallé, B., Mauchien, P., and Maurice, S.** *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects.* Spectrochimica Acta Part B, 62(8) :739–768 (2007)
- Sallé, B.** *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis : capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements.* Spectrochimica Acta Part B, 59 :1413–1422 (2004)
- Schechter, I. and Bulatov, V.** *Plasma morphology.* In **A. Miziolek, V. P. and Schechter, I.**, editors, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications*, pages 50–62. Cambridge University Press (2006)
- Schorghofer, N. and Aharonson, O.** *Stability and exchange of subsurface ice on Mars.* Journal of Geophysical Research (Planets), 110 :E05003 (2005)
- Seelos, K. D., Arvidson, R. E., Cull, S. C., et al.** *Geomorphologic and mineralogic characterization of the northern plains of Mars at the Phoenix Mission candidate landing sites.* Journal of Geophysical Research (Planets), 113 :E00A13 (2008)
- Shannon, M.** *A simplified cavity analysis for estimating energy coupling during laser ablation and drilling of solids - theory.* Applied Surface Science, 127 :218–225 (1998)
- Silverberg, R. E.** *Murasaki : A Novel in Six Parts.* NY Bantam 1992., 1st edition edition (1992)
- Sirven, J.-B., Sallé, B., Mauchien, P., et al.** *Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods.* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 22(12) :1471–1480 (2007)
- Smith, D. E., Zuber, M. T., Solomon, S. C., et al.** *The Global Topography of Mars and Implications for Surface Evolution.* Science, 284 :1495–+ (1999)
- Smith, P. H., Tamppari, L. K., Arvidson, R. E., et al.** *H₂O at the Phoenix Landing Site.* Science, 325(5936) :58–61 (2009)
- Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Bell, J. F., et al.** *The Opportunity Rover's Athena Science Investigation at Meridiani Planum, Mars.* Science, 306 :1698–1703 (2004)
- Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Blaney, D. L., et al.** *Rocks of the columbia hills.* Journal of Geophysical Research (Planets), 111(E2) (2006a)
- Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Bollen, D., et al.** *Overview of the Opportunity Mars Exploration Rover Mission to Meridiani Planum : Eagle Crater to Purgatory Ripple.* Journal of Geophysical Research (Planets), 111 :E12S12 (2006b)

- St-Onge, L. and Sabsabi, M.** *Towards quantitative depth-profile analysis using laser-induced plasma spectroscopy : investigation of galvanized coatings on steel.* Spectrochimica Acta Part B, 55(3) :299–308 (2000)
- Starck, J.-L. and Murtagh, F.** *Astronomical Image and Data Analysis (Astronomy and Astrophysics Library).* Springer, 2nd edition (2006). ISBN 9783540330240
- Tanaka, K. L.** *The stratigraphy of Mars.* J. Geophys. Res., 91 :139–+ (1986)
- Tereszczuk, K. A., Vadillo, J. M., and Laserna, J. J.** *Glow-Discharge-Assisted Laser-Induced Breakdown Spectroscopy : Increased Sensitivity in Solid Analysis.* Applied Spectroscopy, 62 :1262–1267 (2008)
- Thareja, R.** *Investigation of laser ablated metal and polymer plasmas in ambient gas using fast photography.* Spectrochimica Acta Part B, 53 :1919–1930 (1998)
- Thompson, J. R., Wiens, R. C., Barefield, J. E., et al.** *Remote laser-induced breakdown spectroscopy analyses of Dar al Gani 476 and Zagami Martian meteorites.* Journal of Geophysical Research (Planets), 111 :E05006 (2006)
- Thomson, B. J., Bridges, N. T., Milliken, R., et al.** *Constraints on the origin and evolution of the layered mound in Gale Crater, Mars using Mars Reconnaissance Orbiter data.* Icarus, 214(2) :413–432 (2011)
- Thomson, B. J., Bridges, N. T., Milliken, R. E., et al.** *New Constraints on the Origin and Evolution of the Layered Deposits in Gale Crater, Mars.* In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 39 of *Lunar and Planetary Inst. Technical Report*, pages 1456–+ (2008)
- Tognoni, E., Palleschi, V., Corsi, M., et al.** *From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy : a complex route to quantitative analysis.* In **A. Miziolek, V. P. and Schechter, I.**, editors, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications*, pages 122–170. Cambridge University Press (2006)
- Tréguier, E.** *Etude de la diversité géochimique de la surface de Mars, à partir des données de spectrométrie X de la mission Mars Exploration Rover. Modélisation de l'altération des roches martiennes.* Ph.D. thesis, Centre d'Etude Spatial des Rayonnement, Université Paul Sabatier, Toulouse, France (2008)
- Vadillo, J., Garcia, C., Palanco, S., et al.** *Nanometric range depth-resolved analysis of coated-steels using laser-induced breakdown spectrometry with a 308 nm collimated beam.* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13(8) :793–797 (1998a)
- Vadillo, J. and Laserna, J.** *Depth-resolved analysis of multilayered samples by laser-induced breakdown spectrometry.* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12(8) :859–862 (1997)
- Vadillo, J., Romero, J., Rodriguez, C., et al.** *Depth-resolved analysis by laser-induced breakdown spectrometry at reduced pressure.* Surface and Interface Analysis, 26(13) :995–1000 (1998b)

- van Kan Parker, M., Zegers, T., Kneissl, T., et al.** *3d structure of the gusev crater region*. Earth and Planetary Science Letters, 294(3-4) :411 – 423 (2010)
- Velde, B.** *Clays and clay minerals in natural and synthetic systems, Volume 21 (Developments in Sedimentology)*. Elsevier Science (1977). ISBN 9780444415059
- Wiens, R. C., Arvidson, R. E., Blacic, J. D., et al.** *Critical Issues in Martian Geochemistry Involving Minor and Trace Elements, and the Applicability of Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 33 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pages 1348–+ (2002)
- Wiens, R. C., Clegg, S. M., Bender, S., et al.** *Progress on Calibration of the ChemCam LIBS Instrument for the Mars Science Laboratory (MSL) Rover*. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 41 of *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pages 2205–+ (2010)
- Wiens, R. C. and Maurice.** *The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory Rover Curiosity : Remote Sensing by Laser-Induced Plasmas*. Geochemical News-Special issue : Curiosity on Mars : Geochemical Instrumentation and Context Observations, 145 (2011)
- WU, C.** *Jackknife, bootstrap and other resampling methods in regression-Analysis - Discussion*. Annals of statistics, 14(4) :1261–1295 (1986)
- Yalcin, S., Tsui, Y., and Fedosejevs, R.** *Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19(10) :1295–1301 (2004)
- Young, M., Hercher, M., and Wu, C.** *Some Characteristics of Laser-Induced Air Sparks*. Journal of Applied Physics, 37 :4938–4940 (1966)
- Zeng, X., Mao, X., Mao, S. S., et al.** *Laser-plasma interactions in fused silica cavities*. Journal of Applied Physics, 95 :816–822 (2004)
- Zimbelman, J. R.** *Geologic Mapping of the MC-23 NW Quadrangle : Emplacement and Erosion of the Lower Member of the Medusae Fossae Formation on Mars*. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 41 of *Lunar and Planetary Inst. Technical Report*, pages 1157–+ (2010)
- Zuber, M. T.** *The crust and mantle of Mars*. Nature, 412 :220–227 (2001)

Résumé

ChemCam est à bord de la mission Mars Science Laboratory (MSL) qui a décollé pour Mars le 26 novembre 2011. Cet instrument est très innovant car c'est la première fois que la technique du LIBS ("Laser-Induced Breakdown Spectroscopy") est utilisée pour l'exploration planétaire, afin d'étudier la géochimie des sols et roches à la surface de la planète rouge. Cette technique permet de déterminer la composition chimique de la cible analysée, en focalisant un laser à sa surface. Un plasma se crée alors par échauffement de la matière. L'analyse spectrale de la lumière émise du plasma permet d'identifier les éléments présents dans la roche, ainsi que leur concentration.

Ce travail de thèse contribue à la préparation du retour scientifique de la mission MSL et de l'instrument ChemCam autour de quatre axes principaux : (i) identification et caractérisation des raies spectrales pertinentes, (ii) test des méthodes de classification des roches avec ces mesures, (iii) étude de la sensibilité aux vernis d'altération des roches ou à la couche de poussière, (iv) analyse des données pour extraire des informations sur la structure et la composition des roches.

Une station sol a été développée afin d'imiter les conditions atmosphériques à la surface de Mars. Une bibliothèque de raies élémentaires a été réalisée. Cette dernière est spécifique à ChemCam et à la géochimie de Mars, et contient plus de 1300 raies. La classification des roches est efficace, quelque soit le type de cible. Les différents paramètres (distance, traitement des données, ..) pouvant influencer ces classifications ont également été caractérisés. ChemCam permet de réaliser des analyses quantitatives, que ce soit par des méthodes statistiques ou plus conventionnelles. Nous avons montré que cet instrument est capable d'analyser aussi-bien la couche d'altération d'un basalte que la roche saine au dessous. Il permet également d'effectuer des analyses très fines, comme la comparaison de différentes matrices de roches volcaniques, ou encore de la structure interne des argiles. Pour finir, ces études expérimentales réalisées durant la thèse ont démontré que ChemCam répondait à toutes les spécifications imposées au début de sa conception.

This work contributes to the preparation of the scientific returns of the MSL mission but also of ChemCam, with four principal axes :

- A ground station was developed in order to be representative of the Martian surface conditions. An elemental lines database specific of ChemCam and Mars is performed with up to 1300 lines. Several experimental studies let us to characterize some of the ChemCam capabilities. First, rocks classification is successful whatever the kind of the sample. Some parameters were studied to understand their influence on the classifications. Then, quantitative analysis with ChemCam are feasible, not only using statistical methods. We show that ChemCam is able to analyze the composition of the alteration coating before the one from the unaltered rock, deeper. It is also able to make some differences between several kinds of basalts with their texture and matrix, and between several kinds of clays, looking at their internal structure.

