



HAL
open science

Etude en laboratoire de grains extraterrestres et de leurs analogues de synthèse

Sihane Merouane

► **To cite this version:**

Sihane Merouane. Etude en laboratoire de grains extraterrestres et de leurs analogues de synthèse. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112229 . tel-00925675

HAL Id: tel-00925675

<https://theses.hal.science/tel-00925675v1>

Submitted on 8 Jan 2014

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.



UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE : Astronomie et Astrophysique d'Ile de France
Institut d'Astrophysique Spatiale

DISCIPLINE Physique

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 11/10/2013

par

Sihane MEROUANE

**Etude en laboratoire de grains extraterrestres
et de leurs analogues de synthèse**

Directrice de thèse :	Zahia DJOUADI	Maître de Conférences (IAS - Université Paris-Sud)
Composition du jury :		
Rapporteurs :	Hugues LEROUX	Professeur (UMET - Université Lille I)
	Andrew WESTPHAL	Senior Research Fellow (University of California at Berkeley)
Examineurs :	Alain ABERGEL	Professeur (IAS - Université Paris-Sud)
	Pierre BECK	Maître de Conférences (IPAG - Université de Grenoble)
	Dominique BOCKELEEE-MORVAN	Directrice de recherche (LESIA - Observatoire de Paris)
Membre invité	Ian FRANCHI	Senior Research Fellow (Department of Physical Sciences - Open University)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Zahia Djouadi qui a accepté, il y a maintenant 3 ans, de diriger ma thèse. Grâce à sa disponibilité et ses très bons conseils, ce fut pour moi une expérience vraiment enrichissante, tant du point de vue scientifique que du point de vue humain. Je la remercie pour m'avoir donné goût aux sciences expérimentales et m'avoir toujours motivée à surmonter les difficultés.

Je remercie le jury, Andrew Westphal et Hugues Leroux d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, Pierre Beck et Dominique Bockelée-Morvan d'avoir accepté d'être examinateur et examinatrice, Alain Abergel d'avoir présidé mon jury ainsi que Ian Franchi d'avoir accepté de participer en tant que membre invité.

Je voudrais aussi remercier Louis D'Hendecourt et Janet Borg pour avoir été très présents durant ces trois années, je les remercie pour les nombreuses discussions et les nombreux conseils avisés qu'ils ont pu me donner.

Je remercie Obadias Mivumbi, Philippe Duret et Dominique Deboffe qui m'ont beaucoup assistée sur les manip et sans qui une grosse partie du travail présenté ici n'aurait pu être possible.

Je remercie l'ensemble de l'équipe Astrochimie et Origines pour son accueil et ses conseils qui ont été très enrichissants pour moi. Je remercie l'équipe de la ligne SMIS à SOLEIL : Paul Dumas, Christophe Sandt et Frédéric Jamme pour leur disponibilité et leur aide sur les spectromètres Infrarouge et Raman. Je remercie Fabien Bayle pour m'avoir initiée à la microscopie électronique à balayage. Je remercie Brigitte Zanda du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris qui nous a fourni des échantillons de la météorite Paris me donnant l'opportunité de travailler sur cette météorite vraiment exceptionnelle. Je remercie également Jérôme Aléon et Alice Aléon-Toppani pour avoir assisté à ma répétition de soutenance de thèse et pour m'avoir donné de très précieux conseils.

J'oublie sûrement de nombreuses personnes mais je tiens à remercier tout ceux et toutes celles avec qui j'ai eu la chance d'échanger pendant ces trois années et qui m'ont permis d'avancer ainsi que l'ensemble des personnels de l'IAS qui sont toujours là pour arranger les problèmes (de mission, de chauffage, d'informatique, d'air comprimé,...).

Si ces trois années de thèse ont été aussi agréables pour moi, et, je pense, resterons inoubliables, c'est aussi grâce aux nombreux thésards de l'IAS que je remercie pour toutes ces soirées "picnic" et autres journées des thèses pendant lesquelles je me suis vraiment beaucoup amusée ! Je remercie aussi Chloé pour les soirées au Gramo qui m'ont permis de me détendre dans ce moment de stress que représente la rédaction du manuscrit. Je remercie aussi Emmanuel Jacquet, alias le "vieux crabe", avec qui j'ai passé de super moments aussi bien à la LPSC qu'à la MetSoc.

Je remercie chaleureusement Paola Modica, avec qui j'ai partagé mon bureau et qui a donc eu la patience de me supporter pendant 3 années, je remercie aussi Obadias ("mon poussinet") pour les bons moments à midi autour d'un café et tous les trucs qu'on a pu apprendre sur mon "Univers de Poche".

Evidemment, en dehors de l'IAS, beaucoup de personnes ont compté pour moi et ont contribué à ce que ces trois années soient si merveilleuses. Mes amis de STEP : Shan, Yann, Mariana, Séverin ; les amis de Master et thésards de l'Obs : Jon, Guitou, Maryame, Ste, Etienne, Mustapha, Anne-Lise, Lionel, Bruno ; tous les amis de Planète Sciences : Yannick, Thierry, JB, Céd, Gabichou, Joël, Aurélien, Chloé, Maïeul, Pierre, sans oublier Caro (et sa super cuisine) et les marmottes du Queyras ! Je n'oublie pas tous les bénévoles avec qui j'ai passé de super moments à Buthiers et à Molines et toutes les autres personnes que j'ai pu rencontrer ces dernières années, merci entre autres à Meuh Meuh, Benji et Julien (vive Space Opera !), Lex, Alain ...

Enfin, je remercie ma famille de m'avoir toujours soutenue et encouragée, même si j'ai parfois été difficile à vivre ! C'est aussi grâce à vous que j'en suis là aujourd'hui.

Résumé

L'étude en laboratoire de matériaux extraterrestres provenant d'objets ayant peu ou pas évolué depuis leur formation il y a environ 4.6 milliards d'années, peut améliorer notre connaissance sur les débuts de notre système planétaire. Par ailleurs, la simulation en laboratoire de certains processus que ces matériaux sont susceptibles de subir au cours de leur histoire apporte également de précieuses informations pour l'interprétation des données issues des observations astronomiques ainsi que pour la compréhension de l'évolution des solides du Milieu Interstellaire jusqu'à leur incorporation dans des objets planétaires, objets incluant aussi toutes sortes de débris tels que les astéroïdes, les comètes et toutes sortes de poussières accessibles à la collecte et/ou à l'observation.

Au cours de cette thèse, l'analyse des matériaux organiques ainsi que des matériaux silicatés, jusqu'alors peu étudiés conjointement, dans les poussières stratosphériques d'origine cosmique, révèle une corrélation entre la minéralogie des grains et la longueur des chaînes carbonées. Ce lien ne semble pas le fruit de processus à la surface des corps parents des grains mais semble plutôt tracer des processus pré-accrétionnels. La conservation de composants peu altérés sur les corps parents dans les matériaux extraterrestres est encore une fois confirmée par la découverte, au cours de cette thèse, d'inclusions dans la météorite carbonée "Paris" dont les spectres infrarouges sont très similaires à ceux des composés carbonés observés dans le Milieu Interstellaire. L'étude de grains cométaires issus de la mission spatiale Stardust a montré, contrairement à l'idée que les comètes soient composées uniquement de matériaux primitifs puisque conservés dans un réservoir froid, que celles-ci contiennent aussi un certain nombre de matériaux formés à hautes températures, confirmant alors de précédentes analyses d'échantillons de Stardust et impliquant des échanges de matériaux à grandes échelles radiales dans le jeune Système solaire.

La deuxième partie de ce travail, consacrée à l'étude d'analogues de matière extraterrestre, porte sur le rôle qu'ont pu jouer les matériaux à partir desquels les planètes telluriques se sont formées dans l'apport de l'eau sur la Terre dans le cadre du scénario dit de "wet accretion". Les expériences effectuées au cours de cette thèse visant à simuler les interactions entre silicates et vapeur d'eau ont montré que ces matériaux permettent de stocker d'importantes quantités d'eau à leur surface par adsorption des molécules de la phase gazeuse.

Abstract

Laboratory analyses performed on extraterrestrial materials originating from primitive bodies of our Solar System, that are bodies known to have suffered low alteration since their formation 4.6 billion years ago, can improve our knowledge on processes that have occurred in the early phase of our planetary system. Furthermore, laboratory simulations of some processes that these materials are likely to suffer during their life cycle also bring precious indications for interpreting observational data as well as for understanding the evolution of solids from the Interstellar Medium to their incorporation into planetary bodies, these latter including asteroids, comets and all kinds of dust that may be observed and/or collected back to Earth.

During this thesis, the analysis of silicate as well as organic materials, which have not been much studied jointly so far, in stratospheric particles of cosmic origin, reveals a correlation between the mineralogy of the grains and the lengths of the chains of their carbonaceous component. This link does not seem to be due to parent body processing but rather to trace pre-accretionary processes. The preservation of pristine components in extraterrestrial materials slightly altered on their parent bodies is again confirmed by the discovery in this work, of inclusions in the "Paris" carbonaceous chondrite whose infrared spectra are similar to the interstellar carbonaceous species. The study of cometary grains from the Stardust space mission showed, unlike the common idea that comets should be composed only of primitive materials since they reside in a cold reservoir, that comets do also contain a number of materials formed at high temperature, confirming results from previous studies of Stardust samples and implying large-scale radial mixing of materials in the young Solar system disk.

The second part of my work, dedicated to experiments on primitive extraterrestrial amorphous silicates analogs, is aimed to study the role that materials from which Earth has accreted could have played in its water budget in the frame of the "wet accretion" scenario. The experiments performed along this thesis simulating interactions between silicates and water vapor, showed that silicates allow the storage of large quantities of water by adsorption of molecules directly from the gas phase onto their surface.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Abstract	7
Introduction	13
I ETUDE EN LABORATOIRE DE MATIERE EXTRATERRESTRE	19
1 Le cycle de la poussière cosmique	21
1.1 Formation et évolution de la poussière cosmique : le cycle de la poussière	21
1.2 La poussière dans le Milieu Interstellaire	23
1.2.1 La matière silicatée	23
1.2.2 La matière organique	24
1.3 La formation et l'évolution du Système solaire	26
1.4 Les témoins du Système solaire primitif : astéroïdes et comètes	29
1.4.1 Les astéroïdes	30
1.4.2 Les comètes	31
1.4.3 Vers un continuum astéroïdes-comètes	33
2 La matière extraterrestre du Système Solaire en laboratoire	35
2.1 Les météorites	35
2.1.1 Classification des météorites	36
2.1.2 Les chondrites carbonées	38
2.2 Grains stratosphériques d'origine cosmique : les " <i>Interplanetary Dust Particles</i> " (IDPs)	40
2.2.1 Récolte des IDPs	40
2.2.2 Structure et composition des IDPs	41
2.2.3 Les possibles contaminations des IDPs lors de leur entrée dans l'atmosphère	43
2.3 Retour de matériaux cométaires : la mission Stardust	44
3 Les techniques d'analyses utilisées	48
3.1 Les techniques expérimentales utilisées	48
3.1.1 La micro-spectroscopie infrarouge	48
3.1.2 La micro-spectroscopie Raman	54
3.1.3 La microscopie électronique à balayage	59
3.2 Préparation des échantillons	61
3.3 Analyse des données de micro-spectroscopie IR et Raman.	63

3.3.1	Analyse de la matière organique aliphatique en IR	63
3.3.2	Analyse de la matière organique aromatique en Raman	64
3.3.3	Etude quantitative de la matière silicatée en IR	66
4	Etude des IDPs en micro-spectroscopie IR, Raman et MEB/EDX	70
4.1	Description des échantillons analysés	71
4.2	Composition élémentaire des IDPs	73
4.3	Analyse de la composante silicatée	78
4.4	Analyse de la composante organique	81
4.4.1	Micro-spectroscopie IR	81
4.4.2	Micro-spectroscopie Raman	83
4.5	Relation entre matière organique aliphatique et matière silicatée dans les IDPs .	85
4.6	Etude expérimentale de la formation de matière organique sur des surfaces silicatées	87
4.6.1	Photochimie UV des glaces	87
4.6.2	Réactions de type Fischer-Tropsch sur des surfaces silicatées	89
4.7	Conclusion	91
5	Etude de la météorite Paris	94
5.1	Description de la météorite Paris	94
5.2	Préparation des échantillons	96
5.3	Analyse de la composante minérale	97
5.3.1	Lithologie indéterminée	97
5.3.2	Lithologie "altérée"	101
5.3.3	Lithologie "moins altérée"	103
5.4	Analyse de la composante organique	106
5.4.1	Lithologie indéterminée	106
5.4.2	Lithologie "altérée"	107
5.4.3	Lithologie "moins altérée"	108
5.5	Conclusion	113
6	Etude de deux grains cométaires de la mission Stardust	116
6.1	Description des échantillons	116
6.2	Micro-spectroscopie infrarouge	118
6.2.1	Matière minérale	118
6.2.2	Matière organique	122
6.3	Confrontation de nos résultats IR avec les données FESEM et Raman	123
6.3.1	Résultats du FESEM	123
6.3.2	Résultats de la micro-spectroscopie Raman	124
6.4	Conclusion	126
II SIMULATION EN LABORATOIRE DE PROCESSUS NEBULAIRES : L'EXPERIENCE PRONEXT		128
7	Mise en place de l'expérience PRONEXT	130
7.1	Présentation de l'expérience PRONEXT	130
7.1.1	Objectif scientifique de l'expérience PRONEXT	130
7.1.2	Dispositif expérimental	131
7.2	La question de l'origine de l'eau sur les surfaces planétaires	133

7.3	Résultats préliminaires de l'étude expérimentale des interactions silicate/vapeur d'eau	134
7.3.1	Protocole expérimental	134
7.3.2	Traitement des données	135
7.3.3	Exposition d'un film de silicate à la vapeur d'eau à P=20mbar	137
7.3.4	Exposition d'un film de silicate à la vapeur d'eau à P=10mbar	142
7.3.5	Discussion	144
7.3.6	Conclusion	146
	Conclusions et perspectives	148
	A Spectres IR de silicates	152
	Liste des publications	159
	Bibliographie	164

Introduction

Le Système solaire actuel est constitué de quatre planètes telluriques, Mercure, Venus, la Terre et Mars, situées entre ~ 0.5 Unités Astronomiques (UA) et ~ 1.5 UA et quatre planètes géantes gazeuses, Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune, situées entre ~ 5 UA et $30 \sim$ UA. Un certain nombre de corps rocheux bien plus petits que les planètes, appelés astéroïdes, gravitent entre Mars et Jupiter (entre ~ 2 UA et ~ 4 UA), ils constituent un réservoir appelé ceinture principale d'astéroïdes. Un autre réservoir de petits corps, cette fois-ci de corps glacés, est situé au-delà de Neptune (à des distances >30 UA) et forme ce qu'on appelle la ceinture de Kuiper. Un deuxième réservoir de corps glacés dont sont originaires de nombreuses comètes, entoure l'ensemble du Système solaire, connu sous le nom de nuage d'Oort, il serait situé au-delà de $50\,000$ UA du Soleil. La Figure 1 ci-dessous résume de façon schématique le Système solaire actuel.

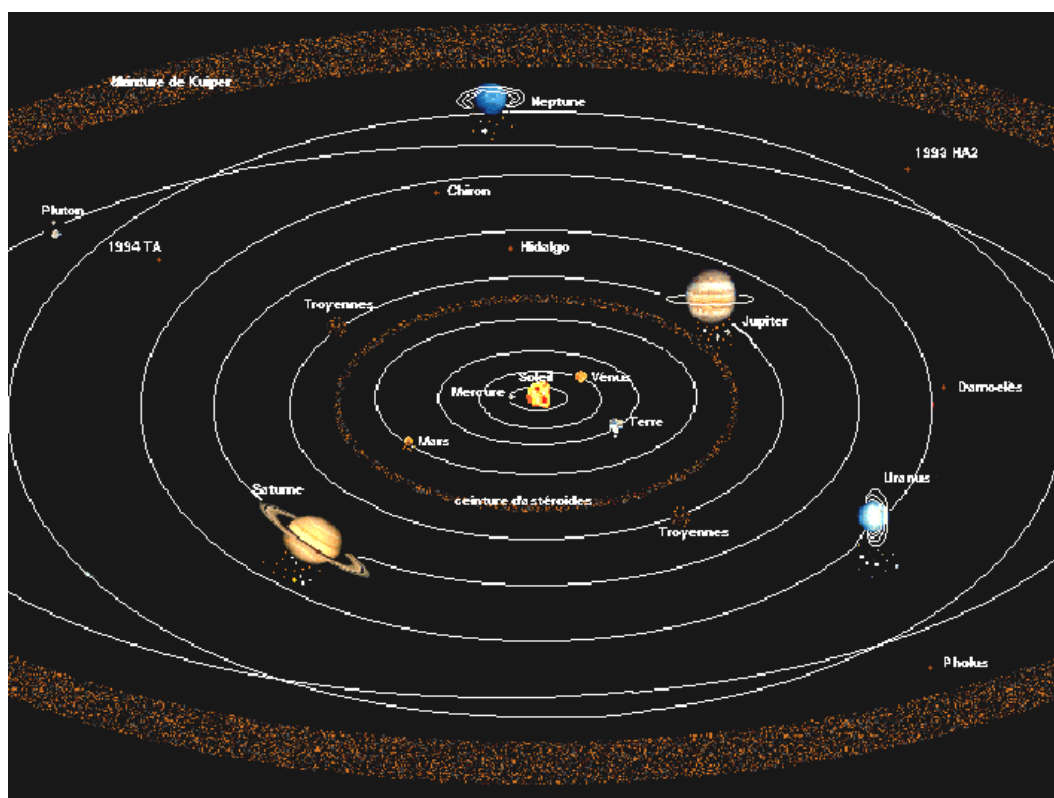


FIGURE 1 – Vue d'artiste du Système solaire actuel montrant le Soleil, les 8 planètes et leurs principaux satellites, ainsi que la ceinture principale d'astéroïdes et la ceinture de Kuiper. Le nuage d'Oort non montré ici est une sorte de coquille entourant tout le Système solaire.

Sur cette figure, on peut voir que les planètes orbitent toutes dans un même plan, que l'on appelle plan de l'écliptique. Au XVIIIème siècle, cette observation a poussé Kant et Laplace à imaginer un scénario de formation du Système solaire, appelé "hypothèse de la nébuleuse solaire", dans lequel les planètes se sont formées par la condensation et l'accrétion de matériaux dans un disque de gaz en rotation autour du Soleil. Bien que leur modèle soit très simple, aujourd'hui encore l'idée que les planètes du Système solaire se soient formées dans un disque de poussières en rotation autour de la jeune étoile est admise.

Les planètes se seraient donc formées par l'accrétion progressive de poussières formant des fragments rocheux centimétriques. La nature de ces fragments dépend des conditions de pression et température du disque : à des distances faibles de l'étoile (régions internes du disque <5 UA), les éléments les plus réfractaires se condensent, à des distances plus élevées (régions externes du disque à des distances >5 UA), au delà de ce qu'on appelle la ligne des glaces, les éléments volatiles se condensent.

Pendant l'accrétion, les fragments centimétriques coagulent leur permettant de grossir jusqu'à obtenir des planétoïdes qui sont des corps pouvant atteindre quelques centièmes de masse terrestre. Les nombreuses collisions entre ces planétoïdes entraînant soit leur fragmentation, soit leur croissance, permettent de former des planètes de la taille de celles que nous observons aujourd'hui dans le Système solaire.

Certains planétoïdes ont échappé à cette dernière étape et n'ont pas continué à accréter de la matière, ce sont eux qui forment la population de petits corps, constitués des astéroïdes et des comètes. Ces derniers sont les vestiges de la formation du Système solaire et représentent donc des témoins précieux de ses débuts.

Les observations de comètes dans le domaine infrarouge (IR) (Crovisier et al. 1997) et l'analyse depuis 2006 de grains cométaires récoltés dans l'espace montrent que les comètes, principalement composées de glaces et donc supposées s'être formées dans les zones les plus froides de notre Système solaire dans le modèle décrit très brièvement ci-dessus, contiennent des composants réfractaires. Cela a donc nécessité de nouveaux modèles pour expliquer ces échanges de matériaux entre les zones les plus chaudes et les zones les plus froides du Système solaire, tels que les mouvements convectifs à grand échelle (Bockelée-Morvan et al. 2002).

En 2005, une équipe de l'Observatoire de la Côte d'Azur (OCA) publie une série de papiers décrivant un nouveau modèle de formation planétaire, appelé "modèle de Nice", dans lequel ils mettent en évidence des migrations importantes des planètes géantes au cours de l'histoire du Système solaire, entraînant une redistribution importante de la matière (Gomes et al. 2005; Tsiganis et al. 2005; Morbidelli et al. 2005). Ce modèle permet d'expliquer la présence de planètes géantes gazeuses à proximité de leur étoiles (<1 UA) telles que détectées dès 1995 par Mayor & Queloz.

Pour affiner les modèles de formation planétaire et comprendre la dynamique de la poussière dans les disques d'accrétion, il est indispensable d'étudier la poussière autour des étoiles jeunes appelées "T Tauri" du nom d'une des premières étoiles de ce type à être observée. La présence de poussière autour de ce type d'étoiles a été mise en évidence dès les années 60 par l'observation de la distribution spectrale d'énergie de ces étoiles (Mendoza V. 1966, 1968) et dont un exemple typique est donné dans la Figure 2.

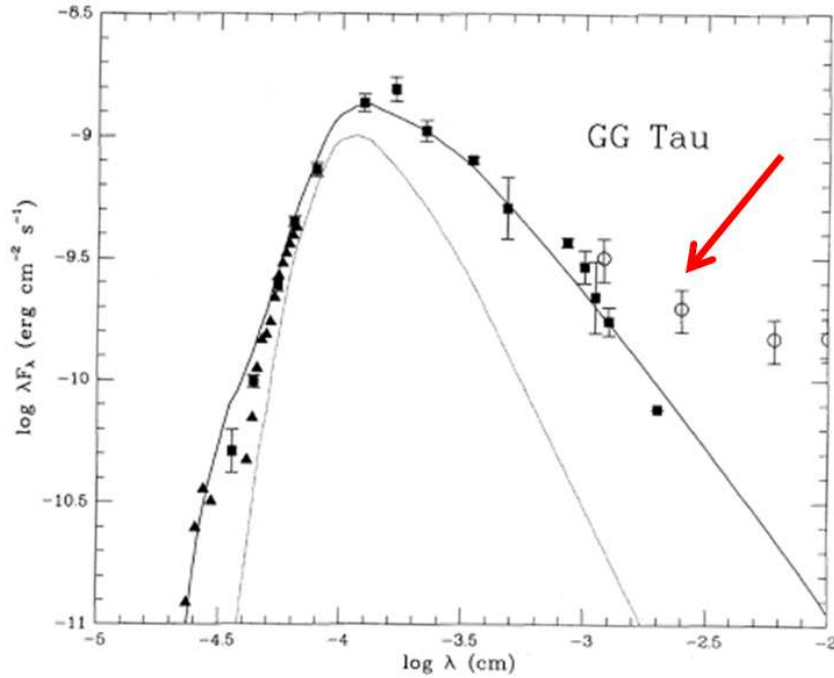


FIGURE 2 – *Distribution spectrale d'énergie d'une étoile de type T Tauri (ici l'étoile GG Tau) représentée par des triangles, des carrés et des ronds. La courbe en trait fin représente le flux provenant de la photosphère et de la chromosphère de l'étoile. La courbe en trait épais est un modèle ajustant au mieux les données. Figure extraite de Bertout et al. (1988).*

Cette figure représente en échelle log-log le flux de l'étoile GG Tau mesuré en fonction de la longueur d'onde, les triangles correspondent aux données obtenues en UV, les carrés aux données en visible et les ronds aux données en IR. On voit que le flux provenant de l'étoile présente un excès d'émission en IR (mis en évidence dans la figure par la flèche rouge) par rapport à l'émission attendue de la photosphère de l'étoile observée (trait fin sur la figure). Le meilleur modèle expliquant cet excès d'émission IR est la présence d'un disque de poussières autour de ces étoiles. Ce disque, qui absorbe la lumière provenant de l'étoile, chauffe et émet de la lumière en IR.

Les observations des étoiles de type T-Tauri suggéreraient donc l'existence de disques de poussières autour des étoiles jeunes.

L'hypothèse de la présence d'un disque de poussière autour des étoiles T-Tauri a été corroborée en 1984 par l'obtention de la première image en lumière visible d'un disque protoplanétaire, représentée en Figure 3 (Smith & Terrile 1984).

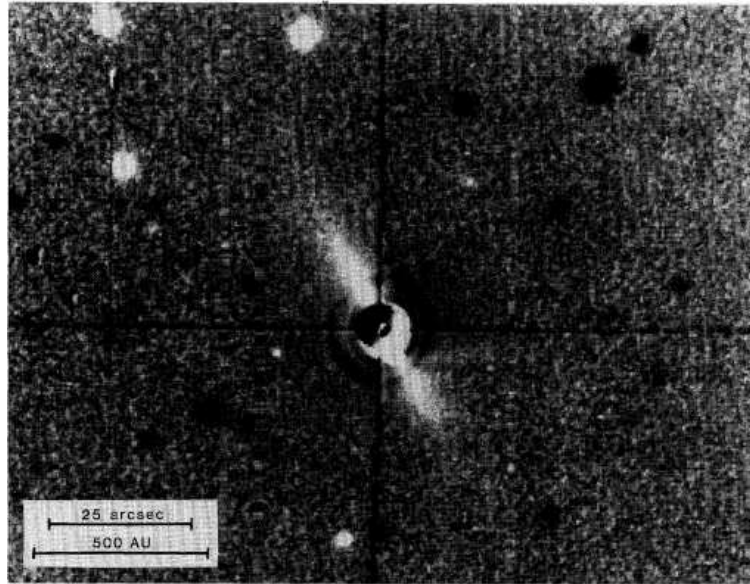


FIGURE 3 – Première image visible du disque entourant l'étoile β Pictoris. Cette image, extraite de Smith & Terrile (1984), a été obtenue en divisant l'image de l'étoile β Pictoris par celle de l'étoile α Pictoris pour s'affranchir de la lumière diffusée par cette dernière. L'étoile β Pictoris est elle-même placée derrière un masque pour l'obscurcir. On peut alors voir le disque de poussière de profil.

Le disque de poussière que l'on peut voir dans cette figure entoure l'étoile β Pictoris. Le disque qui s'étend sur 400 UA autour de l'étoile est observé de profil.

En général, la poussière entourant une étoile est appelée poussière circumstellaire. Son observation en IR autour de plusieurs étoiles permet à Rucinski (1985) d'établir le fait que cette poussière se trouve sous la forme de disques autour de nombreuses étoiles de type T Tauri.

L'espace entre les étoiles, appelé milieu interstellaire (MIS), est lui même constitué de poussière. Sa présence fut très tôt mise en évidence par William Herschel qui, au XVIII^{ème} siècle, produit un catalogue de nébuleuses sombres. Plus tard, au XIX^{ème} siècle, des comptages d'étoiles montrent que la densité d'étoiles diminue en s'éloignant du Soleil. Cela fut interprété comme le fait que la lumière provenant des étoiles est absorbée lors de son passage à travers le MIS, cette absorption est donc plus importante si les étoiles sont très éloignées. Au XX^{ème} siècle, Trumpler (1930a,b) observe la lumière provenant d'amas d'étoiles et confirme, par des mesures photométriques, l'existence d'absorption de la lumière par le MIS. Ce phénomène, connu sous le nom d'extinction, est du à la présence de poussières qui, en absorbant la lumière visible des étoiles, est chauffée et réémet de la lumière dans le domaine IR. Des mesures IR permettent donc de "voir" cette poussière et ainsi de déterminer sa distribution dans le MIS ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques. Ces études sont rendues possibles grâce aux télescopes spatiaux développés à cet effet.

Ainsi, le satellite spatial IRAS (InfraRed Astronomical Satellite), lancé le 25 Janvier 1983, fut le premier satellite IR à réaliser un "survey" complet du ciel. Observant à des longueurs d'onde de 12, 25, 60 et 100 μm , il permit de dresser un catalogue de 350.000 sources IR durant sa mission qui prit fin le 21 Novembre 1983.

En 1995, le satellite ISO (Infrared Space Observatory) prit la suite du travail d'IRAS. Sa large gamme spectrale (2.5 à 200 μm) ainsi qu'une meilleure sensibilité spectrale comparée à celle d'IRAS, permirent de détecter des sources enfouies très faibles. Une des grandes découvertes

d'ISO fut la présence de silicates cristallins autour de certaines étoiles jeunes.

Enfin, le satellite SST (Spitzer Space Telescope), lancé le 25 Août 2003, observant dans une gamme spectrale s'étendant de 5 à 160 μm , présente une sensibilité 10 à 100 fois supérieure à ces prédécesseurs. Le SST a permis notamment d'étudier les caractéristiques de différentes régions spatiales de disques de poussière.

Dans les environnements les plus denses du MIS, l'effondrement gravitationnel des nuages interstellaires est à l'origine de la formation de nouvelles étoiles autour desquelles gravitent du gaz et de la poussière. C'est donc à partir de cette poussière originellement présente dans le MIS que les disques d'accrétion circumstellaires se forment.

La poussière circumstellaire a aujourd'hui disparu de notre Système solaire, mais une multitude d'astéroïdes et de comètes peut être étudiée (aussi bien par l'observation que par l'étude en laboratoire de matériaux issus de ces corps) et peut alors donner de précieuses indications sur l'évolution du Système solaire.

Certains vestiges du Système solaire ont pu préserver des matériaux extrêmement primitifs comme le montre la détection de nombreuses inclusions de taille micrométrique voir nanométrique, appelées grains "pré-solaires", dont les caractéristiques sont semblables à celles des grains interstellaires (Hoppe 2001; Mostefaoui & Hoppe 2004; Zinner & Jadhav 2013, ...). Ces découvertes n'ont pu être effectuées que grâce à l'analyse d'échantillons issus d'astéroïdes et de comètes avec des techniques de laboratoire permettant d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre du nm.

La collecte et l'analyse d'échantillons issus de corps primitifs du Système solaire est donc d'un intérêt crucial pour, d'une part, l'étude des phases pré-solaires, et d'autre part, pour étudier et comprendre l'évolution physico-chimique et dynamique de la matière dans le disque protoplanétaire ayant donné naissance au Système solaire.

Les premiers échantillons provenant des corps primitifs du Système solaire qui ont pu être analysés en laboratoire sont les météorites. Ces objets, considérés il y a quelques siècles comme des objets sacrés parce que venant des cieux, ont longtemps été mystérieux pour l'Homme. Ce n'est que vers la fin du XVIII^{ème} siècle que l'on considère enfin que les météorites ne se forment pas dans l'atmosphère mais sont bel et bien des objets originaires de l'espace et que l'on commence à en étudier les caractéristiques chimiques.

Les premières tentatives de collectes d'autres types d'échantillons extraterrestres, sur Terre ou alors dans l'espace, n'ont eu lieu que dans la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Tout d'abord dès la fin des années 60, les missions américaines Apollo vers la Lune et les missions soviétiques Luna, ont permis d'apporter des roches du sol lunaire pour les analyser en laboratoire.

La décennie suivante a vu le développement de campagnes de collecte de poussière cosmique micrométriques dans la stratosphère (Brownlee 1978, 1985) depuis 1981 (on appelle ces échantillons les IDPs, "*Interplanetary Dust Particles*") ou sur Terre dans les glaces Antarctiques (Maurette et al. 1987) depuis 1984 ("*Antarctic MicroMeteorites*", ou AMMs).

Entre 1985 et 1999, la collecte de poussière cosmique s'est effectuée directement depuis l'espace. Une de ces missions, dans laquelle l'Institut d'Astrophysique Spatiale s'est beaucoup investi, est l'expérience COMET (Collecte en Orbite de Matière ExtraTerrestre) disposée dans un premier temps à bord de la station spatiale soviétique Saliout7 à ~ 350 km d'altitude puis à l'extérieur de la station spatiale MIR.

Enfin, ces dernières années, le développement important des missions spatiales permet d'une part de collecter des fragments astéroïdaux et cométaires directement sur leur corps parent. La première mission de ce genre, lancée en 1999 par la NASA et appelée Stardust, a collecté des grains dans la queue de la comète 81P/Wild 2 qu'elle a ramené sur Terre en Janvier 2006. Plus

récemment, la mission japonaise Hayabusa, lancée en 2003, a eu pour objectif de collecter des grains à la surface de l'astéroïde Itokawa. Les grains ainsi collectés ont été rapportés sur Terre en 2010. D'autre part, les missions spatiales permettent l'analyse *in situ* des objets primitifs du Système solaire, comme la mission Rosetta lancée en Mars 2004 actuellement en route pour la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko qu'elle atteindra en 2014 et sur laquelle l'atterrisseur Philae, comportant plusieurs expériences embarquées, sera posé pour des analyses *in situ* du noyau cométaire.

De manière complémentaire aux observations astronomiques et à l'étude en laboratoire de matériaux extraterrestres, comprendre les mécanismes mis en jeu dans le MIS et dans les disques protoplanétaires nécessite de les reproduire en laboratoire. Les expériences de laboratoire visant à simuler des processus ayant lieu dans les différents environnements astrophysiques ont pour objectif d'améliorer la compréhension des données issues aussi bien d'observations astronomiques, par exemple par l'identification de raies caractéristiques de certaines espèces chimiques dans les spectres IR, que d'analyses en laboratoire de matière extraterrestre naturelle.

Cette thèse effectuée à l'Institut d'Astrophysique Spatiale d'Orsay est consacrée, dans une première partie, à l'étude de grains extraterrestres provenant des corps primitifs du Système solaire : des fragments d'une météorite, des IDPs ainsi que deux grains de la mission de la NASA Stardust.

Après avoir décrit le cycle de la poussière cosmique, depuis sa formation jusqu'à son incorporation dans les objets du Système solaire, dans un premier chapitre, je présenterai dans un deuxième chapitre les trois types d'échantillons extraterrestres étudiés au cours de ma thèse.

Le troisième chapitre est consacré à la description des différentes techniques d'analyses utilisées (microspectroscopies IR et Raman et microscopie électronique à balayage) ainsi qu'au traitement des données issues de ces techniques analytiques en présentant en particulier la procédure numérique que j'ai développée pour l'analyse de la matière minérale des échantillons extraterrestres. Les trois chapitres suivants présentent les résultats obtenus. Les IDPs font l'objet du chapitre 4, l'analyse de grains issus de la chondrite carbonée Paris est décrite dans le chapitre 5 et les résultats obtenus sur deux grains de la mission Stardust sont présentés dans le chapitre 6.

La seconde partie de mon manuscrit est consacrée à la description d'une nouvelle expérience mise en place au cours de cette thèse. Cette expérience baptisée PRONEXT a pour but de simuler en laboratoire des processus nébulaires de type interaction gaz/surface.

Cette partie comporte deux chapitres. Le premier est dédié à la description du dispositif expérimental et dans le deuxième je présenterai et discuterai les résultats préliminaires obtenus.

Mon manuscrit se termine par des conclusions et des perspectives.

Première partie

**ETUDE EN LABORATOIRE DE
MATIERE EXTRATERRESTRE**

Chapitre 1

Le cycle de la poussière cosmique

Sommaire

1.1	Formation et évolution de la poussière cosmique : le cycle de la poussière	21
1.2	La poussière dans le Milieu Interstellaire	23
1.2.1	La matière silicatée	23
1.2.2	La matière organique	24
1.3	La formation et l'évolution du Système solaire	26
1.4	Les témoins du Système solaire primitif : astéroïdes et comètes . .	29
1.4.1	Les astéroïdes	30
1.4.2	Les comètes	31
1.4.3	Vers un continuum astéroïdes-comètes	33

1.1 Formation et évolution de la poussière cosmique : le cycle de la poussière

La poussière, que l'on observe dans le Milieu Interstellaire (MIS), se forme dans les enveloppes des étoiles de la branche asymptotique des géantes du diagramme Hertzsprung-Russell, autrement appelées étoiles AGB (*Asymptotic Giant Branch*). Ces étoiles, de 1 à 7 masses solaires (M_{\odot}), sont des étoiles évoluées formées d'un cœur contenant l'essentiel de la masse et riche en carbone (C), en oxygène (O) ainsi qu'en éléments plus lourds sous forme de traces. Ce cœur est entouré d'une enveloppe ténue formée d'une couche inactive riche en Helium (He) et d'une couche active riche en Hydrogène (H). Lorsque la pression est suffisante dans la couche riche en He, celui-ci se met à brûler, l'enveloppe riche en H s'étend, devient inactive, et les différentes couches se mélangent, du carbone est alors transféré du cœur vers l'enveloppe, le rapport C/O augmente alors dans cette dernière. Après plusieurs épisodes comme celui-ci, on passe d'une étoile riche en O à une étoile riche en C (Waters 2004).

Dans cette enveloppe se forme la molécule stable CO. Le carbone et l'oxygène restants se condensent alors sous forme d'autres composants dont la nature dépend du rapport C/O dans l'enveloppe.

Dans les enveloppes riches en O ($C/O < 1$) se forment des oxydes de fer (Fe) et de Magnésium (Mg) (Posch et al. 2002; Cami 2002), des oxyde de Mg et d'Aluminium (Al) tel que du spinelle (Fabian et al. 2001), des silicates riches en Mg tels que des olivines et des pyroxènes (Waters et al. 1996; Sylvester et al. 1999; Molster et al. 2002), des silicates riches en Calcium (Ca) (Koike et al. 2000; Chihara et al. 2003), des carbonates (Kemper et al. 2002) ainsi que de la glace d'eau

(Sylvester et al. 1999).

En revanche, dans les enveloppes riches en C ($C/O > 1$) se forment entre autres des sulfures de Mg et de Fe (Hony et al. 2002a,b; Keller et al. 2002) et du carbone amorphe hydrogéné (Kwok et al. 1999, 2001).

A la mort de l'étoile, la poussière ainsi formée est éjectée dans le MIS. Elle y subit de nombreux processus entraînant des modifications voire sa destruction à la suite de différentes interactions avec des photons de hautes énergies, des rayons cosmiques de basses énergies, des atomes ou des ions voire même avec d'autres grains de poussières.

Dans les environnements chauds ($T \geq 10^6$ K), le temps de vie typique d'un grain de 10 nm est de l'ordre de 1 000 ans, pour un grain plus grand, typiquement de 100 nm, le temps de vie est de l'ordre de 10 000 ans (Jones 2004). Dans ce type d'environnement, les grains subissent une pulvérisation thermique, entraînant leur érosion progressive.

Dans des environnements où les grains subissent de fortes irradiations, par exemple près de sursauts gamma, les grains sont chauffés à de très hautes températures et s'évaporent (Guha-thakurta & Draine 1989).

Dans des environnements de type supernova, où des ondes de choc ont lieu, les grains sont érodés lors de leur interaction avec le gaz et fragmentés lors de collisions avec d'autres grains (Jones 2004).

La poussière qui aura survécu à toutes ces destructions dans le MIS participera ensuite à la formation d'une nouvelle étoile, elle subira alors de nouvelles transformations et sera à nouveau réinjectée dans le MIS à la mort de l'étoile.

Ainsi, la poussière cosmique subit un cycle de vie résumé en Figure 1.1. Sa survie lorsque celle-ci se retrouve dans un système planétaire, comme illustré sur la Figure 1.1, est possible comme le montre la présence de nombreux grains présolaires (tels que du SiC (Zinner et al. 1989), du graphite (Zinner & Jadhav 2013) ou encore des silicates présolaires (Mostefaoui & Hoppe 2004)) dans des objets peu évolués de types chondrites carbonées ou poussière stratosphériques d'origine cosmique (voir plus en détails le chapitre 2).

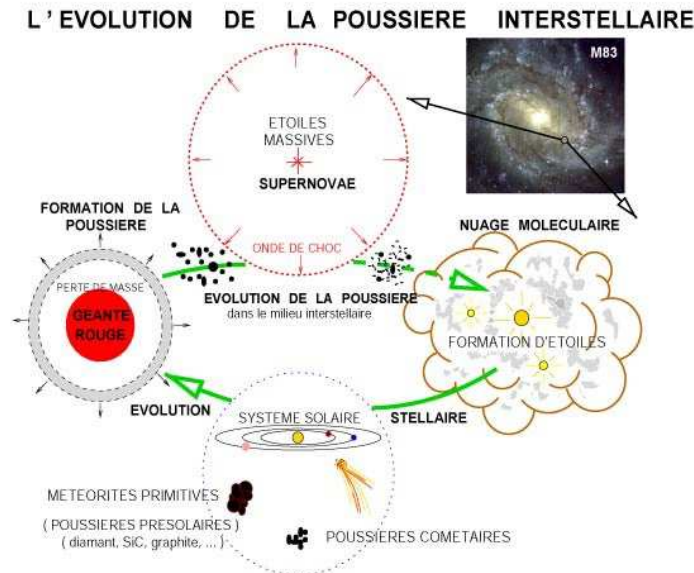


FIGURE 1.1 – Cycle de la poussière cosmique. D'après Jones (2004).

1.2 La poussière dans le Milieu Interstellaire

1.2.1 La matière silicatée

Les silicates sont des matériaux contenant du Silicium (Si) et de l'Oxygène, dont le squelette est composé de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ ainsi que d'atomes tels que Mg, Fe, Ca, Al, ... Les matériaux silicatés les plus abondants dans le MIS ont des compositions proches de celles des olivines (de formule générale $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_4$), et de celles des pyroxènes (de formule générale $(\text{Fe,Mg,Ca})\text{SiO}_3$). Les silicates présents dans les enveloppes autour des étoiles sont formés via la condensation du gaz présent en quelques semaines ou quelques mois (Petaev & Wood 2005). Il se forme tout d'abord des graines de nucléation à partir desquelles les silicates vont pouvoir se condenser. Ces graines se forment lorsqu'un gaz arrive à sursaturation et que la température du gaz permet la condensation du composé sursaturé, typiquement entre 600 K et 800 K. La nature de ces graines dépend donc de la nature du gaz. Dans les environnements riches en oxygène, le gaz étant très riche en SiO, il est très probable que ce composé serve de graine de nucléation aux silicates (Nuth & Donn 1982; Gail & Sedlmayr 1986; Gail et al. 2013). Cependant, des oxydes peuvent aussi se former et jouer le rôle de graine de nucléation (Koehler et al. 1997).

Une fois ces graines créées, elles réagissent avec le gaz ambiant, entraînant la croissance de nouveaux composés dont la nature dépend de la composition et de la température du gaz. À des températures supérieures à 1500 K, des silicates riches en éléments réfractaires (Ca, Al, Ti...) tels que la mélilite¹ se condensent (Ebel & Grossman 2000; Lodders 2003). Autour de 1400 K commencent à se former des feldspaths puis les silicates riches en Mg et en Fe : l'olivine et le pyroxène (Lodders 2003). Dans les environnements froids, de la silice est aussi condensée (Gail 2010).

La structure (amorphe vs. cristalline) des poussières ainsi formées dépend de la température à laquelle elles se sont condensées, les silicates formés dans un environnement de température supérieure à 900 K sont cristallins, un défaut dans la structure étant rapidement recristallisé. En revanche, dans un environnement plus froid, la poussière peut être amorphe si le processus initial de croissance du grain entraîne l'obtention d'un matériau désordonné, ce matériau n'étant que très peu chauffé (Gail 2010).

Les spectres infrarouges (IR) des nuages moléculaires ainsi que du MIS diffus, dont des exemples sont donnés en Figure 1.2, montrent la présence d'une large et profonde bande autour de 10 μm associée à la présence de silicates. De nombreuses études ont été consacrées à déterminer les caractéristiques de ces silicates. La largeur de la bande ainsi que l'absence de structures indiquent que ces silicates sont principalement amorphes. Dans le milieu interstellaire diffus, le taux de cristallinité est estimé à moins de 2% (Kemper et al. 2005; Min et al. 2007; Hanner & Zolensky 2010), les grains sont de taille inférieure à 0.1 μm et présentent principalement des compositions d'olivine (autour de 85%) et de pyroxène (environ 15%) (Kemper et al. 2004). Le rapport $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ varie selon les auteurs entre 0.5 (Kemper et al. 2004) et 0.9 (Min et al. 2007; Molster et al. 2010); les silicates interstellaires de composition de pyroxène contiendraient plus de magnésium que de Fe (entre 50 et 60%) alors que ceux dont la composition est similaire à celle de l'olivine seraient un peu plus riches en Fe (Kemper et al. 2004).

1. On trouvera dans l'Annexe A une description des silicates communément observés dans les environnements et les échantillons extraterrestres

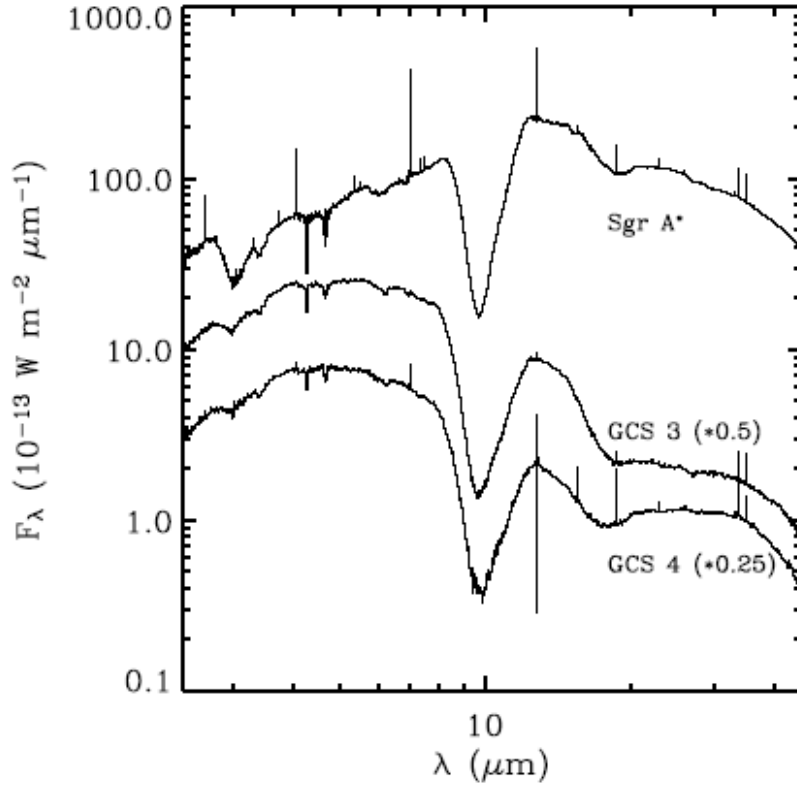


FIGURE 1.2 – Spectres IR de trois sources (*SgrA**, *GCS3* et *GCS4*) autour de $10\ \mu\text{m}$ en direction du centre galactique obtenus par l'instrument SWS (Short Wavelength Spectrometer) sur ISO, d'après Kemper et al. (2004).

1.2.2 La matière organique

Différents mécanismes ont été proposés pour décrire la formation de matériaux organiques dans les environnements astrophysiques parmi lesquels l'irradiation de glaces par des rayonnements UltraViolet (UV). A basses températures ($T \sim 10\ \text{K}$), certaines molécules telles que CO , CO_2 , CH_4 , NH_3 , CH_3OH ou HCOOH se condensent sous forme de glace.

Dans le MIS diffus, ces glaces peuvent subir des irradiations UV provenant des étoiles jeunes, la simulation de ce processus en laboratoire révèle qu'il permet de transformer les molécules initiales en composés plus complexes tels que du formaldéhyde (CH_2O) (Schutte et al. 1996), des acides aminés (Muñoz Caro et al. 2002; Nuevo et al. 2007), du formamide (CH_3NO) ou encore de l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) (Raunier et al. 2004). Les matériaux ainsi obtenus, appelés résidus organiques, présentent un spectre IR semblable à celui des composés carbonés observés dans le MIS diffus (Greenberg et al. 1995; Dartois et al. 2004b) Il paraît alors très probable que ce mécanisme d'irradiation joue un rôle important dans la formation des organiques présents dans le MIS.

Un autre mécanisme possible de formation de composés organiques est la condensation directe de molécules organiques simples sur les surfaces des poussières silicatées. Les molécules ainsi adsorbées peuvent se dissocier et réagir entre elles à la surface du grain via un mécanisme de type Fischer-Tropsch (Kress & Tielens 2001; Nuth et al. 2008). Ce procédé, développé en 1925 et utilisé pour la synthèse du pétrole, consiste en la catalyse de CO et d'hydrogène pour former des hydrocarbures. Des simulations en laboratoire de ce processus impliquant l'exposition de

silicates riches en Fe à un mélange de gaz contenant du CO, du H₂ et du N₂ a mis en évidence la formation d'un manteau organique recouvrant les surfaces silicatées (Nuth et al. 2008).

Dans les nuages denses, dans lesquels les températures se situent entre 10 K et 30 K et dans lesquels les rayonnements UV pénètrent difficilement, les molécules détectées sont des molécules simples : CO, N₂, O₂, C₂H₂, C₂H₄, HCN, CO₂, CH₃OH, HCOOH (Tielens & Hagen 1982; Schutte et al. 1999).

Dans les coeurs chauds, milieux plus denses dans lesquels les températures sont plus élevées, on trouve des molécules plus larges telles que du HC₁₁N (Bell et al. 1999) ou du diéthyl éther ((C₂H₅)₂O) (Kuan et al. 1999).

Dans le MIS diffus, de nombreuses molécules ont été détectées telles que des fullerènes (C₆₀) et des chaînes carbonées courtes (Pendleton et al. 1994; Freivogel et al. 1994; Foing & Ehrenfreund 1997; Tulej et al. 1998), du carbone amorphe, à l'origine de la bosse autour de 2200 Å dans les courbes d'extinction du MIS (Mennella et al. 1998), des composés aromatiques de structures similaires aux kérogènes (Henning & Salama 1998) et des diamants (Guillois et al. 1999).

Les différentes molécules détectées dans le MIS sont résumées dans le Tableau 1.2.2 (Ehrenfreund & Charnley 2000, données compilées par Al Wootten).

Number of Atoms										
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13
H ₂	C ₃	c-C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₂ N?	HC ₃ N	HC ₁₁ N
AlF	C ₃ H	l-C ₃ H	C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO		
AlCl	C ₃ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH?	(CH ₃) ₂ O	NH ₂ CH ₂ COOH?		
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₃ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH			
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	HCOCH ₃	H ₂ C ₆	HC ₂ N			
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	CH ₂ CN	CH ₃ OH	NH ₂ CH ₃		C ₆ H			
CN	HCO	CH ₂ D ⁺ ?	CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O					
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺						
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO						
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO						
CSi	H ₂ O	HNCS	H ₂ CHN	C ₃ N						
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O							
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN							
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃							
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄							
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺							
NaCl	N ₂ H ⁺	NH ₃								
OH	N ₂ O	SiC ₃								
PN	NaCN									
SO	OCS									
SO ⁺	SO ₂									
SiN	c-SiC ₂									
SiO	CO ₂									
SiS	NH ₂									
CS	H ₃ ⁺									
HF										

TABLE 1.1 – *Molécules interstellaires. Tableau extrait de Ehrenfreund & Charnley (2000).*

1.3 La formation et l'évolution du Système solaire

La formation du Système solaire s'est effectuée en plusieurs étapes. Connaître ces étapes nous permet d'avoir des informations sur les matériaux à partir desquels les planètes se sont formées et comment ces matériaux ont évolué à la suite des différents processus (chauffage, irradiations, réactions avec le gaz environnant, ...) qu'ils ont subis.

La première étape est la formation de notre étoile, le Soleil, à partir de l'effondrement d'un nuage de gaz et de poussières, quand des réactions thermonucléaires se mettent en route, l'hydrogène est alors converti en hélium, l'étoile atteint alors un équilibre hydrostatique. Boss (1987) a montré que l'accrétion de l'étoile se fait plus rapidement le long de son axe de rotation, résultant dans la formation d'une protoétoile entourée d'un disque d'accrétion perpendiculaire à cet axe. C'est dans ce disque, d'une masse minimum comprise entre 0.01 et 0.1 M_{\odot} (Weidenschilling 1977; Andrews et al. 2010) que les planètes se sont formées en un temps très rapide, de l'ordre de 10^6 à 10^7 ans, ce qui correspond à la durée de vie typique d'un disque protoplanétaire (Strom et al. 1989; Haisch et al. 2001; Fedele et al. 2010).

Dans les régions les plus internes du disque d'accrétion, à proximité de l'étoile, une partie de la poussière s'évapore sous l'effet de la température élevée. A des températures un peu plus basses, autour de 1400 K, la condensation des éléments réfractaires riches en Ca et Al est favorisée comme illustré en Figure 1.3. Ces condensats, appelées inclusions réfractaires ou Ca-Al-rich Inclusions (CAIs) dans les météorites dites primitives, constituent les premiers solides formés directement dans le disque d'accrétion et servent alors traditionnellement de point de départ aux mesures de datation des objets du Système solaire.

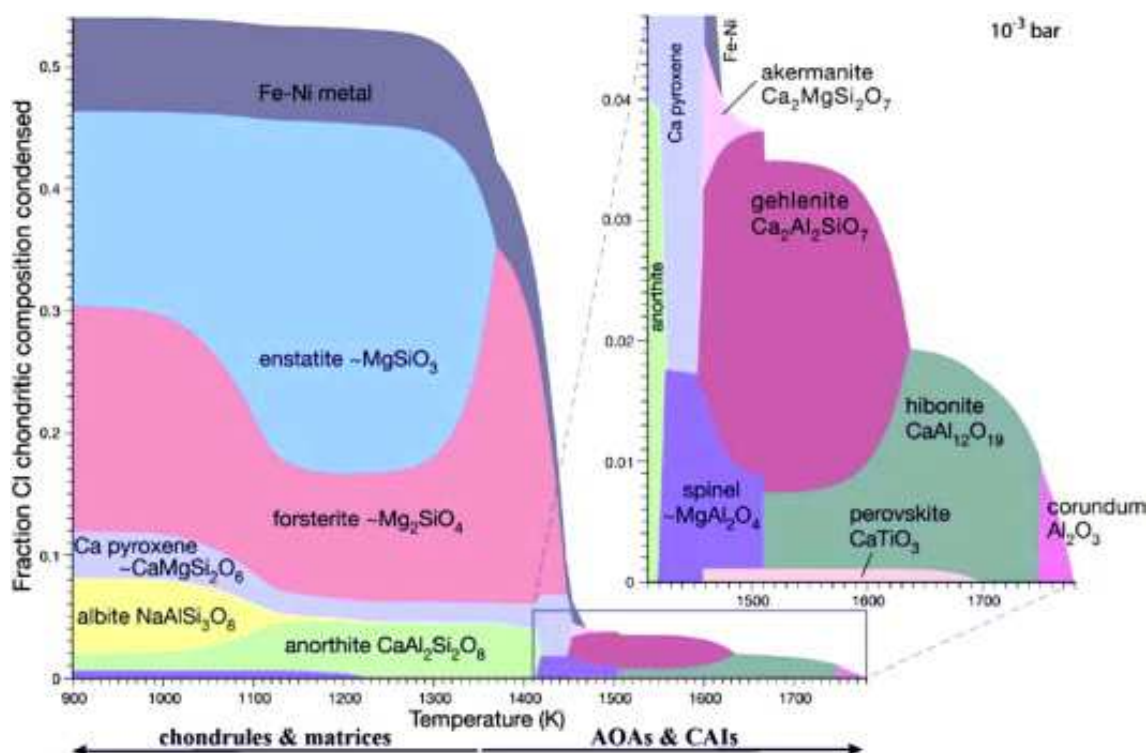


FIGURE 1.3 – Séquence de condensation des minéraux dans les météorites de type chondrite. Figure extraite de Krot et al. (2009).

A des températures plus basses (entre 800 K et 1400 K), les composés formés sont des silicates cristallins riches en Mg tels que des olivines et des pyroxènes. Dans les régions internes du disque se forment alors des planètes silicatées, riches en Fe, Nickel (Ni) et autres éléments lourds, germes des planètes telluriques.

A de plus grandes distances de l'étoile, au-delà de la ligne des glaces (située à ~ 5 UA du Soleil dans le Système solaire actuel), se condensent des matériaux plus volatils tels que de la glace d'eau, du méthane (CH_4), du dioxyde de carbone (CO_2), etc... Les objets se formant alors dans ces régions sont principalement composés de gaz et de glace.

Les matériaux présents dans le disque subissent de nombreux processus entraînant des modifications de compositions et de structures. Je propose en Figure 1.4 une illustration résumant les différents processus subis par les grains dans le disque d'accrétion à partir des modèles de Wooden (2008); Aléon (2008); Krot et al. (2009). Dans le disque interne, à moins d'une UA, la poussière présente dans le disque subit de très fortes irradiations UV provenant de l'étoile jeune, un peu plus loin (à moins de 5 UA), les bords du disques subissent des chocs dus à des collisions avec le vent stellaire pouvant alors entraîner la cristallisation de la matière. En s'éloignant encore, la matière est amorphisée sur les bords du disque par des rayonnements UV provenant de l'étoile en formation mais aussi du MIS (Aléon 2008). L'intérieur du disque est protégé de ces effets car les couches supérieures absorbent le rayonnement UV. Enfin, l'extérieur du disque contient des matériaux amorphes provenant à la fois du milieu interstellaire mais aussi condensés à partir du gaz présent dans le disque, ainsi que des matériaux cristallins et plus réfractaires apportés des régions plus internes du disque par de la turbulence.

La structuration olivine/pyroxène dans le disque protoplanétaire s'explique d'une part par les conditions favorables à la condensation d'olivine dans les zones les plus internes du disque (à moins d'une UA) et de pyroxène dans les zones un peu plus externes (au delà de quelques UA). D'autre part, la présence d'olivine au-delà de 5 UA peut être expliquée par la cristallisation d'un précurseur amorphe de composition d'enstatite, à une température inférieure à la température de transition vitreuse de l'enstatite. En effet, Roskosz et al. (2011) ont montré que le chauffage progressif d'un composé amorphe de type sol-gel de composition d'enstatite entraîne la formation de forstérite sous la température de transition vitreuse puis, lorsque cette température est atteinte, se forme alors de l'enstatite ainsi que de la silice.

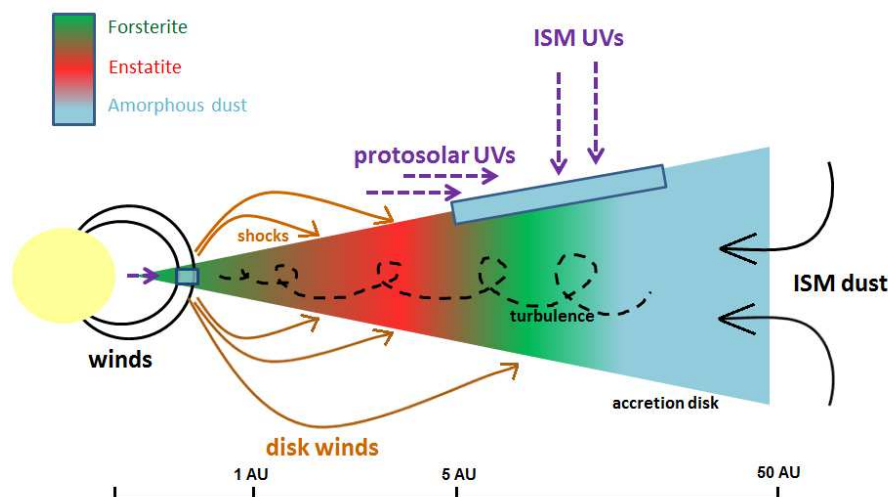


FIGURE 1.4 – Illustration des différents processus ayant lieu dans le disque protoplanétaire à partir des modèles de Wooden (2008); Aléon (2008); Krot et al. (2009).

Notre Système solaire n'est évidemment pas unique, 97% des disques autour des étoiles jeunes de type T Tauri montrent des silicates dans leur spectre IR (Olofsson et al. 2009). Les observations menées par van Boekel et al. (2004), présentées en Figure 1.5, montrent bien que la composition des silicates ainsi que leur structure dans les disques protoplanétaires varie avec la distance à l'étoile. Les régions les plus internes de ces disques (entre 1 et 2 UA) sont composées de grains cristallins (entre 40 et 95% de cristallinité) dont le rapport olivine/pyroxène varie entre 2.0 et 2.3 alors que les régions les plus externes (entre 2 et 20 UA) contiennent plutôt des composés amorphes (cristallinité comprise entre 10 et 40%) ayant une composition de pyroxène (olivine/pyroxène <1).

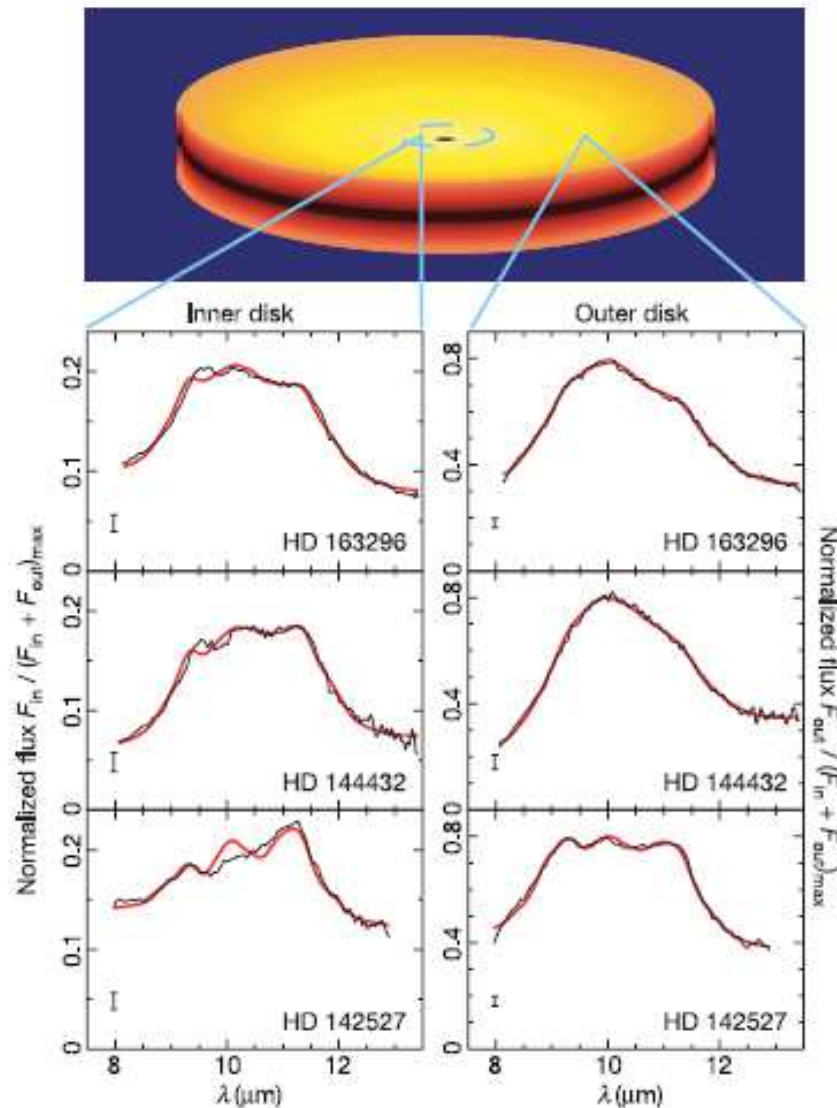


FIGURE 1.5 – Spectres IR obtenus avec l'instrument MIDI du VLT de trois disques circumstellaires extraits de van Boekel et al. (2004). La colonne de gauche représente les spectres des zones internes des disques, la colonne de droite les spectres des zones les plus externes des disques. Les spectres noirs représentent les données, les spectres rouges sont des modèles ajustant le mieux les données.

Cependant, d'autres observations de disques (Bouwman et al. 2008) montrent une composition inversée : du pyroxène autour de 1 UA et de l'olivine entre 5 et 15 UA. Cela implique donc que la nature des silicates dans les disques protoplanétaires doit être influencée par différents processus (réactions avec le gaz, processus thermiques, irradiations, etc...) ainsi que par des échanges de matériaux à grande échelle (Bockelée-Morvan et al. 2002).

Le modèle de disque que j'ai proposé en Figure 1.4 est donc simple, nous verrons par la suite que des mécanismes complexes ont lieu dans les différentes régions du disque, entraînant une redistribution importante de la matière.

Le modèle simple de formation des planètes peut se résumer en quatre grandes étapes.

1. Sédimentation des grains dans le disque : les grains dans le disque d'accrétion se déplacent avec des vitesses très différentes, les plus petits grains sont couplés avec le gaz et se déplacent donc avec des vitesses sub-képlériennes, les plus gros grains en revanche sont découplés du gaz et se déplacent donc avec des vitesses képlériennes. Ces différences de vitesses favorisent les rencontres entre les grains qui grossissent alors par collage, formant des particules de l'ordre du centimètre en quelques milliers d'années (Handbury & Williams 1977; Weidenschilling 1980).
2. Les grains centimétriques atteignent des tailles kilométriques, le processus par lequel les grains grossissent dans cette nouvelle étape est encore mal connu. Un disque de corps métriques étant extrêmement instable, il faut que les corps passent du mètre au kilomètre très rapidement. Cuzzi et al. (2008) ont montré que la présence de turbulences dans le disque pouvait contrer ce phénomène favorisant les rencontres entre les corps. Un deuxième mécanisme proposé par Chavanis (2000) consiste en la présence de tourbillons dans le disque dans lesquels seraient piégées les poussières, elles pourraient donc s'accréter et atteindre des tailles de l'ordre du kilomètre en moins d'un million d'années. Les corps kilométriques créés dans cette seconde étape sont appelés planétésimaux.
3. Les planétésimaux s'assemblent à la suite de collisions pour former des corps plus gros : les planètes. Le mécanisme d'accrétion lors de cette troisième étape est une croissance par "effet boule de neige" (Wetherill & Stewart 1989; Kokubo & Ida 2000; Ormel et al. 2010). Les plus gros planétésimaux, attirant plus de matière, grossissent plus vite que les autres, accrétant toute la matière se trouvant sur leur passage et leur permettant d'atteindre quelques centièmes de masse terrestre à une distance de 1 UA en moins de 100.000 ans.
4. Perturbations gravitationnelles des protoplanètes qui subissent de nombreuses collisions. Elles continuent alors à grossir et former les planètes que nous observons aujourd'hui (Wetherill 1992; Raymond et al. 2005; O'Brien et al. 2006).

1.4 Les témoins du Système solaire primitif : astéroïdes et comètes

Certaines "briques" de la nébuleuse protoplanétaire n'ont pas servi à la fabrication des planètes, il s'agit des astéroïdes et des comètes. Ce sont des petits corps de taille variant d'une dizaine de mètres à un millier de km qui, contrairement aux planètes, ont subi peu d'altération thermique, ils ont donc conservé une composition chimique et minéralogique dite primitive, c'est-à-dire peu ou pas évoluée depuis la formation du Système solaire.

Ces briques représentent alors de précieux témoins des premiers instants du Système solaire.

1.4.1 Les astéroïdes

Les astéroïdes sont des corps rocheux de taille inférieure à 1000 km et de forme souvent irrégulière. On en recense aujourd'hui 580 000, distribués dans l'ensemble du Système solaire, la majorité d'entre eux étant située entre Mars et Jupiter, dans la ceinture principale s'étendant d'environ 2 UA à 5 UA.

Une autre partie des astéroïdes, éjectés de la ceinture principale à la suite de perturbations gravitationnelles, se situe entre le Soleil et Mars, ces astéroïdes, appelés "*Near-Earth Asteroids*", mesurent pour la plupart moins de 50 km de diamètre et sont les astéroïdes classés comme potentiellement dangereux car ils peuvent entrer en collision avec la Terre.

Un troisième groupe d'astéroïdes est situé aux points de Lagrange L4 et L5 de Jupiter, ils constituent la famille des Troyens.

Enfin, un dernier groupe, appelé Centaures, est constitué d'astéroïdes situés entre Jupiter et Neptune.

Les objets qui ont pu accumuler une grande quantité d'éléments radioactifs de courte période (par exemple ^{26}Al et ^{60}Fe) soit de part leur taille importante, soit parce qu'ils se sont formés très tôt (avant que ^{26}Al et ^{60}Fe n'aient décrépu), ont connu une différenciation, c'est-à-dire la migration des éléments les plus lourds (Fe, Ni) au centre du corps, formant ainsi un noyau métallique entouré d'un manteau silicaté. Pour les plus gros d'entre eux, le manteau supérieur a subi une fusion partielle, entraînant la formation d'une croûte. Ces objets, très évolués, ne représentent donc plus le Système solaire primitif. En revanche, les plus petits, non différenciés, ont très peu évolué depuis leur formation, ils sont donc de bons candidats pour l'étude du Système solaire primitif.

Ces différences d'évolution et de lieux de formation sont à l'origine de compositions variées. Les astéroïdes sont regroupés en "classes" basées selon les mesures de leurs caractéristiques spectroscopiques (DeMeo et al. 2009). Les astéroïdes de type S, les plus nombreux (Gaffey et al. 1993; Bus & Binzel 2002), sont des astéroïdes très riches en matière silicatée (olivine et pyroxène (Gaffey et al. 1993)), les astéroïdes de type C, B, F, G et P sont quant à eux des objets très sombres, c'est-à-dire qu'ils présentent un albédo faible. Les astéroïdes de types C et G sont supposés hydratés (Bus & Binzel 2002). Les astéroïdes de type D auraient une composition similaire à celle des comètes (McKinnon 2008). Les astéroïdes de type E sont des objets riches en enstatite (pôle pur du pyroxène). Enfin, les astéroïdes de type M sont supposés métalliques, ils sont probablement issus du noyau d'un objet différencié qui s'est fragmenté.

La distribution des astéroïdes dans la ceinture principale selon leur type spectral en fonction de leur distance au Soleil est montrée en Figure 1.6, on peut voir que les astéroïdes silicatés (types E, S) se trouvent plutôt dans la ceinture principale interne, alors que les astéroïdes supposés contenir plus de volatils (types C, D) se trouvent dans les parties plus externes. Cela pourrait donc permettre de relier un objet étudié en laboratoire avec un certain type de corps parent et/ou avec la région du Système solaire d'où l'objet étudié provient à l'aide de sa composition.

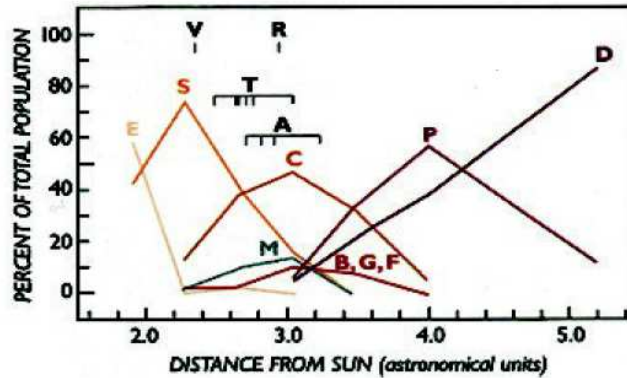


FIGURE 1.6 – Distribution des différents types d'astéroïdes en fonction de leur distance au Soleil, d'après Gradie & Tedesco (1982).

1.4.2 Les comètes

- Il existe deux grands types de comètes classées en fonction de leurs périodes de révolution :
- Les comètes à longue période (>200 ans) se trouvent dans un réservoir de comètes situé à plus de 50.000 UA du Soleil et entourant le Système solaire (voir Figure 1.7. Ce réservoir, appelé nuage d'Oort, fut prédit par Oort (1950) qui étudia la distribution des demi grand-axes des comètes à longue période. Le mécanisme principal d'éjection des comètes du nuage d'Oort est la perturbation gravitationnelle des zones externes du nuage liée aux marées galactiques (Delsemme 1987), les perturbations stellaires, permettant elles aussi l'éjection de comètes du nuage d'Oort, restent négligeables (Fouchard et al. 2011a). Cependant, les perturbations stellaires (Fouchard et al. 2011a,b) ainsi que les perturbations planétaires (Emel'Yanenko et al. 2007; Kaib & Quinn 2009) permettent d'injecter des comètes provenant des zones internes du nuage d'Oort peu impactées par les marées galactiques, voire même des comètes à faible périhélie, vers les zones externes du nuage d'Oort où elles pourront ensuite subir les effets des marées galactiques et être injectées (ou réinjectées) dans le Système solaire interne.
 - Les comètes à courte période (<200 ans) connues sous le nom de KBO (*Kuiper Belt Objects*), proviennent de la ceinture de Kuiper située au-delà de 30 UA du Soleil (voir l'encadré en Figure 1.7. Elles sont elles-mêmes divisées en deux groupes :
 - Les comètes de la famille de Halley (HFC, "*Halley Family Comets*"), situées pour la plupart au-delà de l'orbite de Neptune, dans la ceinture de Kuiper, et ayant des périodes s'étalant de 20 à 200 ans. Ces comètes, dont les orbites sont très inclinées par rapport à l'écliptique, pourraient trouver leur origine dans les parties internes du nuage d'Oort, d'où elles ont pu être éjectées avant de se trouver dans le Système solaire interne (Levison et al. 2001) ou encore, ces comètes pourraient provenir des régions externes du disque diffus (Levison et al. 2004).
 - Les comètes de la famille de Jupiter (JFC, "*Jupiter Family Comets*"). Leurs périodes sont inférieures à 20 ans et elles ont des orbites peu inclinées par rapport à l'écliptique. Ces comètes ont été éjectées du disque diffus (région située à 30 UA, avec des objets ayant une inclinaison plus importante que ceux de la ceinture de Kuiper) lorsque celui-ci subit des perturbations gravitationnelles liées à Neptune. Certaines des comètes de la famille de Jupiter auraient aussi pu être des "astéroïdes" troyens ayant été perturbés (Volk & Malhotra 2008).

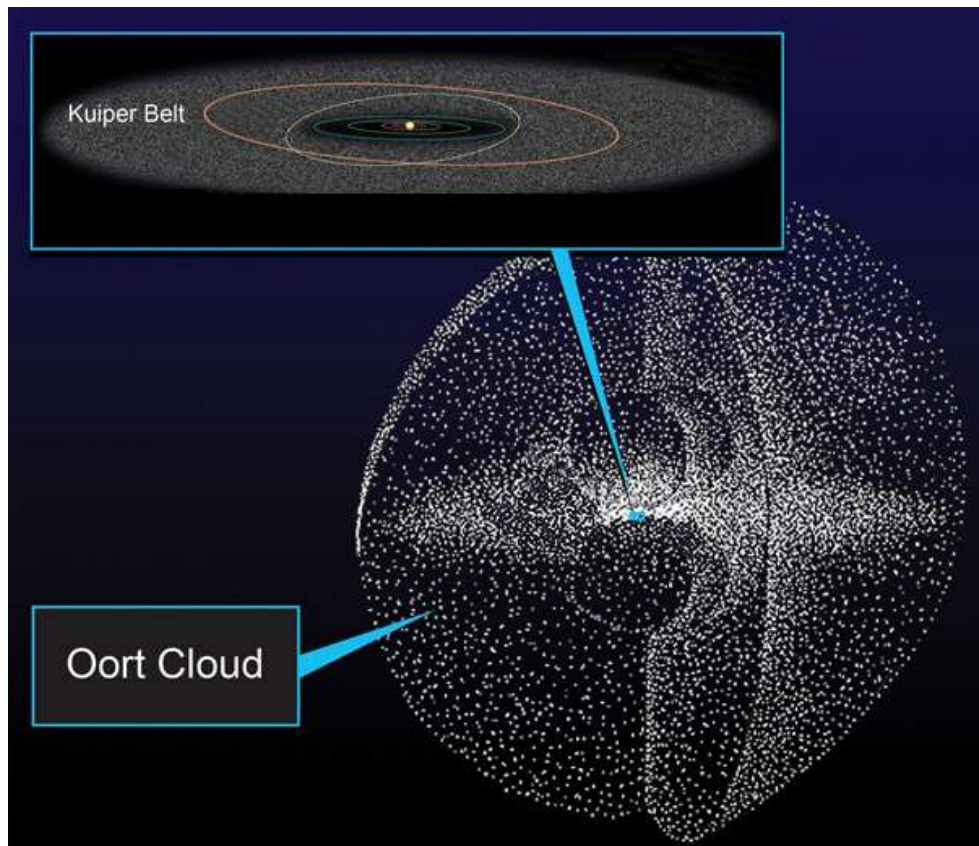


FIGURE 1.7 – *Distribution schématique des comètes dans le Système solaire. Un premier réservoir situé approximativement dans le plan de l'écliptique est la ceinture de Kuiper, située au-delà de l'orbite de Neptune représentée en bleu. L'orbite orange représente une orbite typique d'un objet de la ceinture de Kuiper. Le deuxième réservoir de comètes est le Nuage d'Oort entourant le Système solaire.*

Les comètes ont très peu évolué thermiquement depuis la formation du Système solaire de par le fait qu'elles sont restées dans des régions froides. Elles représentent les objets considérés comme les plus primitifs présents dans le Système solaire actuel qui ont pu conserver de la matière très peu évoluée.

Les survols de la comète P/Halley par les sondes GIOTTO et Vega 1 ont permis la détection de composés riches en C, H, O et N, appelées particules "CHON" (Langevin et al. 1987; Jessberger et al. 1988). Ces "CHON" sont des constituants communs des comètes et se trouvent sous différentes formes telles que H₂NCO, NH₂CHO, HCOOH, HCOOCH₃ (Bockelée-Morvan et al. 2000). Des composés polyaromatiques hydrogénés (appelés PAHs, pour *PolyAromatic Hydrocarbons*) ont aussi été détectés sur des noyaux cométaires (Moreels et al. 1994).

Les spectres IR des comètes montrent que celles-ci contiennent aussi de la matière rocheuse, principalement sous forme de silicates, avec un rapport olivine/pyroxène entre 2 et 3 (Harker et al. 2004), de structures désordonnées (fraction cristalline entre 1.5 et 3.7 (Harker et al. 2004; Wooden et al. 2005)) et riches en Mg (Crovisier et al. 1997), ce qui est cohérent avec la composition observée dans les régions externes des disques protoplanétaires. La présence dans les comètes de composants cristallins résulte probablement d'un transport des matériaux cristallins formés dans le Système solaire interne vers le Système solaire externe (Bockelée-Morvan et al. 2002).

1.4.3 Vers un continuum astéroïdes-comètes

L'observation de systèmes planétaires extrasolaires montre qu'il existe de nombreux systèmes dans lesquels des planètes géantes sont situées très près de leur étoile, révélant des migrations possibles des planètes géantes au cours de leur histoire. Le modèle de Nice, présenté en 2005 dans une série de papiers publiés dans *Nature* par Gomes, Tsiganis, Morbidelli et Levison, explique que dans notre Système solaire, les planètes géantes ne se trouvent actuellement pas là où elles se sont formées mais auraient subi des migrations, d'abord vers l'intérieur du disque, entraînant alors une redistribution de la matière comme illustré en Figure 1.8 (Walsh et al. 2011), puis vers l'extérieur, quelques centaines de millions d'années après la formation du Système solaire (Tsiganis et al. 2005), cette dernière migration étant à l'origine du grand bombardement tardif (Gomes et al. 2005), épisode de l'histoire du Système solaire durant lequel de nombreux planétésimaux du Système solaire externe sont diffusés par les planètes géantes vers le Système solaire interne.

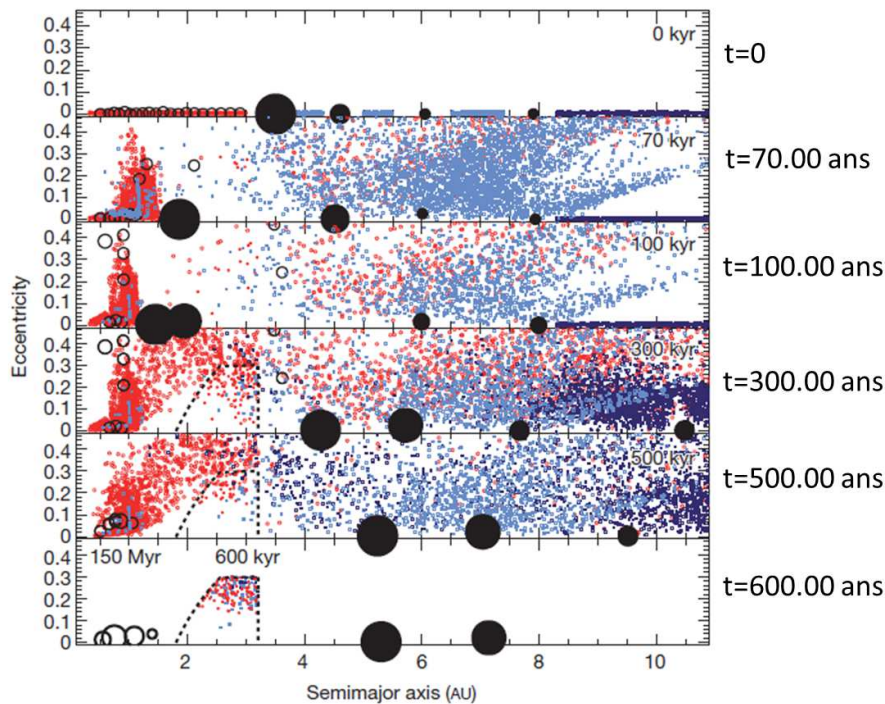


FIGURE 1.8 – Evolution de la distribution des petits corps du Système solaire (points bleus et rouges) lors de la formation des planètes géantes (ronds noirs) (Walsh et al. 2011). Les planètes telluriques sont représentées par des cercles vides.

Certains astéroïdes appartenant à la ceinture principale éjectent de la matière de leur surface vers l'espace, comme on peut l'observer sur les comètes (Hsieh & Jewitt 2006). Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de ce phénomène, tels qu'une fragmentation de l'astéroïde aussi bien due à sa rotation qu'à la suite d'un impact, des fractures liées à la déshydratation de l'objet ou encore à des changements thermiques (Jewitt 2012). Cependant, certains de ces objets éjectant de la matière présentent une éjection de poussière dont l'origine semble être similaire à celle des comètes, c'est-à-dire, due à la sublimation des glaces présentes à leur surface (Hsieh et al. 2011; Jewitt 2012; Hsieh et al. 2012; Licandro et al. 2013). Ces récentes observations d'activité à la surface d'astéroïdes montrent donc que la frontière entre astéroïdes et comètes est

en réalité très ténue. Il est très probable que ces objets se soient formés au-delà de la ligne des glaces puis aient été injectés dans le Système solaire interne par des mécanismes gravitationnels. Cette hypothèse est corroborée par l'observation de la comète Hale-Bopp par Crovisier et al. (1997) qui montre la présence de silicates cristallins dans son spectre IR, ce qui est en contradiction avec le modèle simple de disque proposé dans la Figure 1.4, qui suggère que la région de formation des comètes est plutôt composée de silicates amorphes, provenant probablement du milieu interstellaire. Bockelée-Morvan et al. (2002) proposent que des échanges à grande échelle ont eu lieu dans le disque protoplanétaire, des matériaux cristallins étant alors apportés dans la région de formation des comètes. Ce phénomène a ensuite été corroboré par l'étude de grains cométaires en laboratoire, rapportés par la mission Stardust, présentant des inclusions réfractaires similaires aux CAIs ainsi que des silicates cristallins (Brownlee et al. 2006; Zolensky et al. 2006; Simon et al. 2008). Des études récentes montrent, à l'aide de simulations numériques (Ciesla 2009; Jacquet 2013), que la turbulence a pu être à l'origine du transport des solides dans le disque protoplanétaire et expliquent ainsi les observations décrites précédemment.

Il est important de garder en mémoire que l'histoire de notre Système solaire est très complexe. L'origine des fragments qui nous parviennent du milieu interplanétaire que l'on peut récolter sur Terre aujourd'hui et analyser en laboratoire reste toujours très difficile à déterminer.

Cependant, l'utilisation de techniques analytiques très pointues telles que la spectrométrie de masse à des échelles spatiales nanométriques (NanoSIMS, *Secondary Ion Mass Spectrometry*), permet de détecter des nano-inclusions provenant de phases présolaires. L'étude des abondances isotopiques dans des matériaux extraterrestres en laboratoire permet d'identifier différents réservoirs dans le Système solaire desquels proviennent les échantillons extraterrestres. Ces analyses peuvent donc permettre de mieux contraindre les sources des divers matériaux extraterrestres récoltés sur Terre.

L'analyse en laboratoire des échantillons nous parvenant des astéroïdes ainsi que des comètes constitue donc un enjeu majeur pour l'étude du Système solaire à ses débuts.

Chapitre 2

La matière extraterrestre du Système Solaire en laboratoire

Sommaire

2.1	Les météorites	35
2.1.1	Classification des météorites	36
2.1.2	Les chondrites carbonées	38
2.2	Grains stratosphériques d'origine cosmique : les "<i>Interplanetary Dust Particles</i>" (IDPs)	40
2.2.1	Récolte des IDPs	40
2.2.2	Structure et composition des IDPs	41
2.2.3	Les possibles contaminations des IDPs lors de leur entrée dans l'atmosphère	43
2.3	Retour de matériaux cométaires : la mission Stardust	44

Dans ce chapitre, je m'attarderai à décrire les sources de matière extraterrestre que j'ai analysées au cours de cette thèse, à savoir les météorites, et plus particulièrement les chondrites carbonées, les grains stratosphériques d'origine cosmique ainsi que les échantillons récoltés par la mission spatiale de la NASA, Stardust.

2.1 Les météorites

Les météorites sont des corps provenant du milieu interplanétaire pénétrant l'atmosphère terrestre et atteignant le sol. Les météorites dont la chute n'a pas été observée sont appelées "trouvailles", on les trouve très souvent dans des zones désertiques, aussi bien des déserts de sable que de glace, car elles y sont facilement identifiables puisque, généralement sombres, elles contrastent avec le paysage alentour. Bien souvent dans ces cas-là, la météorite trouvée a subi une altération importante par le vent et/ou l'eau. Les météorites pour lesquelles la chute a été observée, appelées "chutes" par analogie au terme "trouvailles", sont généralement mieux conservées puisque retrouvées très rapidement après leur chute grâce aux témoignages des personnes les ayant vu tomber.

La grande majorité des météorites sont éjectées de la ceinture principale d'astéroïdes à la suite de la fragmentation d'un astéroïde ou de la collision de deux astéroïdes et ramenés dans le Système Solaire interne par effet YORP (Yarkovsky-O'Keefe-Radzievskii-Paddack). Le principe de

cet effet consiste en l'échauffement par le Soleil de l'astéroïde (d'un diamètre typique <40 km), puis, lorsque celui-ci rayonne cette chaleur, les photons infrarouges émis emportent avec eux une partie de la quantité de mouvement de l'astéroïde. Cet effet a pour conséquence de modifier d'une part la rotation de l'astéroïde, mais aussi de changer son demi-grand axe, pouvant l'entraîner dans une zone de résonance de laquelle il pourra être éjecté et transporté vers la région des planètes telluriques (Bottke et al. 2006). Plus exceptionnellement, certaines météorites sont formées lors de collisions d'un astéroïde avec la Lune ou Mars, on parle alors de météorite lunaire ou martienne respectivement.

2.1.1 Classification des météorites

Les météorites non différenciées

Les météorites provenant des objets du Système solaire qui ne se sont pas différenciés sont appelées chondrites. Ce nom vient du fait qu'elles contiennent des inclusions minérales de formes sphériques mesurant de quelques microns à quelques centimètres appelées chondres. Ces derniers se sont probablement formés dans le disque protoplanétaire au tout début de l'histoire du Système solaire et ont été incorporés dans les astéroïdes au cours de l'accrétion. Le métamorphisme thermique subi par les astéroïdes a généralement effacé la présence de ces chondres, le fait d'en trouver dans une météorite est alors un critère de "primitivité". Il existe trois grands types de chondrites :

- **Les chondrites carbonées**, les plus primitives chimiquement, leur composition élémentaire étant très proche de celle de la photosphère solaire (voir Figure 2.1). On peut distinguer cinq sous types de chondrites carbonées : CI, CM, CO, CV, CR ; la deuxième lettre fait référence à une météorite emblématique de sa famille, I pour Ivuna, M pour Mighei, O pour Omans, V pour Vigarano et R pour Renazzo. Ces familles se distinguent par le degré d'altération aqueuse et de métamorphisme thermique qu'elles ont subis, les CI et CM ayant subi le plus d'altération hydrothermale et le moins de métamorphisme thermique, les CO, CV et CR ayant subi plus de métamorphisme thermique mais peu d'altération aqueuse.
- **Les chondrites à enstatite**, essentiellement composées d'enstatite, elles sont formées dans des conditions très réductrices.
- **Les chondrites ordinaires**, ce sont les météorites les plus fréquentes ($\sim 80\%$ des chutes), elles proviennent d'astéroïdes silicatés.

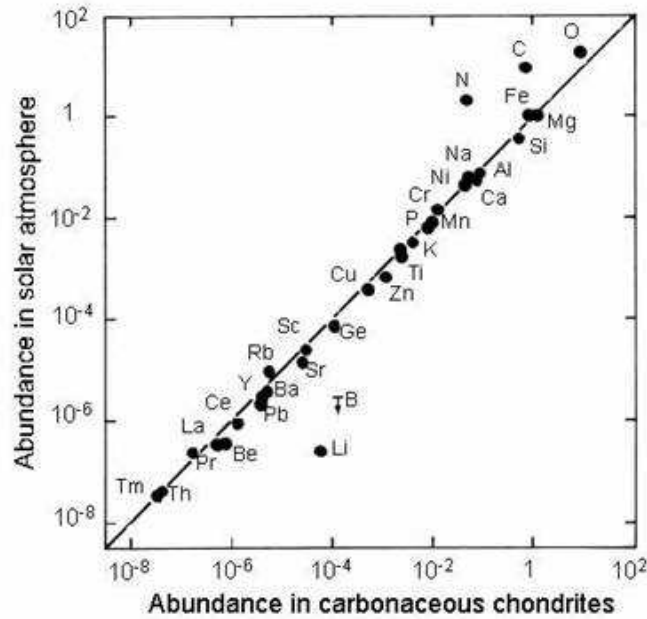


FIGURE 2.1 – Abondances élémentaires dans les chondrites carbonées de type CI comparées aux abondances solaires (Ringwood 1979).

Les météorites différenciées

Les météorites qui proviennent d'un corps parent différencié échantillonnent aussi bien son noyau, son manteau que son éventuelle croûte. Il existe donc différents types de météorites différenciées.

– Les météorites de fer :

- Les **météorites métalliques** proviennent très probablement du noyau de leur corps parent. Elles sont constituées principalement de métal riche en Fe et Ni (Buchwald 1977).
- Les **météorites métallo-pierreuses** sont des météorites métalliques dans lesquelles on trouve un grand nombre de silicates. Parmi celles-ci, les Pallasites auraient pour origine une région se situant à l'interface entre le noyau et le manteau de leur corps parent (Wasson & Choi 2003). Les Méso-sidérites sont quant à elles un mélange mécanique de métal et de silicates, probablement formées lors d'un choc entre un objet métallique et un objet silicaté (Scott et al. 2001).

– Les achondrites :

- Certaines achondrites proviennent du manteau de leur corps parent (par exemple les **Aubrites**).
- D'autres proviendraient de corps seulement partiellement différenciés (par exemple les **Uréilites**).
- Les météorites appelées **H.E.D. (Howardites, Eucrites, Diogénites)** de composition basaltique proviendraient de la croûte de leur corps parent. Ces météorites proviennent probablement de l'astéroïde (4) Vesta, l'un des rares astéroïdes basaltiques connus (Bur-

bine et al. 2001).

- Il existe enfin des météorites d'origines planétaires : les **SNC (Shergottites, Nakhilites, Chassignites)** proviendraient de Mars comme le démontrent les similitudes de compositions chimiques, isotopiques et pétrologiques entre les SNC et la surface et l'atmosphère de Mars (Treiman et al. 2000). Enfin, un certain nombre de météorites proviennent de la Lune comme le montrent les similitudes entre leurs compositions chimiques, isotopiques et minéralogiques et celles des échantillons lunaires ramenés lors des missions Apollo.

Il n'est pas aisé de faire le lien entre les différents types de météorites et les différents types d'astéroïdes. L'étude combinée des spectres visibles et infrarouges et de l'albédo des astéroïdes ainsi que des météorites permet néanmoins de relier quelques météorites à certains types d'astéroïdes. Par exemple, les météorites HED proviendraient de l'astéroïde (4) Vesta. De même, l'astéroïde (21) Lutetia, survolé en Juillet 2011 par la sonde Rosetta, aurait une composition semblable à celle des chondrites à enstatite (Vernazza et al. 2011). Enfin, les chondrites ordinaires sont originaires des astéroïdes de type S, riches en olivine et pyroxène. Ce lien s'illustre par exemple par le fait que les spectres visibles et proche infrarouge de ces astéroïdes et des chondrites ordinaires sont très proches. Les différences entre les spectres de ces deux types d'objet résultent des effets de l'altération spatiale due aux impacts des ions du vent solaire et des micrométéorites. Ce phénomène, appelé "*space weathering*", a pour principaux effets d'amorphiser les matériaux et de transformer le Fe^{2+} présent dans les silicates à la surface de l'objet en une couche de Fe^{3+} , assombrissant la surface de l'astéroïde (et donc diminuant son albédo) et modifiant son spectre IR (Lazzarin et al. 1997). L'étude des grains provenant de l'astéroïde de type S (25143) Itokawa ramenés sur Terre en 2010 par la sonde japonaise Hayabusa confirme le lien entre astéroïdes de type S et chondrites ordinaires, les grains issus de la mission Hayabusa ayant une composition similaire aux chondrites ordinaires (Nakamura et al. 2011).

Dans la suite, nous nous intéresserons principalement aux chondrites carbonées, la météorite étudiée au cours de cette thèse appartenant à ce type.

2.1.2 Les chondrites carbonées

Les chondrites carbonées contiennent trois types de constituants : les chondres, les inclusions réfractaires et la matrice.

Les chondres sont probablement formés dans le disque protoplanétaire par cristallisation d'un liquide silicaté (Lauretta et al. 2006). Ils sont principalement composés de silicates ferromagnésiens (olivine et pyroxène) dont la structure est très variable en fonction du degré de fusion et du taux de refroidissement qu'ils ont subis, cela se traduisant par des compositions ainsi que des textures variées (Hewins et al. 2005), comme illustré en Figure 2.2. L'étude de la composition ainsi que de la structure des chondres permet d'obtenir d'importantes informations sur les conditions physico-chimiques dans le disque protoplanétaire.

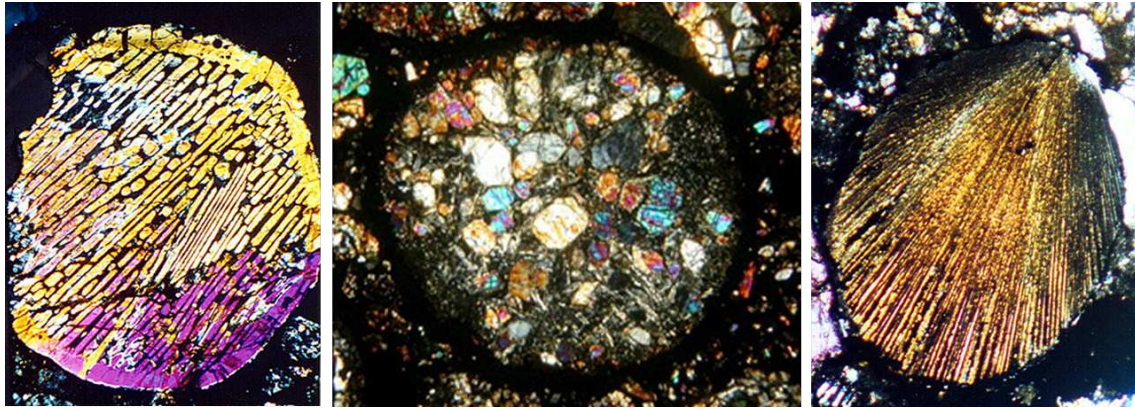


FIGURE 2.2 – *Différents types de chondres observés au microscope optique dans des chondrites carbonées. L'image de gauche représente un chondre à olivine barrée, l'image centrale montre un chondre à olivine porphyritique, dans ce type de chondre on trouve des cristaux d'olivine entourés d'une matrice amorphe appelée mesostase. L'image de droite représente un chondre à pyroxène radial, le pyroxène a probablement cristallisé à partir d'une poussière ayant pénétré le chondre avant sa solidification. ©Northern Arizona Meteorite Laboratory*

Les inclusions réfractaires (ou CAI pour Ca-Al-rich inclusions) sont des composés formés à des températures supérieures à 1400 K constitués de minéraux riches en éléments réfractaires tels que de la mélilite, des feldspaths, des oxydes de Ca, d'Al, de Ti,... (Aléon 2008, et les références qui y sont mentionnées). Les CAI, premiers composants formés dans le disque, servent de temps zéro pour les mesures de datation des chondrites.

La matrice des chondrites carbonées, servant de ciment aux chondres et aux CAI, est composée de matière carbonée ainsi que de divers minéraux, dont un certain nombre sont des produits d'altération aqueuse et/ou thermique de minéraux précurseurs. On trouve, en premier lieu, parmi les minéraux constituant généralement la matrice des phyllosilicates, ainsi que des carbonates, des oxydes de fer et de nickel, des sulfures de fer et nickel ou encore des sulfates (Rubin 1997, et les références qui y sont mentionnées).

La matière organique, présente dans la matrice des chondrites carbonées, constitue quelques pourcents de la matrice ($\leq 4\%$ en masse dans les CI). Elle est formée d'ilôts aromatiques reliés entre eux par des chaînes carbonées aliphatiques, comme représenté en Figure 2.3 (Remusat et al. 2005). Elle est aussi constituée d'autres composés tels que des alcools, des aldéhydes ou encore des acides aminés (Sephton 2002) dont certains ont une importance particulière pour l'étude de la chimie prébiotique. La distribution spatiale de ces matériaux a pu être influencée par la circulation d'eau sur le corps parent, engendrant des corrélations spatiales dans la distribution de la matière minérale et de la matière organique dans les chondrites (Pearson et al. 2002; Le Guillou et al. 2011).

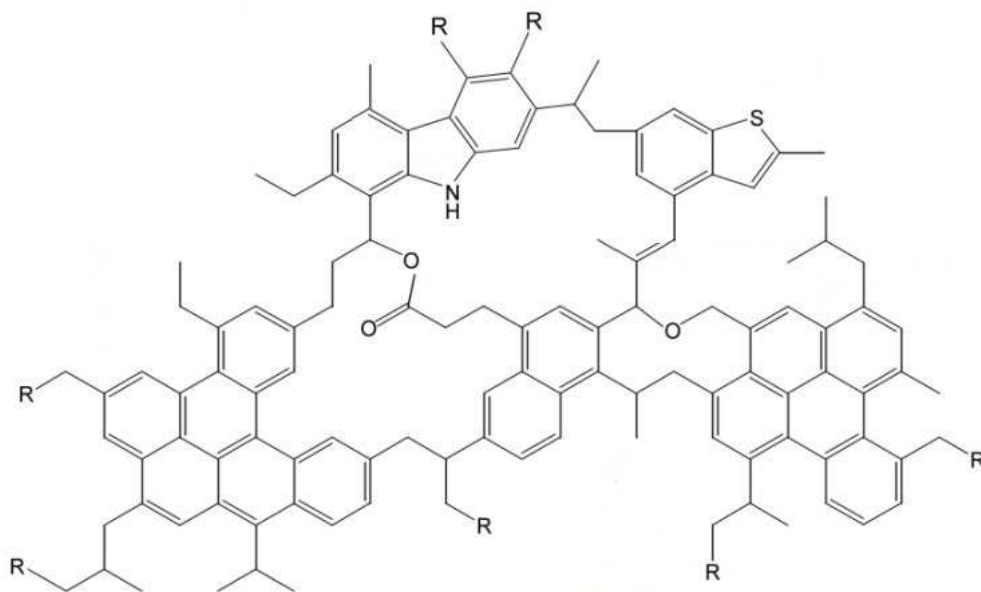


FIGURE 2.3 – Schéma illustrant la structure de la matière organique dans les météorites extrait de Remusat et al. (2005).

2.2 Grains stratosphériques d'origine cosmique : les "*Interplanetary Dust Particles*" (IDPs)

2.2.1 Récolte des IDPs

30.000 tonnes de poussière cosmique pénètrent chaque année dans l'atmosphère terrestre (Kehm et al. 2002). Ces poussières se trouvant alors dans la stratosphère sont appelées *Interplanetary Dust Particles* (IDPs). Elles ont trois origines possibles (Rietmeijer 2002) :

- des collisions entre les astéroïdes de la ceinture principale et/ou entre les astéroïdes géocroiseurs qui entraînent la fragmentation de ces corps et produisent de la poussière dans le milieu interplanétaire,
- des impacts sur des surfaces de planètes ou de satellites ayant une atmosphère ténue,
- la sublimation des glaces lors de l'approche des comètes près du Soleil.

85% à 95% des IDPs proviendraient des comètes de la famille de Jupiter, la poussière astéroïdale représenterait moins de 10% des IDPs. La contribution des comètes provenant du nuage d'Oort étant encore plus faible (Nesvorný et al. 2010).

Depuis Mai 1981, la NASA récolte des particules stratosphériques dans des collecteurs recouverts de graisse de silicone qui sont situés sous les ailes d'avions NASA ER-2 (cf Figure 2.4). Le réservoir dans lequel le collecteur est placé durant le vol est maintenu dans un environnement propre et hermétique pendant la période de croisière en dehors du temps de récolte et s'ouvre lorsque l'avion atteint l'altitude de collecte, c'est-à-dire à une vingtaine de kilomètres.



FIGURE 2.4 – Avion ER-2 de la NASA (à gauche) permettant la récolte des IDPs sur des collecteurs recouverts d'une couche de graisse de silicone (à droite).

Les grains ainsi récoltés, après avoir été extraits du collecteur, sont triés au *Johnson Space Center* à Houston. Une origine leur est attribuée : cosmique, contamination terrestre (naturelle ou artificielle) ou sphère d'oxyde aluminium. Ce tri est basé sur la taille, la forme, la transparence, la couleur, l'éclat et la composition élémentaire des grains (Warren et al. 1997). Il faut savoir que 70% des particules de taille supérieure à $5 \mu\text{m}$ collectées pourraient être d'origine terrestre (Lasue et al. 2010).

Le tri effectué par la NASA n'est utile qu'à titre indicatif, il faut une analyse plus poussée de ces échantillons pour déterminer précisément leur origine. Il existe plusieurs preuves caractéristiques d'une origine extraterrestre, telles que la présence de gaz nobles solaires (^4He) (Rajan et al. 1977), un enrichissement en deutérium (Zinner et al. 1983), la présence de traces dans la structure des IDPs laissées par des impacts avec des ions du vent solaire lors d'éruptions solaires (Sandford & Walker 1985) ainsi que la présence de magnétite, généralement associée à un réchauffement important lors de l'entrée des grains dans l'atmosphère (Kehm et al. 1998).

2.2.2 Structure et composition des IDPs

Les IDPs sont des grains de tailles micrométriques (entre 5 et $50 \mu\text{m}$) composées d'un assemblage de grains plus petits (de 0.1 à $0.5 \mu\text{m}$) plus ou moins cristallins, liés par une matrice carbonée (Swamy 2005; Messenger 2002). La Figure 2.5 est une image électronique d'une IDP typique, constituée d'un agrégat de petits grains, présentant alors une structure très poreuse.

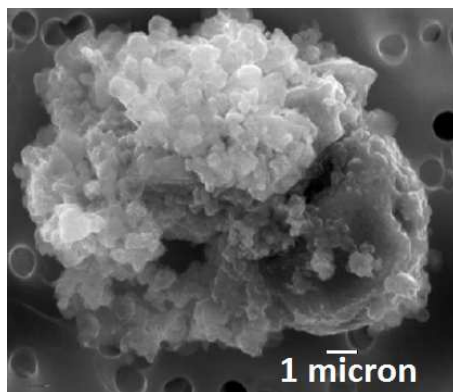


FIGURE 2.5 – Image de microscopie électronique à balayage de l'IDP L2021 B11 classée comme possiblement cosmique. ©JSC - NASA

On peut classer les IDPs en fonction de leur composition chimique (chondritiques ou non-chondritiques, c'est-à-dire ayant des abondances élémentaires semblables à celles mesurées dans les chondrites carbonées, dont les abondances sont elles-mêmes semblables à celles de la photosphère solaire comme illustrée dans la Figure 2.1) ainsi que de leur morphologie (agrégats ou non-agrégats) comme le résume la Figure 2.6.

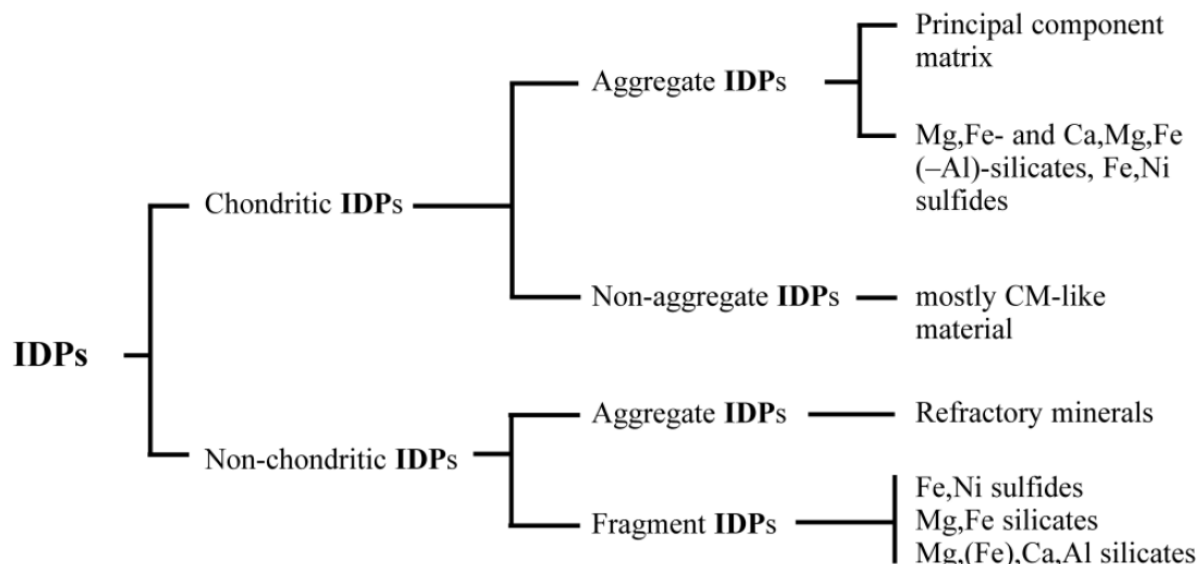


FIGURE 2.6 – Classification des IDPs selon leur composition chimique et morphologique (Rietmeijer 2002).

Les IDPs chondritiques poreux sont appelés CP-IDPs (pour *Chondritic Porous IDPs*), les IDPs non poreux sont appelés CS-IDPs (pour *Chondritic Smooth IDPs*). Des images typiques de leur structure ainsi que de leur composition extraites de Bradley (2003) sont montrées en Figure 2.7. On voit sur cette image que les CP-IDPs sont principalement composés de silicates et de matière carbonée alors que les CS-IDPs sont plutôt constitués de phyllosilicates, probablement produits par altération aqueuse. Dans la suite, nous nous intéresserons principalement aux IDPs de structure poreuse.

Les IDPs peuvent aussi être classés selon leur composition silicatée déduite de leur spectre IR. Il existe trois grandes classes spectrales : les IDPs riches en olivine (ol), riches en pyroxène (px) et les IDPs riches en silicates à feuillets (LLS, pour Layer Lattice Silicates) (Sandford & Walker 1985). Les IDPs riches en Ol et en Px sont généralement des agrégats poreux tandis que les IDPs riches en LLS sont plutôt compactes et peu poreuses (Swamy 2005). Ces différences de composition traduisent des origines différentes : les IDPs riches en ol proviendraient d'astéroïdes géocroiseurs ou de comètes alors que les IDPs riches en px et en LLS seraient originaires d'astéroïdes de la ceinture principale ou de comètes à grand périhélie. Dans cette dernière catégorie, les IDPs riches en px seraient plutôt d'origine cométaire alors que les IDPs riches en magnésium et en calcium seraient plutôt d'origine astéroïdale (Sandford & Bradley 1989).

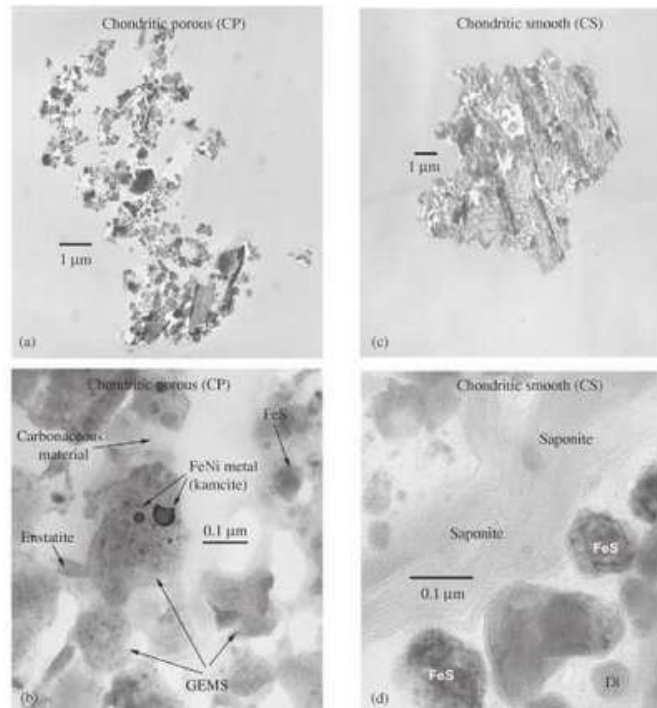


FIGURE 2.7 – La ligne du haut représente des images électronique d'un CP-IDP (à gauche) et d'un CS-IDP (à droite). La ligne du bas montre la composition d'une partie de ces mêmes IDPs. Cette Figure est extraite de Bradley (2003).

Il existe aussi d'autres phases minérales moins abondantes telles que des sulfures et des oxydes de Fer (Hanner & Zolensky 2010) et des composés supposés d'origine interstellaire ou présolaire tels que du carbure de silicium (SiC) ou du graphite (Hoppe 2009) et des GEMS (*Glass with Embedded Metal and Sulfides*) (Bradley et al. 1999), silicates amorphes présentant des inclusions de sulfures et de métal.

La matière organique dans les IDPs est assez semblable à celle des chondrites carbonées. Comme dans ces dernières, la matière organique présente dans les IDPs est constituée généralement d'unités aromatiques liées entre elles par des chaînes carbonées aliphatiques. Matrajt et al. (2012) distinguent 5 types de morphologie : globulaire, spongieuse, vésiculaire, lisse et grossière. Les organiques sous forme de globules se sont probablement formés avant le corps parent, par irradiations des glaces organiques dans un environnement froid. La matière organique sous forme vésiculaire et spongieuse aurait acquis sa structure par sublimation de grains de glace nanométriques.

2.2.3 Les possibles contaminations des IDPs lors de leur entrée dans l'atmosphère

Une des principales modifications terrestres des IDPs est due au métamorphisme thermique qu'elles subissent lorsqu'elles pénètrent dans l'atmosphère. Le pic de température se situe entre 300°C et 1000°C, le pic moyen de température subi se situant autour de 750°C (Rietmeijer 2002). L'effet de chauffage lors de l'entrée atmosphérique est faible sur les particules de tailles inférieures à 50 μm car elles, ont le temps de rayonner l'énergie associée à leur freinage dans l'atmosphère avant que ne se produise leur fusion (Sandford & Bradley 1989), la température

de fusion des IDPs chondritiques étant d'environ 1500°C (Rietmeijer 2002). Le réchauffement dans l'atmosphère terrestre a cependant plusieurs conséquences : la présence de magnétite et de maghémite par oxydation des composés riches en oxygène (Kehm et al. 1998; Keller et al. 1992; Flynn 1994), la transformation de l'olivine en laihunite (Kehm et al. 2002; Keller et al. 1992), la perte des éléments rares volatils et la disparition des traces d'éruptions solaires (Kehm et al. 2002). Les effets ne sont pas seulement thermiques, les IDPs peuvent aussi subir des contaminations chimiques : contamination par du H₂SO₄ présent dans les aérosols terrestres, par du Brome, élément abondant dans la stratosphère, et par des débris spatiaux. Les contaminations chimiques des IDPs lors de l'entrée atmosphérique reste cependant faible (Flynn 1994).

2.3 Retour de matériaux cométaires : la mission Stardust

La mission Stardust (NASA discovery mission), lancée le 07 Février 1999 de Cap Kennedy, avait pour objectifs principaux de survoler de la comète 81P/Wild (ou Wild 2) pour la cartographier et de collecter et ramener sur Terre des grains provenant de Wild 2. Le 02 Janvier 2004, la sonde a survolé la comète Wild 2, découverte par l'astronome Paul Wild en 1978. Cette comète, dont l'orbite était plutôt circulaire et assez distante du Soleil, provenant probablement de la ceinture de Kuiper, est devenue, depuis son passage près de Jupiter en 1974, une comète de type JFC ayant une période de 6.41 ans (A'Hearn et al. 1995). Lors du plus proche passage de la sonde Stardust vers la comète, la caméra de navigation à bord de la sonde a acquis des images de la comète, dont celle donnée en Figure 2.8. Cette image a été prise lorsque la sonde se trouvait à une distance de 500 km du noyau de Wild 2, on peut voir que la surface de la comète présente de nombreuses structures, probablement des cratères d'impacts.

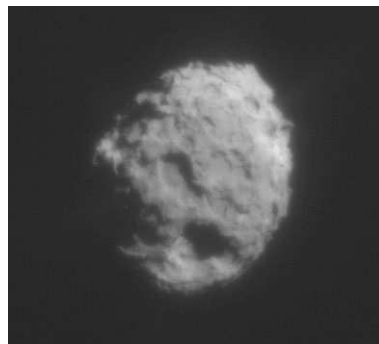
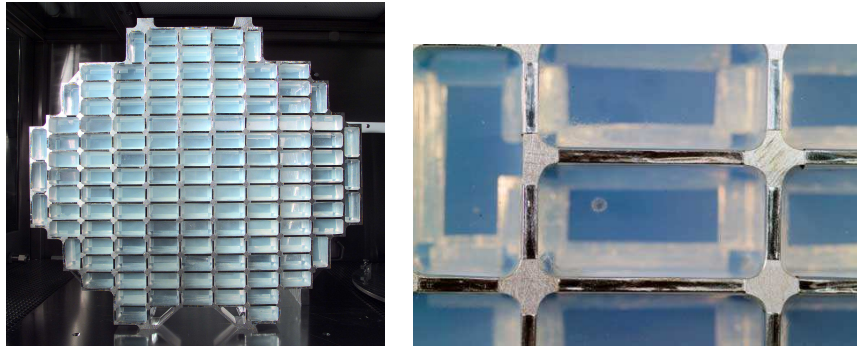


FIGURE 2.8 – *Image de la comète 81P/Wild prise par la caméra de navigation de la sonde Stardust lors de son approche de la comète. ©JPL-NASA*

Les grains provenant de la queue de la comète ont été collectés par Stardust à une distance de 240 km du noyau cométaire avec une vitesse relative des grains par rapport à la sonde de 6.1 km.s⁻¹. Le collecteur utilisé est un gel de silice expansé, appelé aérogel. Ce milieu transparent permet de localiser optiquement les grains, sa densité varie de 0.01 g/cm³ à la surface à 0.05 g/cm³ à 3 centimètres de profondeur. Ce gradient de densité permet la décélération progressive des grains cométaires. La Figure 2.9(a) est une photographie du collecteur, on peut voir un zoom sur l'aérogel dans la Figure 2.9(b). Cette mission a permis, pour la première fois, d'obtenir en laboratoire des échantillons primitifs dont l'origine exacte est connue.



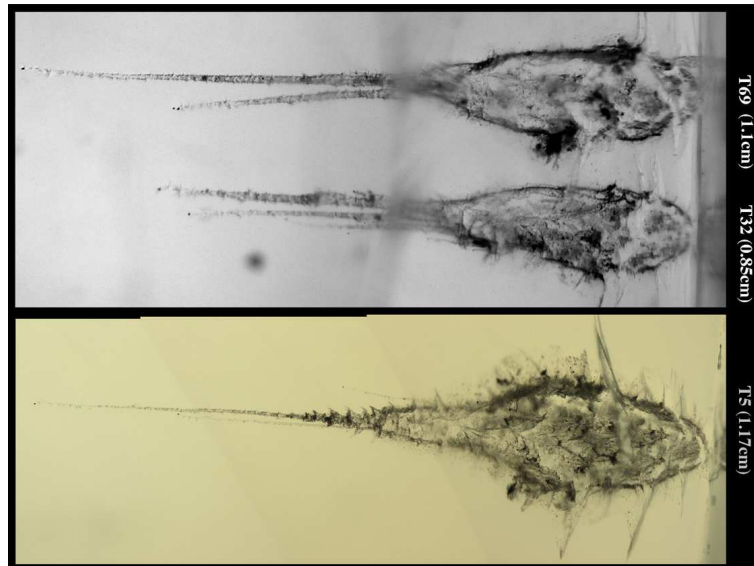
(a) Collecteur de la sonde Stardust (b) Exemple d'impact dans l'aérogel

FIGURE 2.9 – Photographies du collecteur à bord de la sonde Stardust.

Le nombre de particules collectées est estimé à 2800 ± 500 à partir du flux de poussières mesuré par l'instrument DFMI (*Dust Flux Monitor Instrument*) à bord de la sonde Stardust (Tuzzolino et al. 2004), bien que le nombre réel de particules détectées à l'heure actuelle dans l'aérogel soit bien plus faible. Les grains peuvent être détectés dans l'aérogel grâce aux traces laissées lors de leur impact. Ces traces ont différentes morphologies : "carrot-shape" (Figure 2.10(a)), laissée par la pénétration d'une particule compacte, "bulbous-shape" (Figure 2.10(b)), laissées par des particules constituées d'agrégats fragmentés lors de l'impact avec le collecteur. On trouve au bout de ces traces des particules compactes appelées particules terminales (fragments noirs en bout de traces sur la Figure 2.10).



(a) Trace de type "carrot-shape"



(b) Traces de type "bulbous-shape"

FIGURE 2.10 – Traces laissées lors de l'impact des particules cométaires avec l'aérogel. L'entrée des particules est à la droite de la figure (Hörz et al. 2006).

L'étude des particules cométaires récoltées dans l'aérogel doit être faite en gardant en tête le fait que leur impact avec l'aérogel a pu les altérer : réduction de leur taille par fragmentation, changement de leur forme par friction, enrichissement en silice par mélange avec l'aérogel, fusion des particules entraînant la perte des matériaux les plus volatils et la formation de verres riches en silice contenant des inclusions de Fe-Ni-S, composition minéralogique biaisée due aux différences de températures de fusion entre les différents minéraux qui les composent (Leroux 2012).

Les blocs d'aérogel sont maintenus dans une armature métallique sur laquelle des feuilles d'aluminium ont été disposées. Ces feuilles d'Al sont le deuxième milieu de collecte utilisé. Les grains cométaires les impactant forment des cratères (voir Figure 2.11) dans lesquelles des résidus des grains fondus peuvent être analysés.

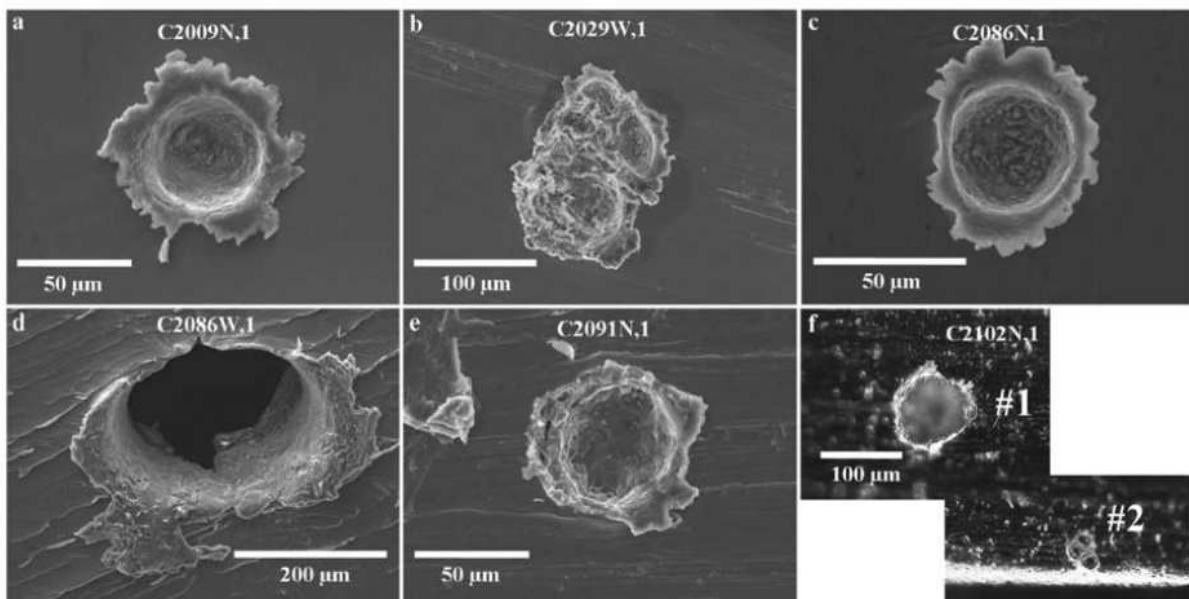


FIGURE 2.11 – Images de microscopie électronique (a-e) et optique (f) de cratères d'impacts dans l'aluminium du collecteur de la sonde Stardust (Leitner et al. 2008).

L'un des résultats majeur de l'analyse des cratères d'impact laissés par les grains Stardust est la découverte de grains présolaires par des mesures isotopiques de l'oxygène (McKeegan et al. 2006; Stadermann et al. 2008; Leitner et al. 2010). Ces mesures sont impossibles à effectuer dans les grains cométaires collectés dans l'aérogel puisqu'il est lui même constitué d'oxygène et fausse alors les abondances des isotopes de l'oxygène que l'on peut mesurer dans les grains qui en sont extraits.

Un second objectif de la mission Stardust a été la récolte de grains interstellaires sur l'autre face du collecteur. La récolte des grains interstellaires a été effectuée en exposant le collecteur au flux de poussières interstellaires en 2000 et 2002, c'est-à-dire avant la rencontre avec la comète, pour un temps d'exposition total de 195 jours.

A l'heure actuelle, bien que la recherche des grains interstellaires dans le collecteur soit toujours en cours, quelques grains ont déjà été identifiés. Westphal et al. (2011) ont détecté seize traces dans l'aérogel dont les trajectoires sont compatibles avec une origine interstellaire des grains

impactants. Des analyses en fluorescence-X (ou XRF pour *X-Ray Fluorescence*) à l'ESRF (*European Synchrotron Research Facility*) ainsi que des analyses au microscope à rayons X ont pu être effectuées sur quatre grains provenant de ces traces.

Les grains interstellaires ayant des tailles typiques estimées à moins de $1\ \mu\text{m}$, leur analyse nécessite alors l'utilisation de techniques très pointues, ayant des résolutions spatiales submicroniques. L'analyse des grains interstellaires incite au développement de nouvelles techniques d'analyses permettant d'atteindre de telles résolutions spatiales, c'est par exemple le cas de la NanoFTIR (McLeod et al. 2013) dont le principe est d'utiliser une pointe de microscope à force atomique pour scanner l'échantillon illuminé avec des sources laser IR. Le système est couplé avec un interféromètre de Michelson, permettant d'effectuer de la spectroscopie IR à des résolutions de l'ordre du nanomètre.

Les grains issus de la mission Stardust que j'ai analysés au cours de ma thèse proviennent des grains cométaires récoltés dans les blocs d'aérogel. La principale technique que j'ai utilisée pour étudier ces grains est la micro-spectroscopie infrarouge. L'intérêt d'étudier des grains issus de l'aérogel est qu'ils peuvent être analysés en transmission contrairement aux grains complètement fondus présents dans les cratères d'impact. L'analyse infrarouge en transmission permet, comme on le verra au chapitre suivant, d'effectuer des mesures quantitatives.

Chapitre 3

Les techniques d'analyses utilisées

Sommaire

3.1	Les techniques expérimentales utilisées	48
3.1.1	La micro-spectroscopie infrarouge	48
3.1.2	La micro-spectroscopie Raman	54
3.1.3	La microscopie électronique à balayage	59
3.2	Préparation des échantillons	61
3.3	Analyse des données de micro-spectroscopie IR et Raman.	63
3.3.1	Analyse de la matière organique aliphatique en IR	63
3.3.2	Analyse de la matière organique aromatique en Raman	64
3.3.3	Etude quantitative de la matière silicatée en IR	66

3.1 Les techniques expérimentales utilisées

3.1.1 La micro-spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR), basée sur l'absorption d'un rayonnement IR par l'échantillon étudié, permet de sonder les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon et ainsi d'identifier les phases minérales et organiques ainsi que l'état d'hydratation des échantillons. Son utilisation dans le cadre de l'analyse de matériaux extraterrestres présente deux avantages majeurs : d'une part, c'est une technique non destructive en ce sens qu'elle n'endommage pas l'échantillon, d'autre part, elle permet de comparer les résultats obtenus aux observations astrophysiques de la poussière cosmique dans le domaine IR (McLeod et al. 2013).

L'identification des espèces moléculaires présentes passe par l'identification des fréquences de vibration dans les spectres IR obtenus. Une molécule est un ensemble de plusieurs liaisons chimiques diatomiques se comportant comme un oscillateur harmonique. Les fréquences de vibration peuvent être modélisées par la formule suivante :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1)$$

où $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est la masse réduite du système de deux masses m_1 et m_2 constituant l'oscillateur harmonique et k la constante de raideur de la liaison.

En spectroscopie moléculaire, on définit le nombre d'onde par $\nu = \frac{1000}{\lambda}$ où lorsque la longueur d'onde λ est donnée en μm , ν est donné en cm^{-1} . La gamme de longueur d'onde [2,5 μm , 100

$\mu\text{m}]$ correspond alors à des nombres d'onde compris entre 4000 cm^{-1} et 100 cm^{-1} . Cette gamme de nombres d'onde couvre les modes d'étirements et de pliages des liaisons moléculaires tels qu'illustrés en Figure 3.1. Une liaison moléculaire est active en infrarouge seulement s'il y a une modification du moment dipolaire de la molécule.

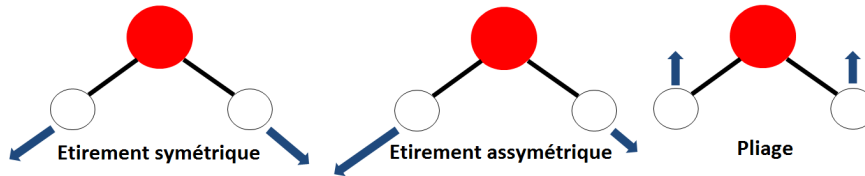


FIGURE 3.1 – *Exemples de modes de vibrations des liaisons moléculaires.*

En pratique, la spectroscopie IR est réalisée soit par réflexion (dans ce cas on ne sonde que la surface de l'échantillon), soit par transmission (dans ce cas on sonde tout le volume de l'échantillon).

Dans le cadre de mon travail de thèse, j'ai exclusivement analysé les échantillons en transmission car cette technique permet de quantifier les composés présents. Pour cela, on détermine la densité de colonne de la liaison moléculaire que l'on détecte en IR, obtenue à partir de l'aire de la bande. La densité de colonne d'un groupement x , notée N_x , est obtenue grâce à la relation :

$$N_x = \int_{\text{bande}} \frac{\tau_\nu d\nu}{A_x} \quad (3.2)$$

avec τ_ν la profondeur optique à la fréquence ν exprimée en cm^{-1} et A_x la force de bande de la liaison x en cm.molécule^{-1} (D'Hendecourt & Allamandola 1986).

La profondeur optique est obtenue à partir de la transmittance T par la relation :

$$\tau_\nu = LnT. \quad (3.3)$$

avec T la transmittance, elle s'exprime comme :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.4)$$

où I_0 est l'intensité du rayonnement incident et I est l'intensité du rayonnement transmis. A partir de cette transmittance, on détermine l'absorbance comme : $A = -\log T$.

Micro-spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (μ -FTIR)

Cette technique consiste à envoyer un faisceau infrarouge dans un interféromètre puis à travers l'échantillon, on obtient alors un interférogramme à partir duquel le spectre est obtenu en effectuant une transformée de Fourier de ce signal. Les schémas synoptiques du microscope et de l'interféromètre sont donnés dans la Figure 3.2; le spectromètre est couplé au microscope pour pouvoir analyser des régions particulières dans l'échantillon, ce qui permet de réaliser des cartographies de l'échantillon à analyser. L'avantage d'utiliser la transformée de Fourier est que toutes les fréquences sont analysées en même temps, ce qui représente un gain de temps précieux. Les échantillons étudiés ici ont généralement des tailles de l'ordre de la vingtaine de microns. Avec une source infrarouge "classique", typiquement une source de type Globar, la résolution spatiale que l'on peut atteindre est de l'ordre de la taille du grain. Pour pouvoir étudier en détail

les hétérogénéités des grains et en faire des cartographies, il est nécessaire d'obtenir une résolution spatiale plus petite, ce qui implique d'utiliser une source ayant une plus forte brillance. La source de rayonnement utilisée est donc une source synchrotron, le faisceau se présente sous forme d'une gaussienne dont la largeur au pied à travers un objectif x32 est d'environ $12 \mu\text{m}$, la largeur du faisceau à mi-hauteur est de l'ordre de $5 \mu\text{m}$ avec le même objectif et correspond donc à la plus petite résolution spatiale que l'on peut atteindre.

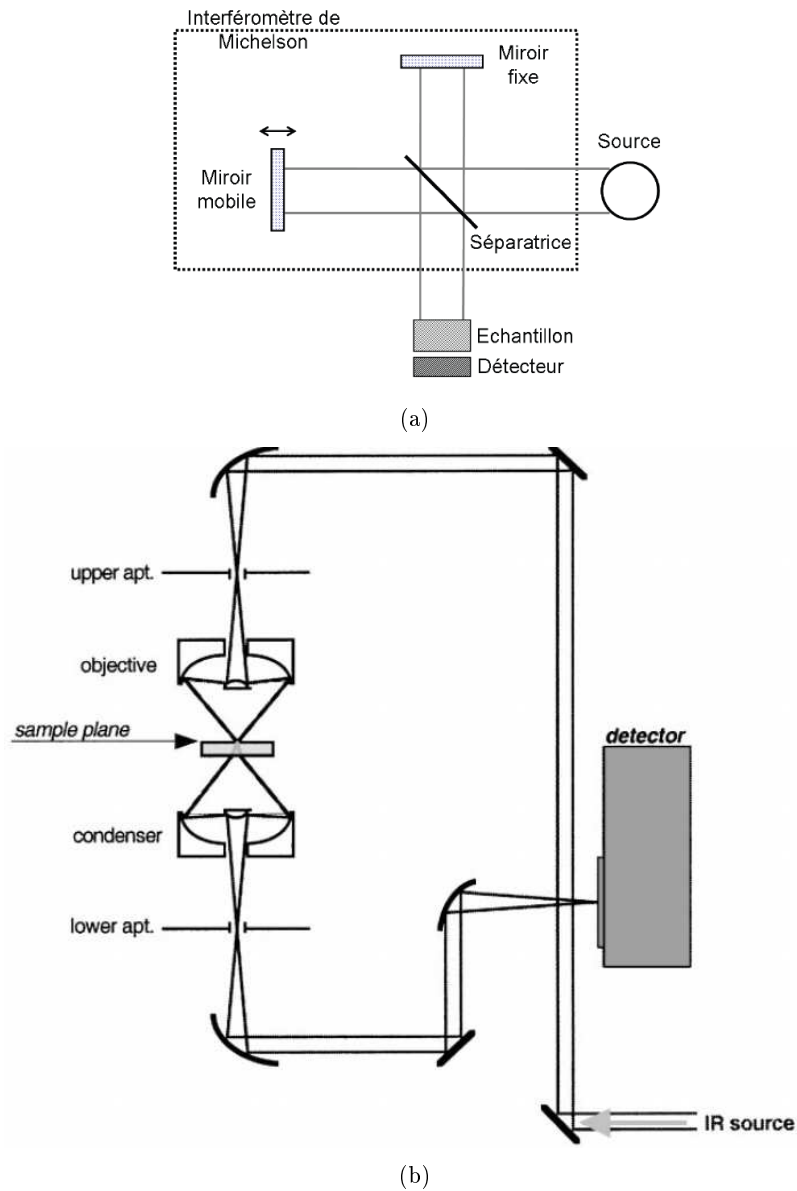


FIGURE 3.2 – (a) Principe de l'interféromètre (Grossemey 2008). (b) Principe du microscope IR (Raynal et al. 2000).

Au cours de cette thèse, les mesures ont été effectuées auprès du synchrotron SOLEIL, sur la ligne SMIS2¹ (Spectroscopie et Microscopie Infrarouge avec Synchrotron), à Saint-Aubin (91190, France).

1. <http://www.synchrotron soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/SMIS>

Le microscope utilisé est un NicPlan couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Le spectromètre est aussi équipé d'une source de rayonnement interne, un Globar, permettant des analyses globales des échantillons avec des fenêtres d'analyse de tailles supérieures à 20 μm .

Les détecteurs utilisés sont un MCT (Mercure-Cadmium-Tellure) refroidi à l'azote pour l'infrarouge moyen (4000 à 650 cm^{-1} , soit 2.5 à $\sim 15 \mu\text{m}$) et un bolomètre refroidi à l'hélium pour l'infrarouge lointain (650 à 100 cm^{-1} , soit ~ 15 à 100 μm), les réponses instrumentales en IR moyen et lointain sont alors différentes. La résolution spatiale typique en IR moyen est comprise entre 7 et 30 μm , en IR lointain, la résolution spatiale est généralement supérieure à 40 μm .

Une photographie du dispositif à SOLEIL est montrée en Figure 3.3, on peut voir le microscope IR à gauche sur la photographie et le spectromètre complètement à droite.



FIGURE 3.3 – Photographie du dispositif IR sur la ligne SMIS2 du synchrotron SOLEIL.

Spectroscopie infrarouge des silicates

Les silicates sont des minéraux dont le squelette est composé de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ ainsi que d'atomes tels que Mg, Fe, Ca, Na, Al,... Les silicates sont caractérisés en IR principalement par deux bandes d'absorption. Une bande autour de 10 μm (1000 cm^{-1}) qui est due aux étirements de la liaison Si-O dans les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ ainsi qu'une bande autour de 20 μm (500 cm^{-1}) due aux pliages de la liaison Si-O dans les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$. Au delà de 500 cm^{-1} , on peut trouver dans les spectres IR des silicates d'autres bandes caractéristiques, certaines sont dues aux translations des groupements SiO_4 aussi bien qu'à celles des cations Mg^{2+} ou Fe^{2+} et d'autres aux rotations d'un des cations et d'un groupement SiO_4 .

Un spectre IR typique d'un silicate, ici le pôle pur magnésien du pyroxène, l'enstatite (notée En dans la suite), est présenté en Figure 3.4. Quelques spectres IR de silicates typiques dans les matériaux extraterrestres sont donnés dans l'Annexe A

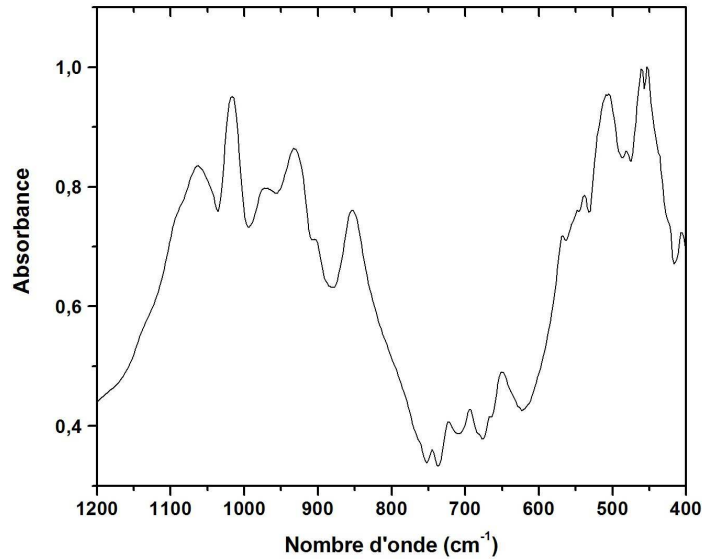


FIGURE 3.4 – Spectre IR de l'enstatite dans la gamme 1200 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit ~ 8.3 à $25\ \mu\text{m}$) extrait de la base de données *HR Inorganics*.

Dans le cas des phyllosilicates, silicates à structure en feuillets entre lesquels se trouvent des groupements O-H, une bande très fine aux alentours de $2.7\ \mu\text{m}$ (3600 cm^{-1}) due à la vibration des groupements O-H interstitiels est aussi présente. La position exacte de cette bande permet d'identifier précisément la nature du phyllosilicate (voir quelques exemples de spectres IR de différents phyllosilicates dans l'Annexe A).

Certaines propriétés intrinsèques aux échantillons ont une influence non négligeable sur la position et la largeur de leurs bandes d'absorption en infrarouge. La composition chimique est une première de ces propriétés (voir par exemple les spectres IR de la forstérite et de la fayalite en Figure A.1 de l'Annexe A). Le décalage des bandes des silicates en fonction de leur teneur en fer a été étudié pour le pyroxène par Koike et al. (2000), pour l'olivine par Koike et al. (2003) et pour la mélilite par Chihara et al. (2007). Etudier la position de ces bandes permet donc de déduire la composition chimique des silicates présents dans l'échantillon.

En dehors de la composition, d'autres paramètres influencent la forme et la position des bandes, en particulier de la bande autour de $10\ \mu\text{m}$. Tout d'abord la forme du grain, s'il est sphérique ou allongé, ou encore s'il est plutôt compact ou si c'est un agrégat poreux (Koike et al. 2006, 2010). La taille du grain est aussi un paramètre influençant la forme et position de cette bande (Klanjsek-Gunde 1992). Enfin, l'autre paramètre non négligeable est l'influence du substrat sur les spectres IR. En effet, Tamanai et al. (2006, 2009) ont montré que la forme de la bande autour de $10\ \mu\text{m}$ dans les spectres IR des olivines et des pyroxènes est différente entre des grains de silicates "libres" (dits "free floating", c'est à dire des silicates n'étant pas déposés sur un quelconque substrat) et des silicates déposés sur des pastilles de KBr ou CsI. Cependant, cet effet est beaucoup plus important sur des échantillons cristallins que sur des échantillons amorphes pour lesquels on peut alors négliger l'influence du substrat.

Spectroscopie infrarouge de la matière organique

La matière organique aliphatique est constituée de chaînes carbonées, ramifiées ou non, ainsi que de composés tels que des acides aminés, impliqués dans la chimie prébiotique. Ces composés se caractérisent en spectroscopie IR principalement par des bandes autour de 2900 cm^{-1} ($3.4\ \mu\text{m}$) dues aux étirements des liaisons C-H dont un spectre typique est donné en Figure 3.5. Ces bandes sont dues à 4 vibrations : les étirements symétriques des groupes CH_2 et CH_3 , autour de 2850 cm^{-1} ($\sim 3.51\ \mu\text{m}$) et 2870 cm^{-1} ($\sim 3.48\ \mu\text{m}$) respectivement, et les étirements asymétriques de ces deux mêmes groupes, autour de 2930 cm^{-1} ($\sim 3.41\ \mu\text{m}$) et 2950 cm^{-1} ($\sim 3.38\ \mu\text{m}$) respectivement. D'autres bandes dues à d'autres types de vibrations des liaisons C-H se trouvent entre 1000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} .

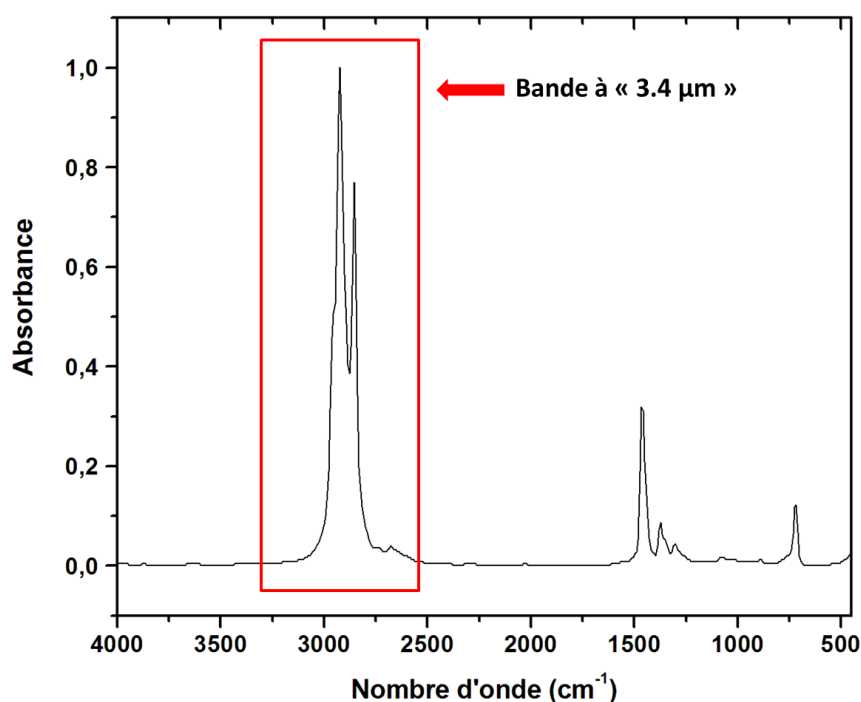


FIGURE 3.5 – Spectre IR d'un alcane pur, le tétracosane ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}$) extrait de la base de données d'Aldrich. La bande autour de 2900 cm^{-1} ($3.4\ \mu\text{m}$) est indiquée par le rectangle rouge. A noter la présence autour de 1500 cm^{-1} ($\sim 6\ \mu\text{m}$) la présence de bandes dues aux pliages des liaisons CH_2 et CH_3 .

La matière organique aromatique, dont un exemple de spectre IR est présenté en Figure 3.6, est constituée de cycles carbonés, dont les liaisons peuvent être simples ou doubles, se caractérisant en spectroscopie IR par une bande autour de 3050 cm^{-1} ($\sim 3.3\ \mu\text{m}$) due à l'étirement des C-H aromatiques (mise en évidence par le carré rouge sur la Figure 3.6) ainsi que de bandes autour de 1600 cm^{-1} ($\sim 6.2\ \mu\text{m}$) dues aux vibrations des liaisons C-C et C=C dans les cycles (mises en évidence par le carré vert dans la Figure 3.6).

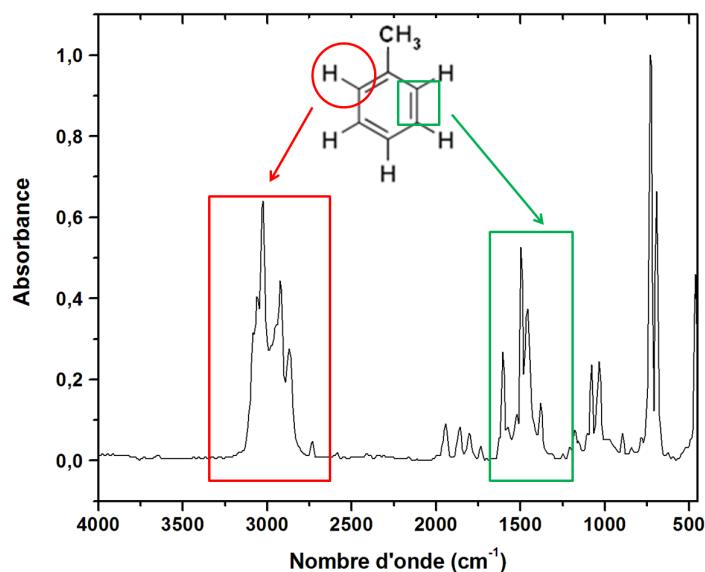


FIGURE 3.6 – Spectre IR du Toluène ($C_6H_6CH_3$) extrait de la base de données d'Aldrich. Le carré rouge met en évidence la signature des C-H dans les cycles aromatiques, le carré vert met en évidence les liaisons C-C et C=C dans les cycles aromatiques.

En spectroscopie IR, les vibrations des liaisons C-H aliphatiques sont plus "efficaces" que celles des liaisons C-H ou C-C aromatiques. Il en résulte que les aliphatiques sont mieux détectés en IR que les aromatiques. Cependant, les liaisons C-C aromatiques sont très actives en Raman, contrairement aux aliphatiques, les composés aromatiques sont donc mieux détectés en spectroscopie Raman.

3.1.2 La micro-spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, utilisée généralement pour l'analyse de la matière organique aromatique ainsi que de la matière minérale présentes dans les échantillons, consiste à envoyer un rayonnement monochromatique sur l'échantillon qui le diffuse de manière élastique. Cependant, certains photons incidents (issus généralement d'une source LASER) interagissent avec la matière qui absorbe (ou cède) de l'énergie à ce rayonnement pour passer dans un autre état vibrationnel ; on parle alors de diffusion inélastique.

Le rayonnement diffusé, ayant perdu (ou gagné) de l'énergie, est donc décalé en fréquence par rapport à la raie Rayleigh (due à la diffusion élastique), c'est ainsi que les spectres Raman présentent l'intensité des bandes en unité arbitraire en fonction des décalages Raman des bandes par rapport à la raie Rayleigh noté en cm^{-1} . La raie correspondant à une absorption d'énergie est appelée raie Stokes, la raie correspondant à une cession d'énergie est appelée raie anti-Stokes, la Figure 3.7 illustre ces différentes raies. La probabilité qu'une liaison moléculaire soit dans un état vibrationnel excité préalablement à l'analyse étant faible, la raie anti-Stokes est moins intense que la raie Stokes, c'est donc cette dernière que l'on observe la plus souvent. Une vibration est active en Raman s'il y a une variation de la polarisabilité de la molécule et la valeur du décalage est caractéristique d'une liaison chimique donnée, la spectroscopie Raman permet donc de sonder les liaisons moléculaires.

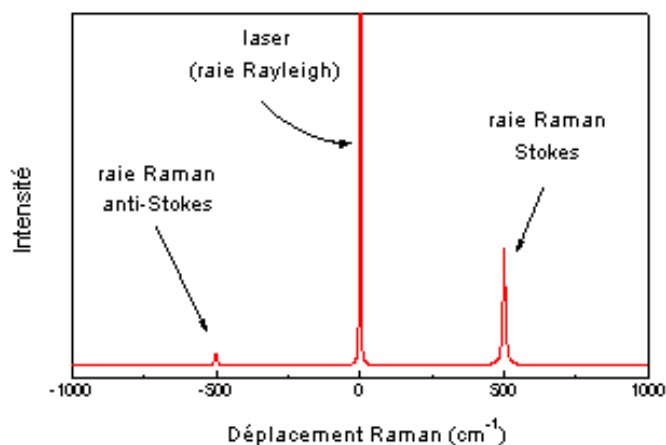


FIGURE 3.7 – Les différents rayonnements diffusés par l'échantillon après excitation par un laser. La raie Rayleigh est due à la diffusion élastique du rayonnement du laser incident par l'échantillon, les raies Stokes et anti-Stokes sont dues à la diffusion inélastique du rayonnement incident par l'échantillon.

La spectroscopie Raman, tout comme la spectroscopie infrarouge, est dite non destructive pour l'échantillon. Toutefois, l'utilisation d'une source LASER nécessite de prendre des précautions avec la puissance du faisceau incident, un fort chauffage de l'échantillon pouvant engendrer des modifications. Cette technique est donc non destructive sous réserve d'utiliser de faibles puissances.

Les spectroscopies Raman et IR n'utilisant pas les mêmes règles de sélection (on mesure ici une variation de polarisabilité de la molécule tandis qu'en infrarouge on mesure la variation de son moment dipolaire) sont donc complémentaires. On peut ainsi sonder en Raman des molécules inactives en infrarouge et réciproquement et lever des ambiguïtés sur la présence de certains composés lorsque ceux-ci sont actifs avec les deux techniques.

Enfin, la spectroscopie Raman, de par la taille du faisceau excitant l'échantillon, permet d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre du micron, d'où l'appellation "micro-spectroscopie", ce qui permet de faire des cartographies plus fines que celles obtenues en micro-spectroscopie IR où la résolution spatiale que l'on peut atteindre est de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$.

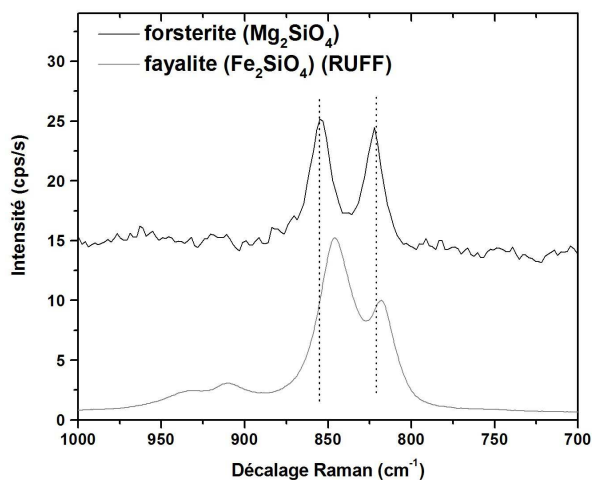
Contrairement à la spectroscopie IR en transmission, la micro-spectroscopie Raman est une technique non quantitative puisqu'elle ne sonde que la surface de l'échantillon.

Pour toutes nos analyses, nous avons utilisé un spectromètre DXR de Thermo Fisher installé sur la ligne SMIS à SOLEIL, à proximité du micro-spectromètre infrarouge, permettant de mener des analyses en parallèle, avec un laser de longueur d'onde 532 nm. La puissance du laser utilisée est systématiquement inférieure à 1mW (soit environ $2.6\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$) pour ne pas endommager l'échantillon. La résolution spatiale obtenue est donnée par la taille du faisceau excitant l'échantillon, mesurant $\sim 1\ \mu\text{m}$.

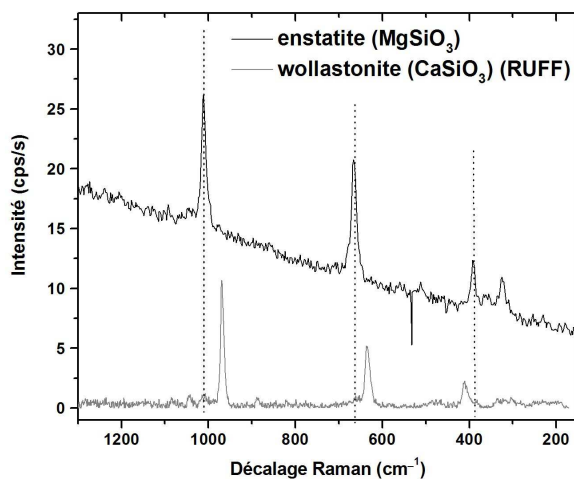
Spectroscopie Raman de la matière minérale

Les silicates Les silicates présentent en micro-spectroscopie Raman des bandes caractéristiques permettant de distinguer leur nature ainsi que de déterminer leur composition chimique. En effet, la position des bandes d'un silicate donné dépend de la quantité de Fe, Mg ou Ca qu'il

contient comme le montrent les quelques spectres en Figure 3.8.



(a)



(b)

FIGURE 3.8 – Spectres Raman d’olivines (a) et de pyroxènes (b). On voit sur ces figures que les olivines et les pyroxènes présentent des bandes Raman bien distinctes. On voit de plus que la composition chimique influence la position des bandes Raman. Les spectres de la forstérite et de l’enstatite ont été acquis à SOLEIL, les spectres de la fayalite et de la wollastonite sont extraits de la base de données RUFF.

La Figure 3.8(a) montre que le spectre Raman de l’olivine présente uniquement deux bandes autour de 800 cm^{-1} alors que le pyroxène (Figure 3.8(b)) en présente quatre entre 300 et 1100 cm^{-1} . Ces figures montrent aussi comment la composition chimique influe sur la position des bandes Raman.

Les carbonates La Figure 3.9 présente des spectres Raman de carbonates, souvent présents dans les matériaux extraterrestres, la calcite [CaCO_3^{2-}] et la dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3^{2-})_2$]. On voit que les positions exactes des bandes Raman des carbonates dépendent de leur composition

chimique. Ainsi, lorsque les carbonates sont observés en IR autour de 1460 cm^{-1} , la microspectroscopie Raman permet d'identifier la nature du carbonate de par la position des bandes.

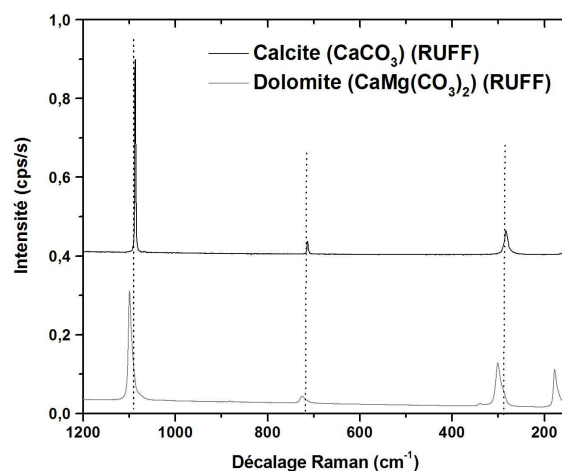


FIGURE 3.9 – Spectres Raman de carbonates extraits de la base de données RUFF.

Oxydes et sulfures de Fer-Nickel Des spectres Raman typiques de différents oxydes et sulfures de fer extraits de la base de données RUFF² sont présentés en Figure 3.10. A nouveau, ces spectres montrent que les positions des raies de ces différents minéraux permettent de les distinguer sans ambiguïté.

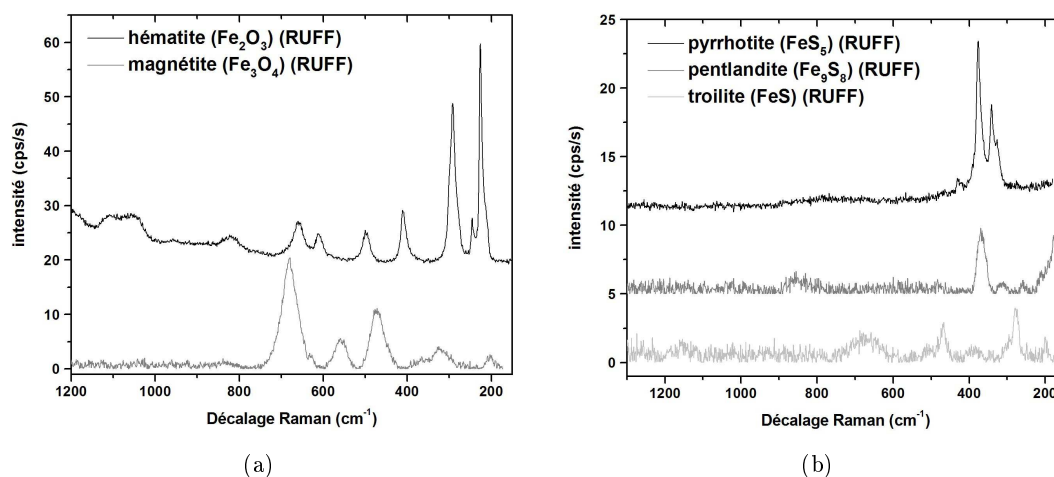


FIGURE 3.10 – Spectres Raman d'oxydes de fer (a) et de sulfures (b) tirés de la base de données RUFF.

Lors de nos analyses combinées IR et Raman des échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse, l'apport des spectres Raman a été très important pour l'étude plus précise de la minéralogie des échantillons.

2. <http://ruff.info/>

Spectroscopie Raman de la matière organique

La matière organique aromatique est particulièrement active en Raman, bien plus que les silicates. Cela implique que la présence de matière organique aromatique, même en faible quantité, masque les signatures des minéraux. Il est donc très difficile de caractériser les minéraux lorsque l'échantillon est riche en matière organique.

Les matériaux organiques aromatiques présentent 5 bandes caractéristiques en Raman entre 1200 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} (Sadezky et al. 2005). Une première bande, autour de 1580 cm^{-1} , appelée bande G, est due à la vibration d'une matrice graphitique idéale, les 4 autres bandes appelées D1, D2, D3 et D4 situées autour de 1350 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} respectivement, sont dues à la vibration d'une matrice graphitique désordonnée (bandes D1, D2 et D4) ainsi qu'à du carbone amorphe (bande D3).

Dans les matériaux extraterrestres, la matière aromatique présente souvent des défauts dans sa structure, cela se traduit dans le spectre Raman par le fait que les 5 bandes listées précédemment ne peuvent être séparées facilement. On peut alors les modéliser par deux bandes uniquement : la "bande G", qui comprend la bande G, D2 et une partie de la bande D3, et la "bande D" qui regroupe les bandes D1, D4 et le reste de la bande D3 (Busemann et al. 2007; Rotundi et al. 2008).

Des spectres Raman typiques de matière carbonée sont présentés en Figure 3.11, on peut y distinguer les deux bandes "D" et "G", de largeurs à mi-hauteurs et d'intensités variables.

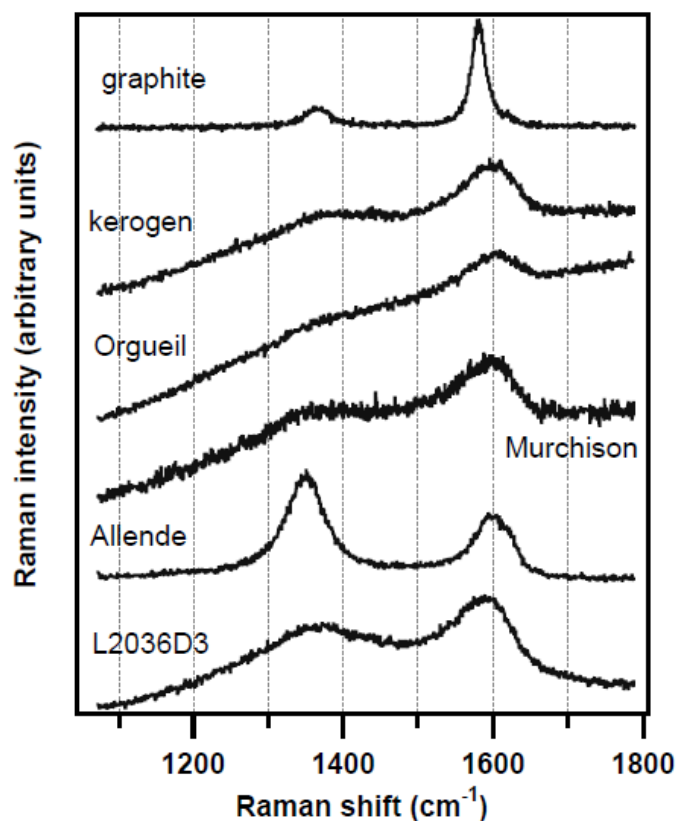


FIGURE 3.11 – Spectres Raman de matériaux carbonés d'après Raynal et al. (2001). Le spectre du haut représente du graphite pur, en-dessous, un spectre de matériau proche de ceux observés dans les échantillons extraterrestres, les trois spectres en-dessous sont des spectres des chondrites carbonées Orgueil, Murchison et Allende, enfin, le spectre du bas est un spectre d'une IDP.

Le spectre du haut est un spectre de graphite pur, on voit la bande "G" très fine, la bande "D" est quasi inexistante. Les spectres du dessous, correspondant à des matériaux non graphitiques, c'est-à-dire ayant des défauts dans leurs structures, présentent une bande "G" élargie par rapport au graphite ainsi que l'apparition de la bande "D".

La matière aliphatique, bien moins active que la matière aromatique, présente aussi des bandes Raman comme le montre le spectre Raman du tétracosane ($C_{24}H_{50}$) en Figure 3.12. La principale bande, autour de 2900 cm^{-1} , est la signature typique des liaisons CH_2 et CH_3 . D'autres bandes, moins intenses, elles aussi dues aux vibrations des groupes CH_2 et CH_3 , sont présentes aux alentours de $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1295\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$.

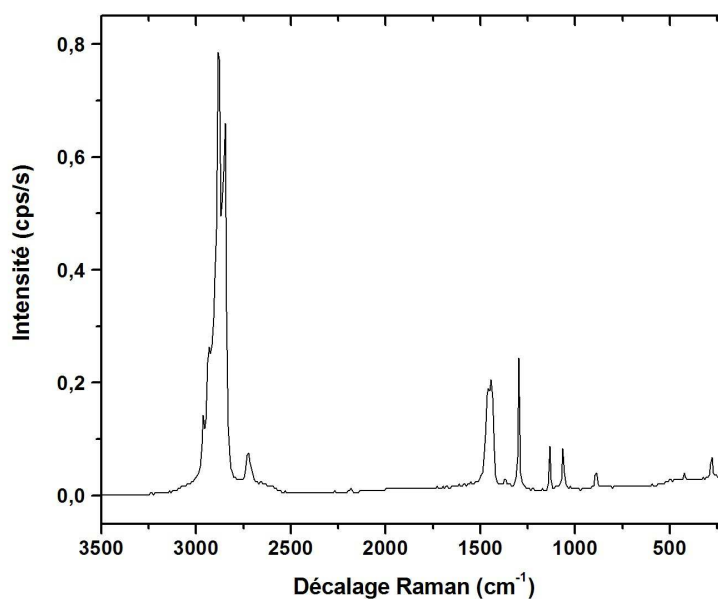


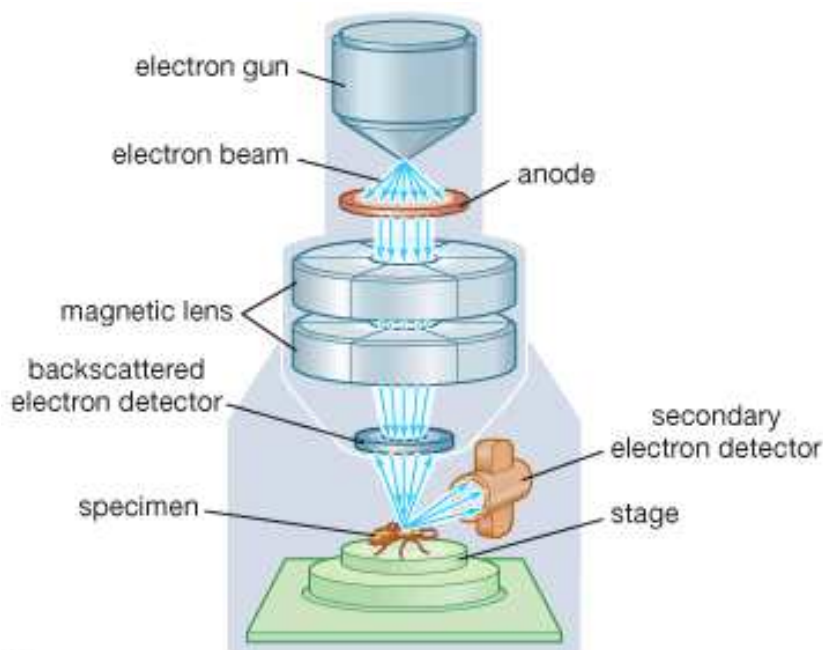
FIGURE 3.12 – Spectre Raman du tétracosane extrait de la base de données d'Aldrich.

3.1.3 La microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'effectuer des analyses de surface. Cette technique permet de faire de l'imagerie avec un grossissement assez important pour détecter des détails de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à la surface des échantillons. La microscopie électronique permet aussi de déterminer la composition chimique de l'échantillon par identification des raies X émises par les électrons des nuages électroniques des atomes présents dans l'échantillon, on parle alors d'analyse MEB-EDS ou MEB-EDX.

Analyse dispersive en énergie ("Energy Dispersive X-ray spectroscopy", EDS-EDX)

Un canon à électrons, généralement un fil métallique (tungstène) chauffé à très haute température, émet un flux focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles constituées de bobines magnétiques (voir Figure 3.13).



© 2008 Encyclopædia Britannica, Inc.

FIGURE 3.13 – Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Lorsque le faisceau d'électrons incident interagit avec la matière il excite les nuages électroniques des atomes présents dans l'échantillon qui émettent alors de l'énergie sous forme de rayonnement X lorsque les électrons retombent dans leur état fondamental. L'énergie des rayons émis correspond à une différence d'énergie entre deux couches électroniques d'un atome donné. Cette technique permet donc, via la détection des rayons X émis, de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. La résolution spatiale que l'on peut atteindre est inférieure au micron. La Figure 3.14 montre un spectre EDX typique que j'ai obtenu par l'analyse d'une IDP auprès de la Centrale de Technologie Universitaire IEF-MINERVE à Orsay.

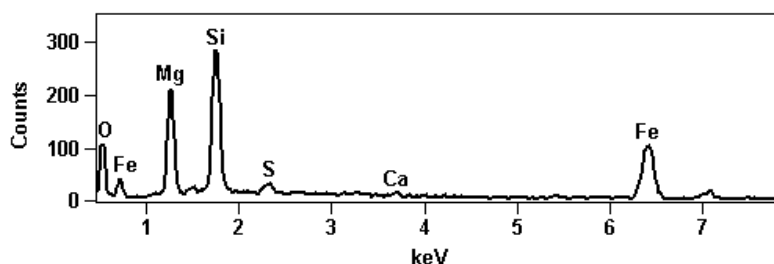


FIGURE 3.14 – Exemple de spectre EDX, ici le spectre d'une IDP. La tension d'accélération utilisée pour obtenir ce spectre est de 15kV, cela permet de détecter les atomes du carbone au nickel.

Le principal inconvénient de cette technique d'analyse est que l'on est limité par les effets de charge sur l'échantillon : si trop d'électrons s'accumulent, ils font écran et l'on ne peut plus extraire d'informations. Cela limite donc la tension à laquelle nous pouvons travailler et donc, les éléments que l'on peut exciter. Pour réduire cet effet, il est nécessaire de rendre l'échantillon conducteur en le métallisant, c'est-à-dire en déposant une couche d'un matériau conducteur

dessus. Dans notre cas, le support que nous utilisons, le diamant, est normalement un isolant électrique. Cependant, les diamants utilisés ici nous ont permis de faire nos analyses de microscopie électronique sans que des effets de charges dus au diamant ne se produisent. Nous n'avons donc pas eu besoin de métalliser ou de transférer les échantillons sur des substrats conducteurs. Cependant, certains échantillons ont tout de même présentés quelques effets de charges, pour ceux-ci, les analyses EDX ont été effectuées avec une tension de 8 kV, permettant alors de réduire considérablement les effets de charge.

Le microscope utilisé est un MEB HITACHI 3600N, un spectromètre de rayons X dispersif en énergie ThermoNoran System SIX et un détecteur Si(Li) refroidi à l'azote à La Centrale de Technologie Universitaire (CTU) IEF-MINERVE³ à Orsay. La tension utilisée pour les analyses EDX est inférieure à 15 KV, c'est-à-dire que nous pouvons détecter tous les atomes entre le carbone (C, Z=6) et le nickel (Ni, Z=28). Le volume analysé dépend fortement de la tension d'accélération utilisée pour l'analyse, il arrive donc que le carbone provenant du diamant servant de substrat soit détecté, l'information concernant le carbone ne sera donc pas exploitée dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit.

Lors des analyses présentées dans les chapitres suivants, la spectroscopie EDX n'a été utilisée qu'à titre de premier diagnostique et non pas pour des analyses quantitatives sur la composition élémentaire. L'EDX nous sert, dans ce travail, principalement à détecter la présence de certains éléments pouvant constituer des contaminations terrestres dans les grains analysés (par exemple la présence de Brome), classer comme éventuellement cosmiques ou contaminations les IDPs reçues par la NASA n'ayant pas été préalablement triées et enfin, pour détecter des enrichissements particulièrement importants de certains éléments (comme le Fer ou le Calcium) dans les matériaux étudiés.

3.2 Préparation des échantillons

Durant mon travail de thèse, l'analyse des échantillons extraterrestres a nécessité de préparer les échantillons sur un substrat adéquat aux trois techniques analytiques décrites précédemment dans le but de les combiner.

La principale contrainte est imposée par la spectroscopie IR. En effet, la diffusion du rayonnement incident à l'intérieur de l'échantillon a pour effet de créer une ligne de base dans les spectres qui augmente aux petites longueurs d'onde atténuant le signal que l'on cherche à détecter (Lang et al. 1995). Afin de s'affranchir de ces effets de diffusions multiples et d'améliorer la qualité des spectres obtenus, le grain doit constituer un "film mince".

Des techniques de préparation des échantillons ont été développés dans mon groupe "Astrochimie et Origines", ainsi Raynal et al. (2000) ont proposé un protocole dans lequel les grains sont écrasés entre deux pastilles de KBr, la qualité des spectres IR est grandement améliorée et les bandes plus aisément identifiées. Plus tard, Grossemy (2008) propose d'utiliser le diamant comme substrat car celui-ci a une bonne transmission dans les gammes infrarouge et Raman utilisées et ses bandes d'absorption sont aisément identifiables, ne se superposant pas à celles des minéraux ou de la matière organique des grains étudiés. Dans le cadre de ma thèse, j'ai donc appliqué son protocole d'écrasement aux différents matériaux analysés dans la suite.

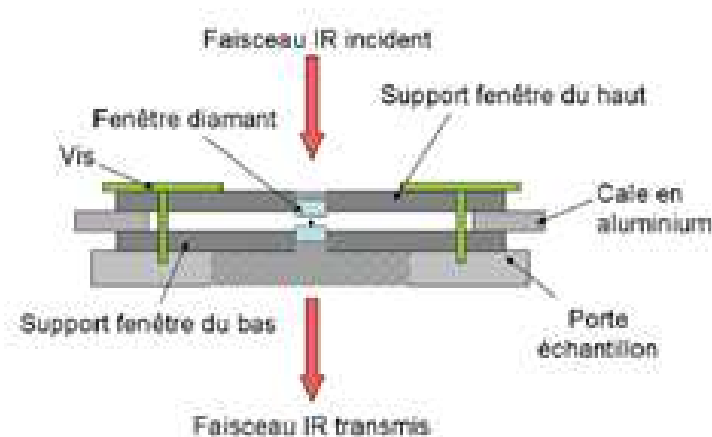
La Figure 3.15 montre une photographie de la cellule diamant utilisée pour l'écrasement (a) ainsi qu'un schéma de la cellule vue de profil (b). Il s'agit d'une cellule à compression diamants "Dia-

3. www.ief.u-psud.fr/ief/ief.nsf/CTU/CTU_presentation.html

mond EX'Press", ce type de cellule est constituée de deux fenêtres en diamant synthétique d'un diamètre de 2.1 mm et de 1mm d'épaisseur, la pression maximale que l'on peut atteindre dans la cellule est de 0.1 GPa. Il est à noter que le fait d'écraser les grains est un processus destructif car il ne permet pas toujours de conserver l'information spatiale. Les mesures sont effectuées avec la cellule diamant ouverte ; lors de l'ouverture, les échantillons peuvent se retrouver sur une seule face du diamant ou répartis sur les deux faces.



(a) Photographie de la cellule à compression vue du dessus



(b) Schéma de la cellule vue de profil (Grossemy 2008).

FIGURE 3.15 – Photographie et schéma de la cellule à compression diamants *Diamond Ex'Press*.

Des spectres IR et Raman du diamant sont présentés en Figure 3.16. Dans le spectre IR, les principales bandes du diamant se situent entre 2600 et 1600 cm^{-1} . Pour s'en affranchir, un spectre du diamant seul est acquis, servant de référence, puis soustrait au spectre de l'échantillon analysé sur diamant.

Dans le spectre Raman, la principale bande se situe à 1333 cm^{-1} , lorsque l'échantillon est très fin, le rayon incident excite le substrat et la bande du diamant se superpose alors à la bande "D" des composés organiques aromatiques présents dans l'échantillon. Comme la bande carac-

téristique du diamant est très fine, on peut aisément la soustraire des spectres des échantillons.

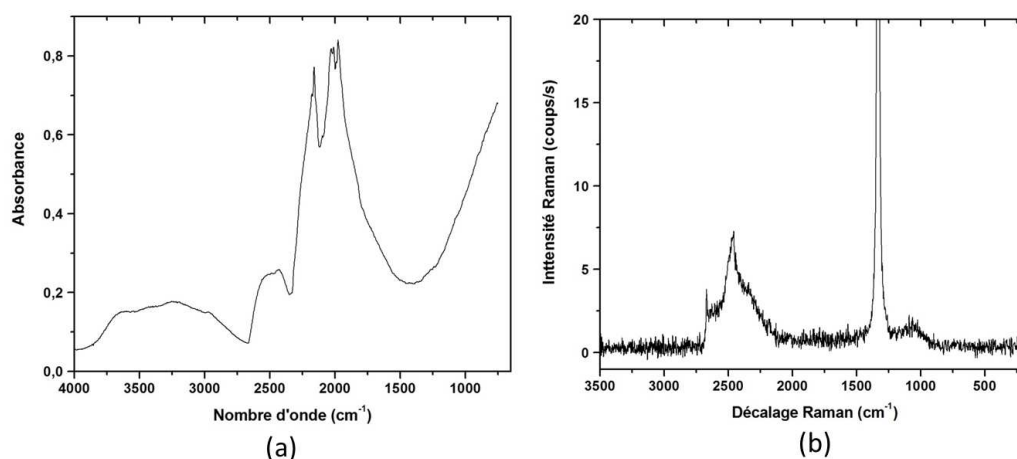


FIGURE 3.16 – Spectres IR (a) et Raman (b) du diamant.

La préparation pour l'analyse des IDPs nécessite un traitement particulier au préalable. En effet, la plupart IDPs envoyés par la NASA sont déposés entre deux lames de verre dans de la graisse de silicone (de formule $n(CH_3)_2SiO$) pour les protéger durant leur transport en avion. Cette graisse présente des bandes dans l'infrarouge, pouvant se superposer à celles des silicates, il est donc nécessaire de nettoyer les IDPs avant de les analyser. Pour cela, on les lave à l'hexane qui dissout la graisse de silicone et s'évapore rapidement sans altérer l'IDP avant de les transférer dans des cellules diamants. Ce protocole de nettoyage est approuvé et utilisé par toute la communauté travaillant sur les IDPs. Cependant, il est à noter que la NASA a récemment modifié son protocole d'envoi, ainsi, les derniers IDPs reçus ont été envoyés entre deux lames de verre sans graisse de silicone.

Toutes les étapes de préparation des échantillons (micromanipulation, lavage et écrasement) se font dans une salle blanche de classe 10000, sous une binoculaire placée sous une hotte de classe 100.

3.3 Analyse des données de micro-spectroscopie IR et Raman.

3.3.1 Analyse de la matière organique aliphatique en IR

La détermination de la densité de colonne de chacun des groupes CH_2 et CH_3 permet de décrire la longueur des chaînes carbonées dans un échantillon. Pour cela, on détermine les aires des bandes dues à chaque vibration en déconvoluant la bande à $3.4 \mu m$ comme illustré en Figure 3.17. Le modèle utilisé pour l'ajustement comporte 5 Gaussiennes, deux correspondant aux vibrations asymétriques des groupes CH_2 et CH_3 , deux aux vibrations symétriques de ces mêmes groupes, et enfin une dernière bande autour de 2900 cm^{-1} pouvant être attribuée à une résonance de Fermi (Dartois et al. 2005).

En utilisant les forces de bandes (notées A) des étirements asymétriques des groupes CH_2 et CH_3 ($A_{CH_2} = 8.4 \times 10^{-18} \text{ cm.group}^{-1}$ et $A_{CH_3} = 1.25 \times 10^{-17} \text{ cm.group}^{-1}$ respectivement (Matrajt et al. 2005)), et la relation 3.2, on peut déterminer le rapport $N(CH_2)/N(CH_3)$. Ce rapport

décrit alors la longueur et/ou la manière dont les chaînes aliphatiques sont ramifiées : plus ce rapport est important, plus les chaînes sont longues et peu ramifiées, caractéristique d'une matière peu évoluée, plus il est petit et plus cela implique que les chaînes sont courtes et/ou très ramifiées, caractéristique d'un matériau plus évolué.

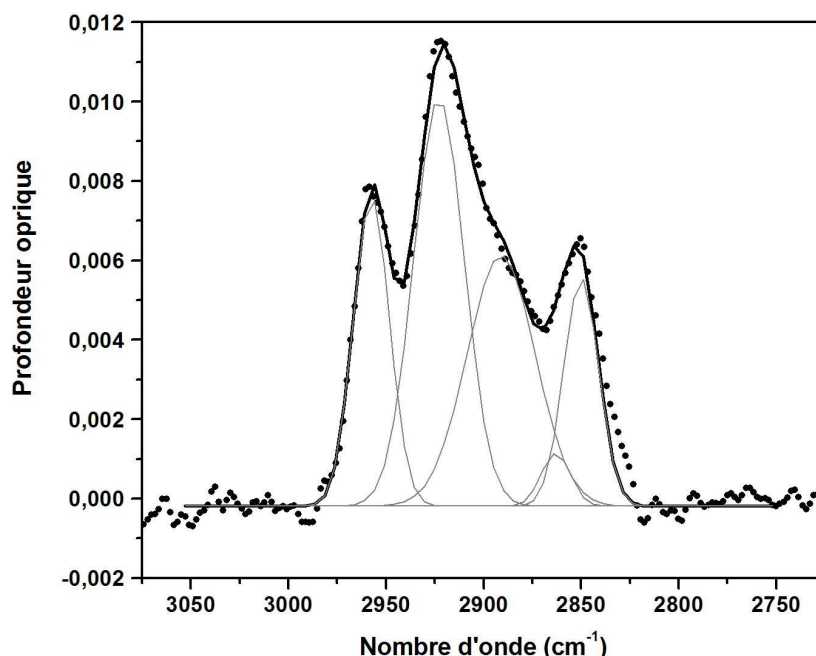


FIGURE 3.17 – Exemple de déconvolution de la bande à $3.4 \mu\text{m}$ dans le spectre IR d'une IDP. Les points représentent les données IR, les bandes représentées par des traits gris sont les 5 gaussiennes utilisées pour l'ajustement, le trait noir représente l'ajustement obtenu.

3.3.2 Analyse de la matière organique aromatique en Raman

Les caractéristiques des bandes "D" et "G" telles que leurs intensités relatives, leurs positions et leurs largeurs à mi-hauteur, sont influencées par le degré d'ordre de la matière aromatique (Busemann et al. 2007; Brunetto et al. 2009). L'irradiation, a tendance à détruire les liaisons moléculaires et donc à augmenter le désordre, alors que le métamorphisme thermique a au contraire tendance à graphitiser la matière, et donc à l'ordonner.

Les mécanismes d'irradiation et de chauffage influent alors sur les caractéristiques des bandes Raman "D" et "G". Leur étude permet donc de déterminer si l'échantillon a subi un fort métamorphisme thermique et/ou une irradiation intense. Pour cela, on représente généralement la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de sa position.

La Figure 3.18 d'après Rotundi et al. (2008) illustre la manière dont les paramètres, largeur à mi-hauteur (FWHM) et position, de la bande "G" évoluent lorsque l'échantillon se graphitise sous le métamorphisme thermique (flèche du bas). La bande "G" se déplace vers de plus grands décalages Raman et sa largeur à mi-hauteur diminue.

A contrario, lorsque la matière se désordonne sous l'effet d'irradiations (flèche du haut) la bande "G" a tendance à s'élargir et se déplacer vers de plus faibles décalages Raman. La zone gris foncé sur la Figure 3.18 correspond à la gamme de paramètres de la bande "G" typique mesurée dans les IDPs, la zone gris clair à celle mesurée dans les chondrites carbonées.

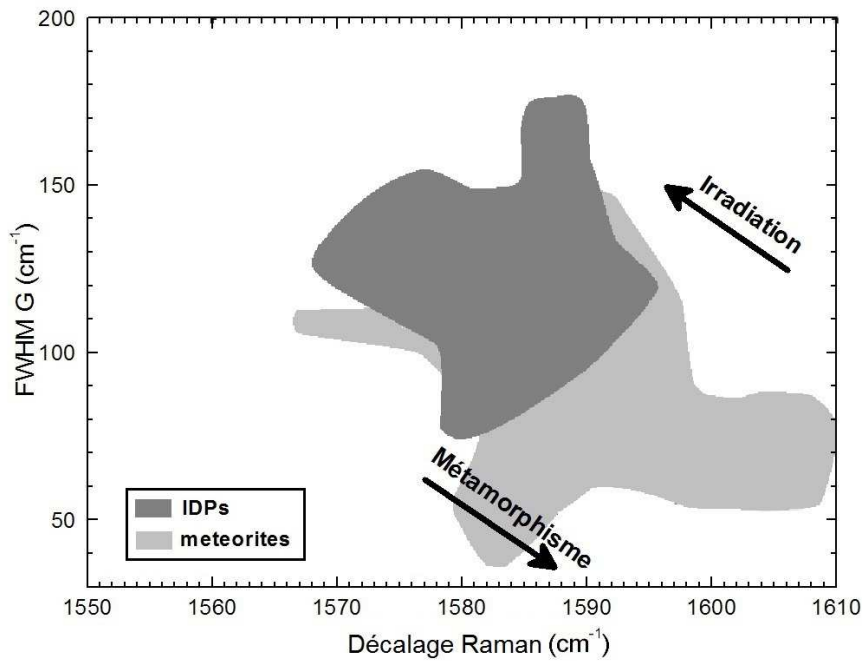


FIGURE 3.18 – Graphique représentant la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de sa position d'après Rotundi et al. (2008). Les flèches indiquent grossièrement l'évolution de la largeur et de la position de la bande G avec le métamorphisme thermique et l'irradiation que subit l'échantillon.

Pour déterminer les caractéristiques de la bande "G", on ajuste les spectres Raman de la matière aromatique avec deux Lorentziennes, une correspondant à la bande "D", l'autre à la bande "G", on en déduit alors leurs largeurs à mi-hauteur, leurs intensités et leurs positions en minimisant le χ^2 . Un exemple typique est donné en Figure 3.19.

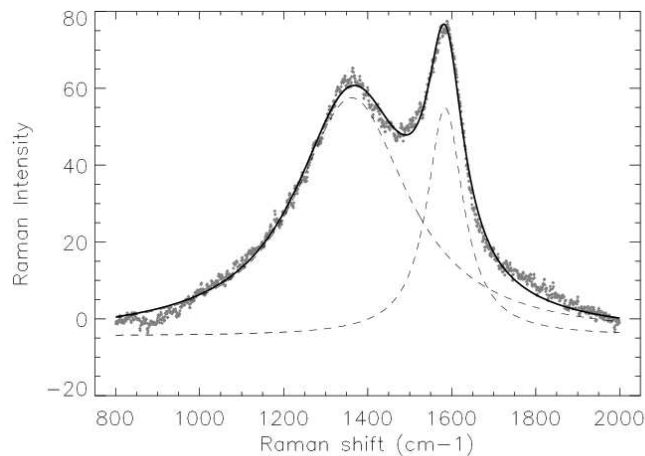


FIGURE 3.19 – Ajustement des bandes D et G dans un spectre Raman d'une IDP. Les points représentent les données, les traits pointillés les deux Lorentziennes et le trait plein représente le résultat de l'ajustement.

Il existe d'autres modèles pour déconvoluer les bandes "D" et "G" utilisant des combinaisons de gaussiennes, de lorentziennes et/ou d'un profil de Breit–Wigner–Fano (BWF). Dans notre travail, nous avons choisi d'utiliser deux lorentziennes car c'est le modèle utilisé dans les précédents travaux de l'équipe, garder ce modèle nous permet donc de comparer les données obtenues dans ce travail avec les données obtenues précédemment, et en particulier avec les données de Raynal (2003) et Rotundi et al. (2008).

3.3.3 Etude quantitative de la matière silicatée en IR

La matière minérale dans les matériaux analysés tout au long de cette thèse, et tout particulièrement les IDPs, est généralement composée de mélanges de différents silicates. Leur spectre IR présente alors une bande autour de 1000 cm^{-1} dans laquelle les contributions de chacun des silicates présents se superposent.

Pour pouvoir déterminer de manière quantitative la composition en silicates ainsi que la cristallinité du matériau analysé, il est nécessaire de déconvoluer la bande à 1000 cm^{-1} . J'ai alors mis au point une procédure numérique qui consiste à combiner des spectres IR de silicates standards pour ajuster au mieux le spectre IR dans la région à 1000 cm^{-1} de l'échantillon analysé. De cette manière, il est donc possible de déterminer la contribution de chaque silicate ainsi que le degré de cristallinité.

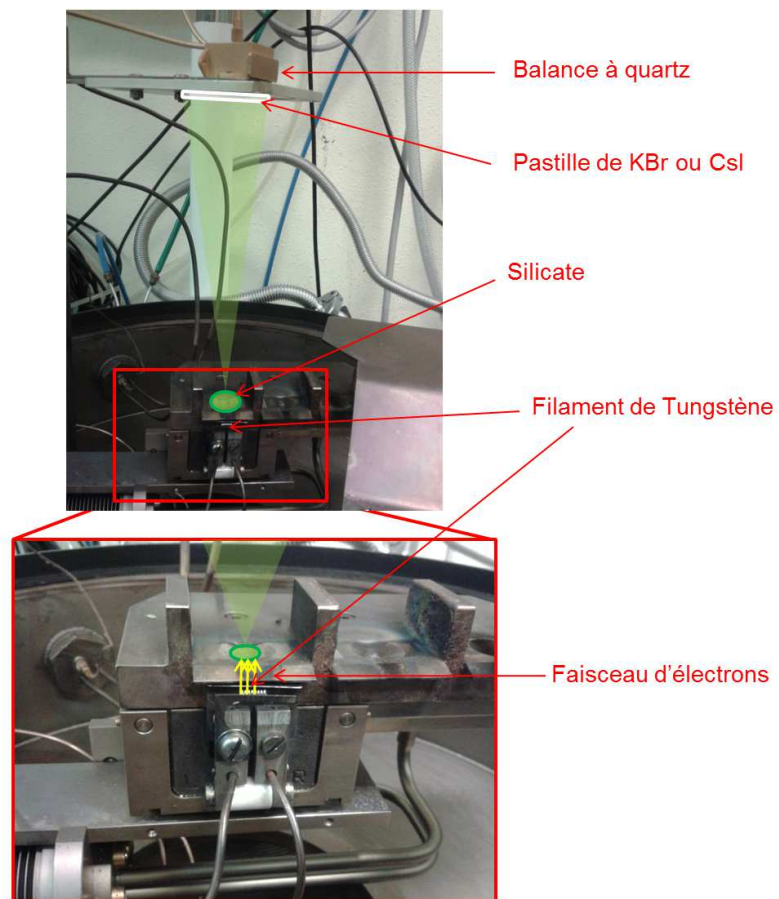
La première étape consiste à acquérir les spectres IR des standards. Nous avons choisi les silicates les plus abondants dans les échantillons extraterrestres et dans les différents environnements astrophysiques. Nous utilisons donc principalement les pôles purs de l'olivine (forstérite, Mg_2SiO_4 , notée Fo dans la suite, et fayalite, Fe_2SiO_4 , notée Fa dans la suite), le pôle pur magnésien du pyroxène (l'enstatite, $MgSiO_3$, notée En dans la suite) ainsi que des composés amorphes de composition d'enstatite, de forstérite et de fayalite. Nous utilisons aussi, lorsque cela est nécessaire, des silicates riches en Ca et Al (mélilite, et anorthite notée An dans la suite) ainsi que de la wollastonite (notée Wo dans la suite).

Concernant les standards cristallins, pour éviter tout effet sur les spectres IR dus au substrat ou à l'épaisseur des standards comme décrits dans la section 3.1.1, nous les avons préparés et analysés de la même manière que nos échantillons extraterrestres, c'est-à-dire que nous en avons extraits quelques grains de quelques dizaines de microns que nous avons déposés et écrasés dans une cellule à compression diamants. Les spectres de ces standards sont acquis avec le même spectromètre que nos échantillons extraterrestres.

Les standards amorphes ont, quant à eux, été préparés à partir des échantillons cristallins par évaporation sous vide sur un substrat adéquat aux analyses. Pour ce faire, nous disposons d'un évaporateur, dont la photographie se trouve en Figure 3.20, dans lequel nous plaçons quelques morceaux du silicate à évaporer (représenté par un cercle vert sur la Figure 3.20). Un filament de tungstène est relié à une haute tension dont le réglage permet de le faire chauffer, celui-ci émet alors des électrons qui sont focalisés sur le silicate à évaporer à l'aide de petits aimants (voir les flèches jaunes sur la Figure 3.20). Le silicate chauffe localement et s'évapore, les vapeurs montent et se déposent sur un substrat (rectangle blanc sur la Figure 3.20), formant alors un film de même composition que le silicate de départ mais sans aucune structure cristalline. L'effet du substrat sur la bande IR à 1000 cm^{-1} des silicates étant moindre pour des composés amorphes (Tamanai et al. 2006), nous utilisons des pastilles de KBr ou de CsI comme substrats pour nos films amorphes.



(a)



(b)

FIGURE 3.20 – Photographies de l'évaporateur vu de l'extérieur (a) et de l'intérieur (b).

Les spectres des standards aussi bien que de l'échantillon analysé sont ensuite corrigés d'une ligne de base linéaire entre 800 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} puis normalisés au pic présentant la plus forte absorbance. Les spectres des standards sont ensuite combinés linéairement et comparés au spectre de l'échantillon analysé, le meilleur ajustement est obtenu lorsque le χ^2 est minimal. Pour tester la validité de notre méthode, nous l'avons appliquée sur des échantillons de compositions connues. Pour cela nous avons préparé des pastilles de KBr dans lesquelles nous avons incorporé des mélanges contrôlés de Fo et d'En. Nous avons parallèlement préparé deux pastilles de KBr dans lesquelles nous avons incorporé uniquement de la forstérite pour l'une et de l'enstatite pour l'autre, ces deux pastilles nous servant de standards pour la déconvolution de la bande à 1000 cm^{-1} . Des spectres IR de toutes nos pastilles ont été acquis et notre méthode de déconvolution a été appliquée aux pastilles contenant les mélanges. Les résultats des déconvolutions sont présentés et dans le tableau 3.1 et en Figure 3.21, les compositions initiales sont retrouvées avec une erreur d'environ 5%.

Pastille	Composition du mélange en masse	Résultat de l'ajustement
1	80% Fo + 20% En	85% Fo + 15% En
2	60% Fo + 40% En	65% Fo + 35% En
3	50% Fo + 50% En	50% Fo + 50% En
4	40% Fo + 60% En	35% Fo + 65% En
5	20% Fo + 80% En	10% Fo + 90% En

TABLE 3.1 – Résultats des ajustements des bandes à 1000 cm^{-1} des spectres IR des pastilles de mélange.

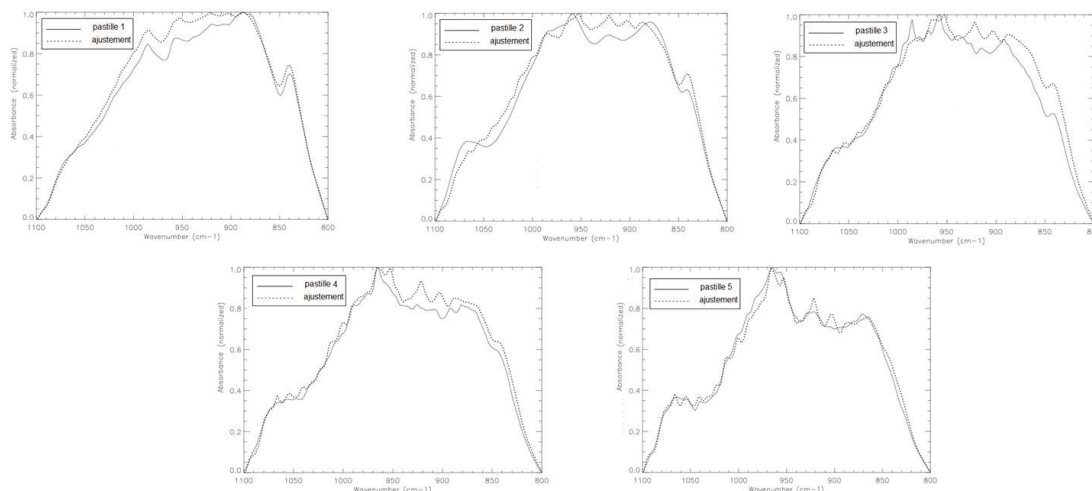


FIGURE 3.21 – Ajustements des spectres IR de pastilles de compositions connues (traits pleins). Les résultats des ajustements sont représentés en traits pointillés. Ces spectres représentent l'absorbance en unité arbitraire en fonction du nombre d'onde entre 1100 et 800 cm^{-1} .

Ces résultats montrent donc que nous pouvons accéder à la composition des silicates dans les échantillons extraterrestres avec une erreur en composition de 5%.

Les trois techniques présentées dans ce chapitre ainsi que l'analyse des composantes silicatées et

organiques ont été appliquées à trois types de matériaux extraterrestres : des IDPs, une chondrite carbonée appelée Paris ainsi que deux grains issus de la mission Stardust analysés dans le cadre d'une collaboration franco-italienne impliquant l'équipe "Astrochimie et Origines" de l'IAS et deux autres équipes Italiennes. Les résultats obtenus relatifs à chacun de ces types d'échantillons sont présentés dans les trois chapitres suivants.

Chapitre 4

Etude des IDPs en micro-spectroscopie IR, Raman et MEB/EDX

Sommaire

4.1	Description des échantillons analysés	71
4.2	Composition élémentaire des IDPs	73
4.3	Analyse de la composante silicatée	78
4.4	Analyse de la composante organique	81
4.4.1	Micro-spectroscopie IR	81
4.4.2	Micro-spectroscopie Raman	83
4.5	Relation entre matière organique aliphatique et matière silicatée dans les IDPs	85
4.6	Etude expérimentale de la formation de matière organique sur des surfaces silicatées	87
4.6.1	Photochimie UV des glaces	87
4.6.2	Réactions de type Fischer-Tropsch sur des surfaces silicatées	89
4.7	Conclusion	91

Au cours de ma thèse, j'ai analysé 34 IDPs en combinant les μ -spectroscopies IR et Raman aux données issues de la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX). Plusieurs de ces particules n'ont pas été préalablement classées par la NASA, je les ai alors triées en fonction de leurs compositions élémentaires obtenues par MEB-EDX.

Sur les 34 IDPs, nous en avons classé 13 (soit $\sim 38\%$) comme contaminations terrestres : 4 d'entre elles étaient composées uniquement de matériaux organiques, 4 étaient composées presque exclusivement de NaCl, 2 particules étaient des sphérules d'oxydes d'aluminium riches en soufre, 2 étaient des alliages, enfin, 1 particule était principalement composée de carbonates.

Parmi les 21 particules restantes potentiellement cosmiques, 8 se sont révélées riches en olivine, 5 en pyroxène, 4 en phyllosilicates, 2 en silicates de Ca et Al, 1 est un sulfure et 1 un oxyde de fer.

Par le passé, de nombreuses études se sont focalisées sur les composantes minérales des IDPs, ou alors sur leurs composantes organiques, mais peu d'entre elles se sont consacrées à étudier les deux composantes à la fois (Flynn et al. 2003; Starkey & Franchi 2013).

Dans le cadre de cette thèse, je me suis focalisée sur les IDPs dites "anhydres", c'est-à-dire sur les IDPs riches en olivine et pyroxène ainsi que ceux contenant des composés amorphes de composition d'olivines et de pyroxènes (soit $\sim 62\%$ des particules éventuellement cosmiques), dans

le but d'étudier d'éventuels liens entre matière silicatée et matière organique. Ces deux composantes, prépondérantes dans un certain nombre d'environnements astrophysiques, auraient pu interagir dans les premiers stades d'évolution de notre Système solaire. L'étude combinée des silicates et des organiques dans les matériaux extrêmement primitifs que sont les IDPs, pourrait permettre de mieux comprendre comment silicates et organiques ont évolué ensemble et le rôle que les silicates ont pu jouer dans la formation des matériaux organiques.

4.1 Description des échantillons analysés

Parmi les 13 IDPs riches en olivine ou pyroxène, 10 ont présenté des spectres IR dont on peut analyser à la fois la composante silicatée et la composante organique aliphatique. Nous avons ajouté, en plus de ces 10 IDPs, les données IR et Raman de 2 autres IDPs : l'IDP L2021 C5 provenant de Brunetto et al. (2011) et l'IDP L2021 D7 étudiée par Raynal et al. (2000), analysées toutes deux dans le groupe "Astrochimie et Origines".

Les IDPs étudiées ici proviennent des collecteurs L2021, L2036, L2076, L2079 et L2083. Trois ont été classées par la NASA comme cosmiques (IDPs L2021 C5, L2021 D7 et L2071 E36), trois comme possiblement cosmiques (L2083 B7, L2083 E11 et L2083 E15), les six autres n'ont pas été classées (L2021 Q3, L2036 AE3, L2036 AE4, L2036 AG1, L2076 H1 et L2079 J1). Les caractéristiques de chacune de ces IDPs sont résumées dans le tableau 4.1.

Toutes les IDPs ont été déposées et écrasées dans des cellules diamants, seules les particules reçues dans de la graisse de silicone ont été lavées à l'hexane. Il est important de noter qu'aucun traitement chimique (attaques acides avec du HF ou HCl par exemple) n'a été effectué, dans le but de préserver aussi bien la matière minérale qu'organique.

Les douze particules étudiées ici sont toutes des particules poreuses, comme le montrent les images obtenues au MEB en figure 4.1 acquises après écrasement des IDPs.

Collecteur	Particule	Taille	Classification	Graisse de silicone ?
L2021	C5	32 μm x 10 μm	Cosmique	Oui
L2021	D7	25 μm x 16 μm	Cosmique	Oui
L2021	Q3	14 μm	Non classée	Oui
L2036	AE3	10 μm	Non classée	Oui
L2036	AE4	12 μm	Non classée	Oui
L2036	AG1	16 μm	Non classée	Oui
L2071	E36	12 μm	Cosmique	Non
L2076	H1	10 μm	Non classée	Non
L2079	J1	10 μm x 20 μm	Non classée	Non
L2083	B7	11 μm x 8 μm	Possiblement Cosmique	Non
L2083	E11	13 μm x 11 μm	Possiblement Cosmique	Non
L2083	E15	15 μm x 12 μm	Possiblement Cosmique	Non

TABLE 4.1 – *Caractéristiques de chaque IDP étudiée. La première et deuxième colonnes indiquent le collecteur et la référence de l'IDP respectivement, la troisième donne la taille de l'IDP avant écrasement, la quatrième indique si l'IDP est classée par la NASA et comment, enfin, la dernière colonne indique si l'IDP a été envoyée par la NASA dans de la graisse de silicone ou pas.*

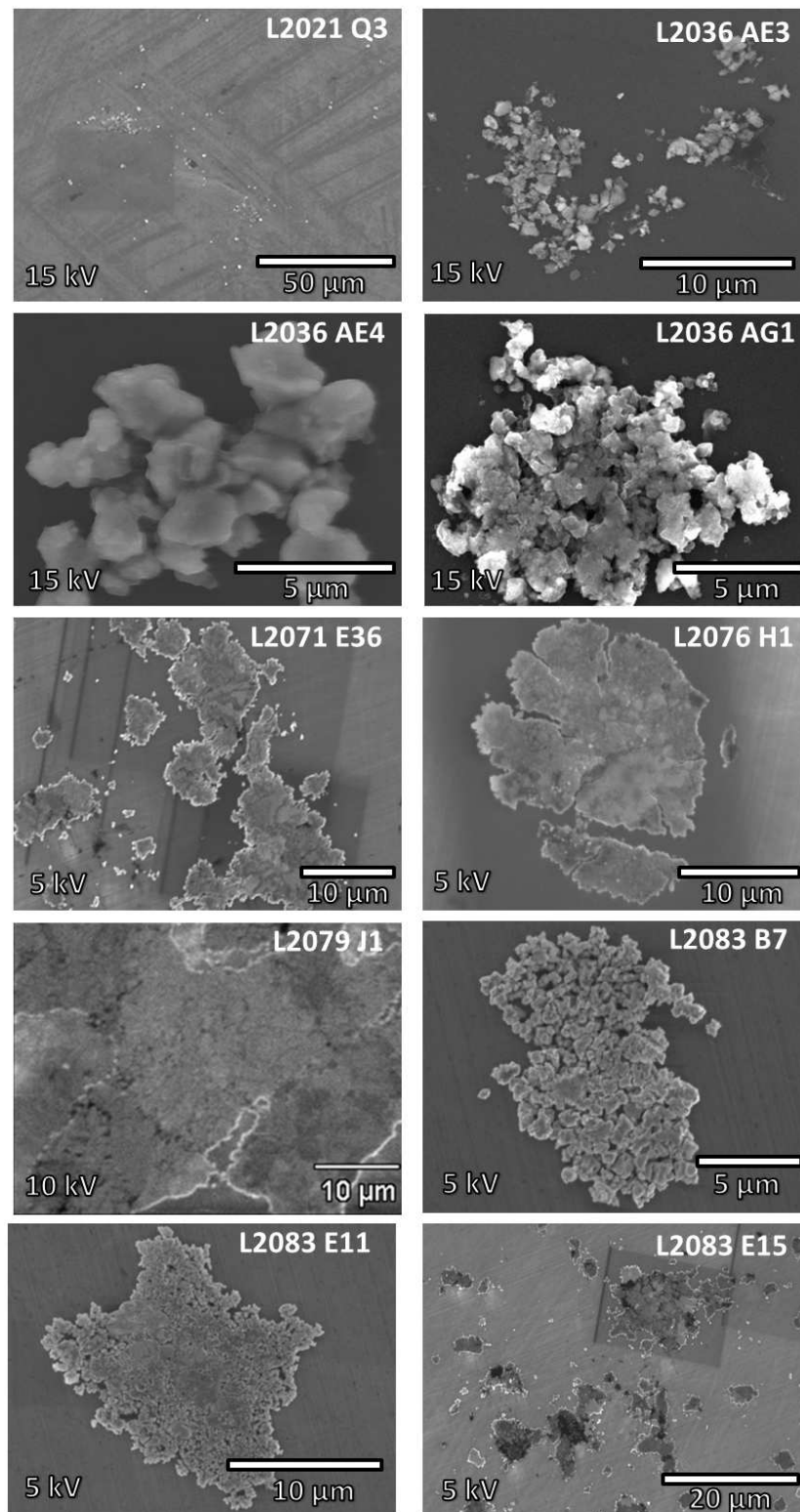


FIGURE 4.1 – Images électroniques des dix IDP analysées dans le cadre de ma thèse après écrasement. L'échelle et la tension d'accélération utilisées sont indiquées sur chaque image. Aucune image de L2021 D7 (Raynal et al. 2000) n'a été acquise. Les données MEB concernant l'IDP L2021 C5 peuvent être trouvées dans Brunetto et al. (2011). les IDPs L2021 Q3 et L2083 E15 se sont fragmentées pendant l'écrasement, comme on peut le voir dans la première et dans la dernière image, ce qui montre leur caractère particulièrement plus friable que les autres IDPs.

4.2 Composition élémentaire des IDPs

Des spectres EDX de chaque IDP ont été acquis de manière à, d'une part, vérifier que leur composition est compatible avec celle des grains extraterrestres typiques, i.e. sont composés de Si, Mg, O, Fe, éventuellement S, Ni, Ca, et d'autre part, de détecter d'éventuels enrichissement en Fer ou Calcium. Cette information nous guide dans le choix des pôles purs des silicates à intégrer dans la procédure d'ajustement de la bande à 1000 cm^{-1} décrite dans la section 3.3.3 que l'on a appliquée aux IDPs étudiés ici. La composition élémentaire de chaque IDP est discutée ci dessous.

L'IDP **L2021 C5**, classée par la NASA comme cosmique et étudiée par Brunetto et al. (2011), présente un spectre EDX (Figure 4.2) montrant que L2021 C5 est composée de Mg, de Si, O et Fe ainsi que de soufre (S). Les intensités importantes des raies du Fe et du S à la fois signent probablement une forte présence de sulfures. Le spectre présenté ici est un spectre fourni par la NASA.

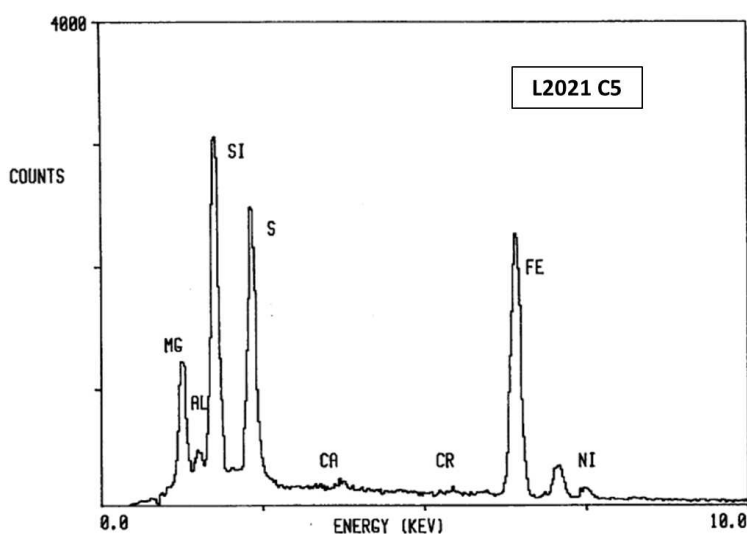


FIGURE 4.2 – Spectre EDX de l'IDP L2021 C5 fourni par la NASA. Pour des informations complémentaires sur la composition élémentaire de L2021 C5, voir les mesures obtenues par Brunetto et al. (2011).

L'IDP **L2021 D7**, classée comme possiblement cosmique par la NASA, a été écrasée sur KBr et étudiée par Raynal et al. (2000). Elle est composée de Mg, Si, O et Fe comme le montre la Figure 4.3 fournie par la NASA signant la présence probable de silicates. Il est aussi très riche en Ca, ce qui peut signifier la présence de carbonates ou de silicates riches en Ca.

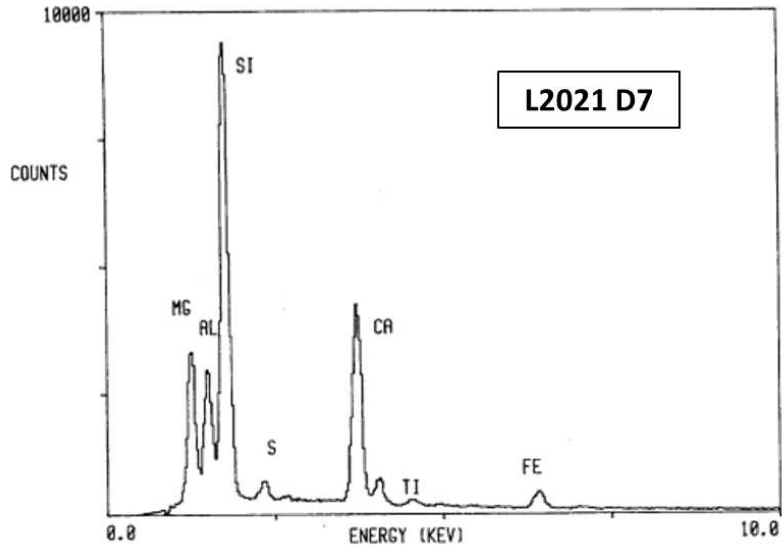


FIGURE 4.3 – Spectre EDX de l'IDP L2021 D7 fourni par la NASA. Aucune autre mesure EDX de cette IDP n'a été effectuée.

Le spectre EDX de l'IDP **L2021 Q3** non classée par la NASA, acquis avec une tension d'accélération de 15kV est montré en Figure 4.4. Ce spectre révèle que L2021 Q3 est composée principalement de Mg, Si, O et Fe et contient très peu de Ca.

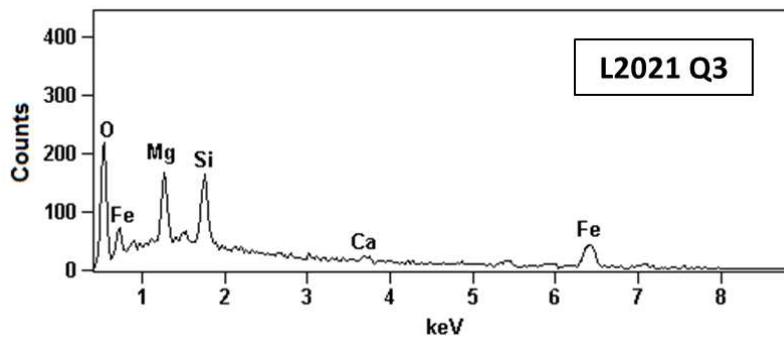


FIGURE 4.4 – Spectre EDX de l'IDP L2021 Q3 obtenu avec une tension de 15 kV.

L'IDP **L2036 AE3**, non classée par la NASA, est très riche en Fe comme le montre son spectre EDX acquis avec une tension de 15kV en Figure 4.5. Le soufre semble aussi abondant il est donc possible que cette IDP contiennent des sulfures de Fe.

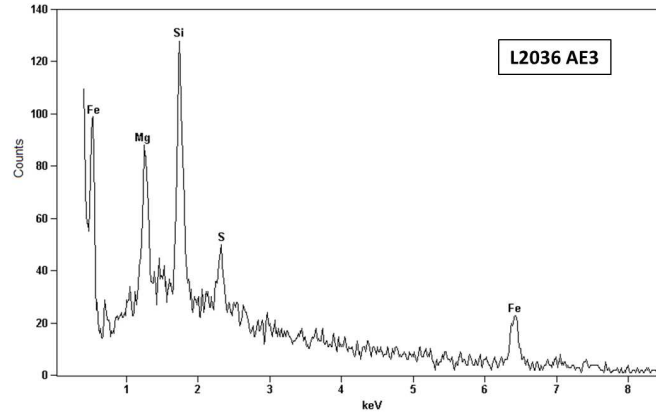


FIGURE 4.5 – Spectre EDX de l'IDP L2021 AE3 obtenu avec une tension de 15 kV.

Le spectre EDX de l'IDP **L2036 AE4**, non classée par la NASA, (Figure 4.6) montre la présence d'une grande quantité de Fe ainsi que de Ni. La raie du soufre est quant à elle assez peu importante comparée à celle du fer, il est donc possible que le fer soit sous forme d'oxydes et/ou dans les silicates.

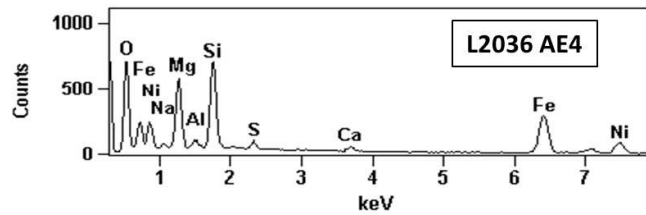


FIGURE 4.6 – Spectre EDX de l'IDP L2021 AE4 obtenu avec une tension de 15 kV.

L'IDP **L2036 AG1**, qui n'a pas été classée par la NASA, est composé principalement de Mg et Si, Fe, O et S comme on peut le voir sur son spectre EDX en Figure 4.7 obtenu à 15kV signifiant la présence probable de silicates ainsi que de sulfures de Fe.

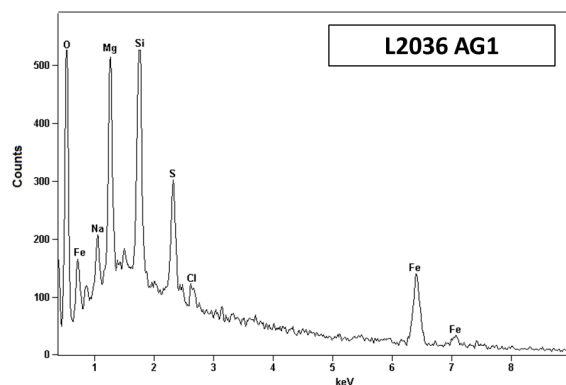


FIGURE 4.7 – Spectre EDX de l'IDP L2021 AG1 obtenu avec une tension de 15 kV.

L'IDP **L2071 E36** est une particule classée comme cosmique par la NASA. Elle contient une grande quantité de Fe comme l'indique l'importance de la raie du Fe dans son spectre EDX (Figure 4.8). La raie du S est peu intense, il est donc probable que le Fe se trouve dans des oxydes ou encore dans des silicates.

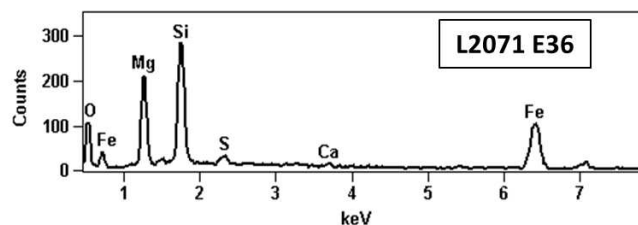


FIGURE 4.8 – Spectre EDX de l'IDP L2071E36 obtenu avec une tension de 15 kV.

Le spectre EDX (Figure 4.9) de l'IDP **L2076 H1** (particule non classée par la NASA) obtenu avec une tension d'accélération de 8kV montre une forte présence de S ainsi que du Fe signalant la présence probable de sulfures. Cette IDP contient très certainement des silicates puisque les raies du Mg, du Si et de l'Oxygène sont aussi présentes.

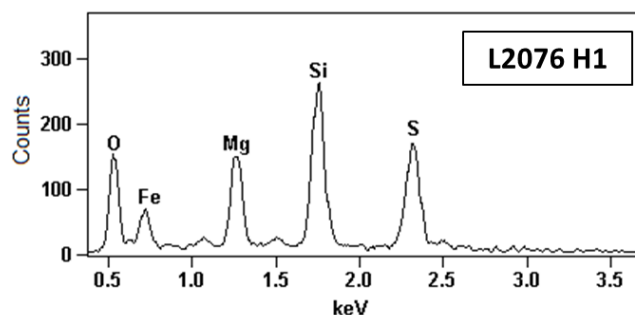


FIGURE 4.9 – Spectre EDX de l'IDP L2076 H1 obtenu avec une tension de 8 kV.

L2079 J1 est une IDP non classée par la NASA. Elle est composée principalement de Mg, Si, O, Fe et Al (Figure 4.10), signalant la présence de silicates.

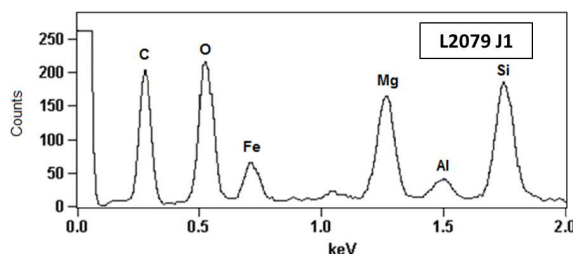


FIGURE 4.10 – Spectre EDX de l'IDP L2079 J1 obtenu avec une tension de 8 kV.

L'IDP **L2083 B7**, classée comme possiblement cosmique, présente un spectre EDX (Figure 4.11) typique de particules cosmiques, c'est-à-dire présentant les raies de Mg, Si, O, Fe et Ni.

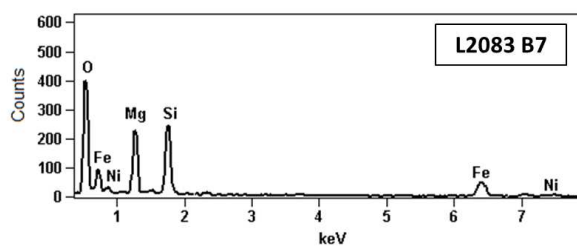


FIGURE 4.11 – Spectre EDX de l'IDP L2083 B7 obtenu avec une tension de 15 kV.

L2083 E11 est classée comme possiblement cosmique et présente un spectre EDX qui montre la présence de Mg, Fe et Si (Figure 4.12). Il est très probable que L2083 E11 soit composée de silicates.

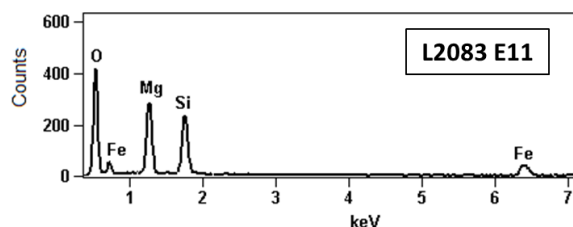


FIGURE 4.12 – Spectre EDX de l'IDP L2083 E11 obtenu avec une tension de 15 kV.

L2083 E15 est classée comme possiblement cosmique. Cette IDP est composée, comme les deux précédentes, de Mg, Fe et Si (Figure 4.13).

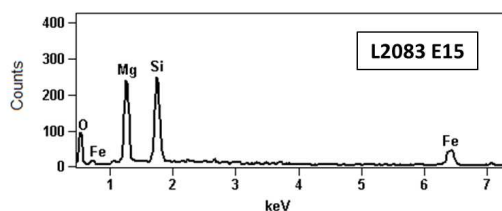


FIGURE 4.13 – Spectre EDX de l'IDP L2083 E15 obtenu avec une tension de 15 kV.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons dans un premier temps à la matière silicatée présente dans ces IDPs, dans un deuxième temps à la composante organique, aussi bien en IR pour étudier la matière aliphatique qu'en Raman pour étudier la matière aromatique. Les liens entre les composantes silicatées et organiques déduits des données IR seront ensuite discutés.

4.3 Analyse de la composante silicatée

Les spectres IR des douze IDPs entre 4000 cm^{-1} et 700 cm^{-1} sont présentés en figure 4.14. La région $2700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ n'est pas montrée car elle correspond à la zone où l'on trouve les bandes caractéristiques du diamant, elle ne sera donc pas discutée dans la suite. Tous les IDPs contiennent des silicates (bandes entre 1200 cm^{-1} et 700 cm^{-1}) ainsi que de la matière organique aliphatique (entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}). Certains d'entre eux contiennent aussi de la matière organique aromatique (bande des C-C autour de 1600 cm^{-1}) ainsi que des cétones (bande des C=O autour de 1740 cm^{-1}).

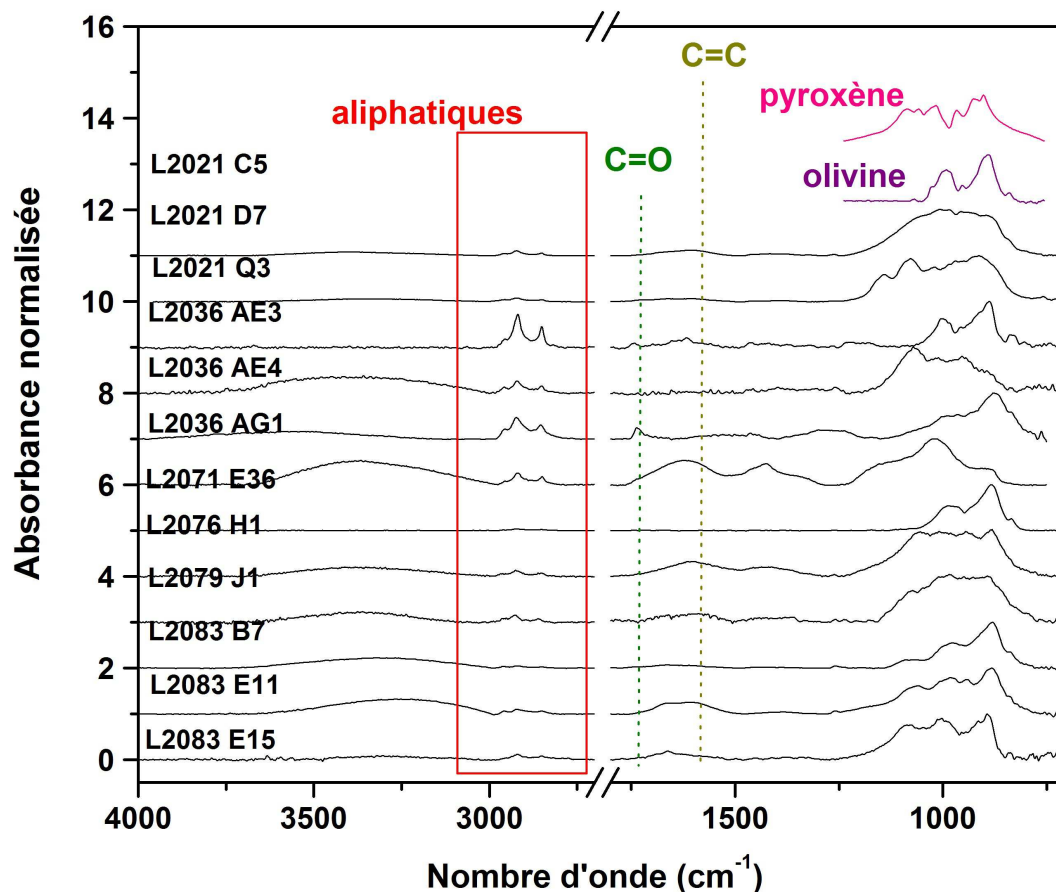


FIGURE 4.14 – Spectres IR des douze IDPs entre 4000 cm^{-1} et 700 cm^{-1} . L'identification des IDPs est donnée au-dessus de leurs spectres. Tous les spectres sont corrigés de leur ligne de base et normalisés au pic présentant la plus forte absorbance dans la région 1200 cm^{-1} - 700 cm^{-1} . Les données entre 2700 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} ne sont pas montrées. Les spectres dans la gamme 1200 cm^{-1} - 650 cm^{-1} d'une olivine (en mauve) et d'un pyroxène (en rose) sont aussi donnés sur la figure.

Dans le but d'étudier de manière précise la composition de nos IDPs de façon quantitative, nous avons appliqué la procédure d'analyse de la bande des silicates à 1000 cm^{-1} décrite dans la section 3.3.3 aux douze particules. Le choix d'intégrer dans la procédure d'ajustement les pôles calciques ou ferreux des standards de silicates est basé sur la composition élémentaire des IDPs obtenue en EDX.

L'analyse de la bande des silicates de l'IDP L2021 D7 suggère qu'elle contient des silicates riches en Ca. Cela est corroboré par le spectre EDX (figure 4.3 qui montre une forte présence de Ca). Le spectre IR ne montrant pas une forte présence de carbonates (absence de la bande autour de 1430 cm^{-1}) et aucune autre espèce riche en Ca n'ayant été détectée, il est très probable que le Ca soit porté par les silicates.

Pour les IDPs L2036 AE4 et L2071 E36, les pôles ferreux de l'olivine ont été intégrés dans la procédure d'ajustement puisque leur spectres EDX (figures 4.6 et 4.8 respectivement) montrent une présence significative de Fe. Dans le cas de L2036 AE4, la bande du soufre dans le spectre EDX est aussi observée. Cependant, une cartographie EDX de cette IDP, présentée en Figure 4.15, montre que le Fe est réparti dans l'ensemble du grain et n'est pas directement corrélé au S.

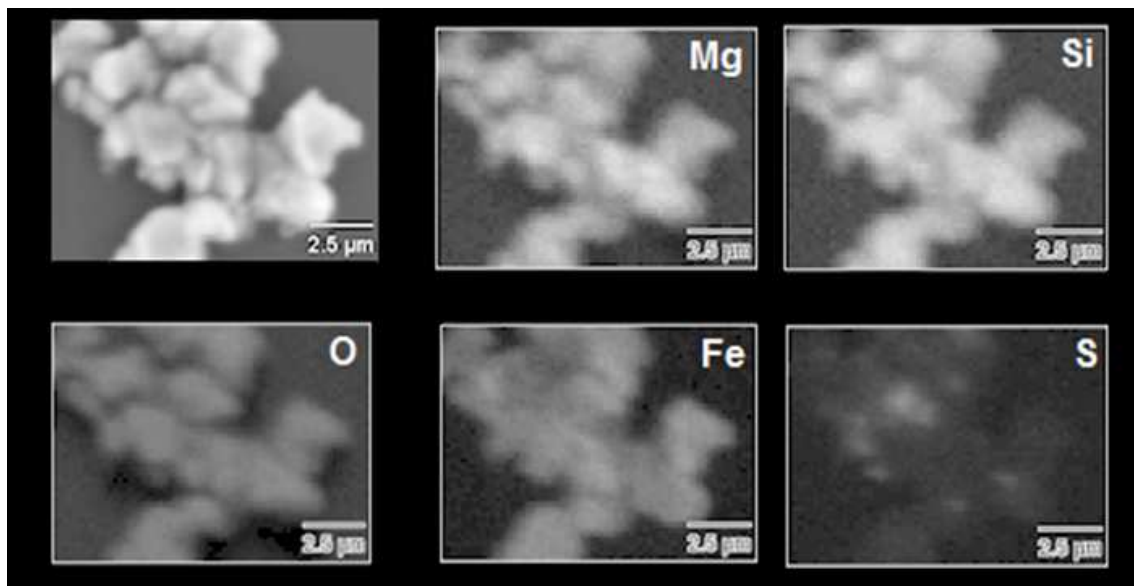


FIGURE 4.15 – Cartographies EDX de l'IDP L2036 AE4. L'image en haut à droite est l'image électronique de l'IDP, les cinq autres images montrent la distribution de Mg, du Si, de l'O, du Fe et du S. On voit dans ces images que le soufre est localisé dans des régions spécifiques contrairement au Fe qui est réparti de manière assez homogène dans tout le grain.

De plus, les spectres Raman de L2036 AE4 ont montré la présence des bandes caractéristiques de l'olivine dont les positions dépendent de la teneur en Fe. Les positions de ces bandes, déterminées à l'aide d'un ajustement par deux Lorentziennes, sont compatibles avec un rapport $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) = 0.4$.

L'IDP L2021 C5 présente une bande des silicates autour de 1000 cm^{-1} particulièrement large, dont les structures sont peu visibles. Cela est probablement dû à un écrasement insuffisant, entraînant alors un élargissement des bandes IR des silicates. Il n'est donc pas possible, pour cette IDP, d'utiliser dans la procédure d'ajustement les spectres IR de nos standards, ces der-

niers étant très bien écrasés donc d'épaisseur certainement très différente de celle de l'IDP. Des cartographies réalisées en IR montrent que L2021 C5 contient une zone composée uniquement d'olivine, une zone uniquement de pyroxène, et une zone uniquement d'un composé amorphe (Brunetto et al. 2011), je me suis donc servie de ces spectres "purs" comme standards pour L2021 C5. La partie amorphe semblant être un mélange d'olivine et de pyroxène, sa composition exacte est déterminée en appliquant notre procédure d'ajustement avec nos standards amorphes.

Les ajustements obtenus sont montrés en figure 4.16, les spectres en traits pleins correspondant aux IDPs, les spectres en tiretés correspondant aux ajustements. Le tableau 4.2 donne, pour chaque IDP, le rapport olivine/(olivine+pyroxène) (noté ol/(ol+px)), le rapport Mg/(Mg+Fe), le rapport Ca/(Ca+Mg) dans les pyroxènes et la fraction amorphe, tous ces paramètres étant déduits des ajustements effectués pour chaque IDP.

IDP	ol/(ol+px)	Mg/(Mg+Fe)	Ca/(Ca+Mg)	Fraction amorphe
L2021 C5	0.7	1	0	35%
L2021 D7	0.1	1	0.6	0%
L2021 Q3	1	0.95	-	0%
L2036 AE3	0	1	0	0%
L2036 AE4	1	0.45	-	0%
L2036 AG1	0.15	1	0.025	80%
L2071 E36	1	0.75	-	5%
L2076 H1	0.3	1	0.075	0%
L2079 J1	0.7	1	0	45%
L2083 B7	0.95	1	0	0%
L2083 E11	0.65	1	0	0%
L2083 E15	0.35	1	0	0%

TABLE 4.2 – *Composition des silicates de chaque IDP, donnée par la procédure d'ajustement de la bande à 1000 cm^{-1} . La première colonne donne la référence de l'IDP, la seconde donne le rapport olivine/(olivine+pyroxène), la troisième donne le rapport Mg/(Mg+Fe), la quatrième donne le rapport Ca/(Ca+Mg) dans les pyroxènes (s'il y en a) et la dernière donne la fraction amorphe (en %).*

Le tableau ci-dessus nous permet de distinguer deux familles d'IDPs : les IDPs riches en olivine présentant un rapport $\text{ol}/(\text{ol}+\text{px}) > 0.5$ (IDPs L2021 C5, L2021 Q3, L2036 AE4, L2071 E36, L2079 J1, L2083 B7 et L2083 E11) et les IDPs riches en pyroxène, présentant un rapport $\text{ol}/(\text{ol}+\text{px}) < 0.5$ (IDPs L2021 D7, L2036 AE3, L2036 AG1, L2076 H1 et L2083 E15). La plupart des IDPs analysées ici sont riches en Mg, contiennent peu de Ca (excepté L2021 D7) et sont plutôt cristallins.

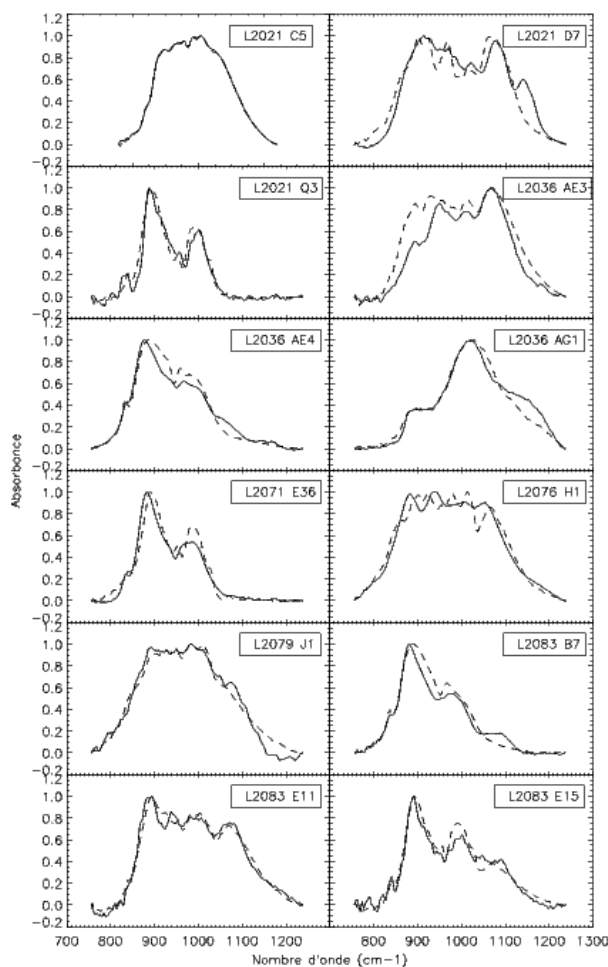


FIGURE 4.16 – Ajustements (traits tiretés) de la bande à 1000 cm^{-1} des silicates dans les spectres IR de nos IDPs (traits pleins).

4.4 Analyse de la composante organique

4.4.1 Micro-spectroscopie IR

Les spectres IR des 12 IDPs présentés en figure 4.14 montrent qu’elles contiennent toutes des composés organiques, leur nature variant d’une IDP à l’autre. Les 12 IDPs sont composées de matière aliphatique, comme le montre la présence de bandes autour de 2900 cm^{-1} (mises en évidence par un rectangle rouge sur la figure 4.14), certaines (L2021 D7, L2021 Q3, L2036 AE4, L2083 B7 et L2083 E15) sont aussi composées de cétones, comme l’atteste la bande autour de 1740 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O (mise en évidence par un trait pointillé vert) et certaines présentent la bande caractéristique de la liaison C=C dans les cycles aromatiques (L2021 C5, L2021 D7, L2021 Q3, L2036 AG1, L2076 H1, L2079 J1, L2083 B7, L2083 E11 et L2083 E15).

Les rapports CH_2/CH_3 , caractérisant les longueurs de chaînes et/ou la manière dont elles sont ramifiées, ont été déterminés pour chaque IDP comme décrit dans la section 3.3.1. Les ajustements des bandes autour de 2900 cm^{-1} sont présentés en figure 4.17, les valeurs des rapports CH_2/CH_3 mesurés sont données dans le tableau 4.3.

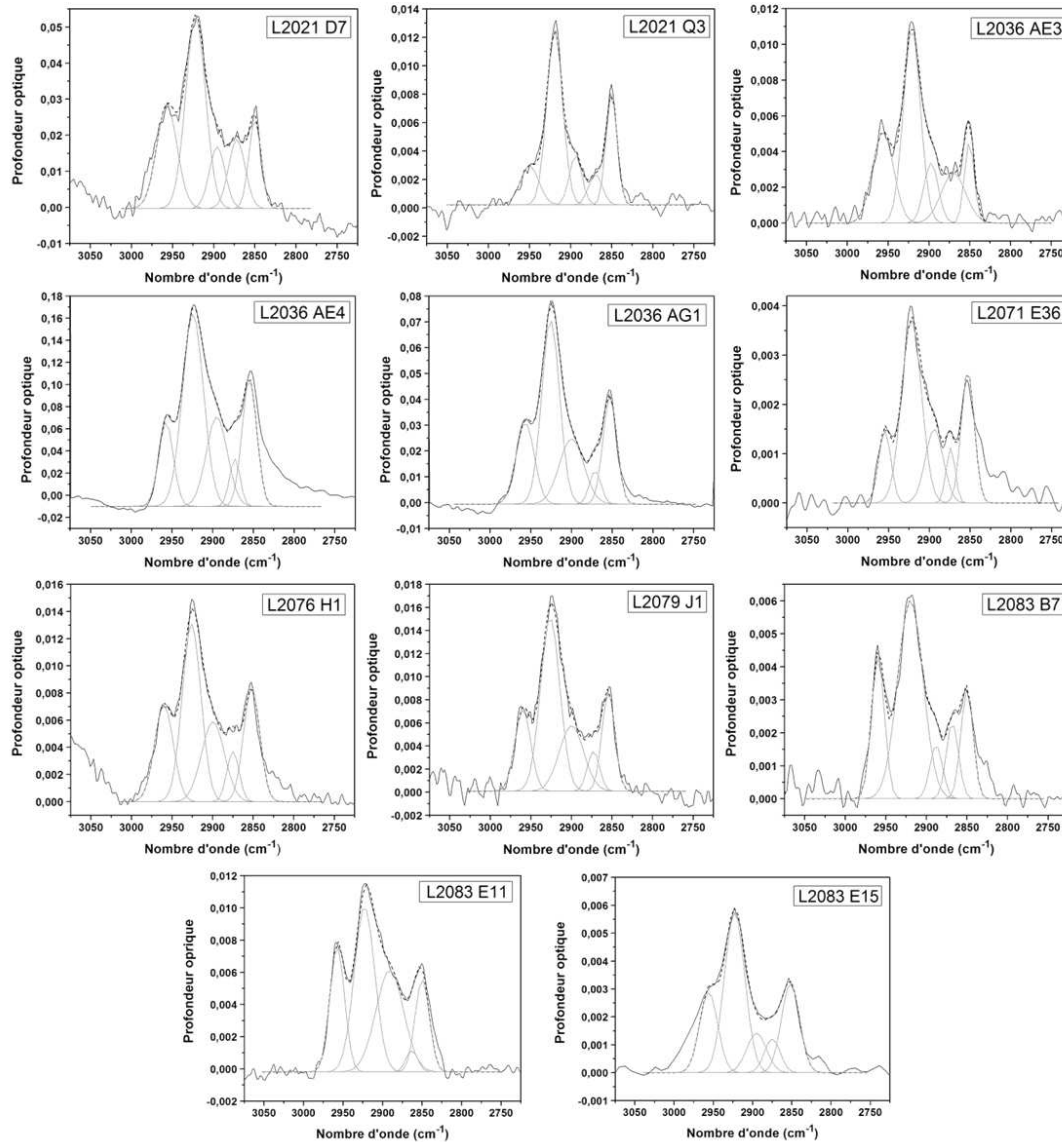


FIGURE 4.17 – Ajustement des bandes autour de 2900 cm^{-1} caractéristiques des C-H aliphatiques. Les courbes noires représentent les données IR des IDPs, les lignes grises en trait plein représentent les gaussiennes utilisées pour les ajustements et les traits pointillés noirs sont les résultats des ajustements.

Ces rapports s'étalent de 2.5 à 6.1, le rapport CH_2/CH_3 moyen se situant auour de 3.9, ces valeurs sont tout à fait cohérentes avec celles mesurées généralement dans les IDPs (Flynn et al. 2003; Matrajt et al. 2005, 2013).

Sur la figure 4.14, on peut voir que les bandes caractéristiques des aliphatiques présentent des variations d'abondances importantes d'une IDP à l'autre. Pour quantifier cela, nous déterminons la densité de colonne des C-H aliphatiques, calculée à partir de l'aire de la bande entre 2700 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} en utilisant une force de bande de $7 \times 10^{-17}\text{ cm.groupe}^{-1}$ (Dartois et al. 2004a), rapportée à la densité de colonne des Si-O dans les silicates, calculée à partir de la bande à 1000 cm^{-1} et en utilisant une force de bande de $2 \times 10^{-16}\text{ cm.groupe}^{-1}$ (Djouadi et al. 2011, et

IDP	Silicate dominant	CH ₂ /CH ₃	N _{aliph} /N _{SiO}
L2021 C5	olivine	3.9 ± 0.3 ^a	2.3%
L2021 D7	pyroxène	2.7 ± 0.3	5.8%
L2021 Q3	olivine	5.7 ± 0.7	46%
L2036 AE3	pyroxène	2.5 ± 0.4	23%
L2036 AE4	olivine	4.9 ± 0.9	14%
L2036 AG1	pyroxène	3.3 ± 0.1	28%
L2071 E36	olivine	6.1 ± 0.9	6.4%
L2076 H1	pyroxène	2.8 ± 0.1	9.9%
L2079 J1	olivine	3.9 ± 0.1	13%
L2083 B7	olivine	4.2 ± 0.3	7.8%
L2083 E11	pyroxène	2.8 ± 0.1	11.3%
L2083 E15	olivine	3.4 ± 0.1	13.9%

TABLE 4.3 – *Silicate dominant dans l'IDP, rapport CH₂/CH₃ et densité de colonne des aliphatiques (entre 2700 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹) comparée à la densité de colonne de la liaison Si-O autour de 1000 cm⁻¹ notée N_{aliph}/N_{SiO} et donnée en %.*

^aValeur provenant de Brunetto et al. (2011).

références citées). Le rapport ainsi obtenu, noté N_{aliph}/N_{SiO} dans la dernière colonne du tableau 4.3, varie de 2.3% à 46 %.

L'IDP L2021 Q3 est particulièrement riche en matière organique, de manière similaire aux UCAMMs (UltraCarbonaceous Antarctic Micro-Meteorites) qui contiennent peu de silicates par rapport aux matériaux organiques. Cependant, dans le cas des UCAMMs, les organiques sont plutôt des composés aromatiques riches en N et sont peu constitués d'aliphatiques. Si on exclut cette IDP très particulière, le contenu en matière carbonée ramené au contenu en silicates varie de 2.3 % à 28 % avec une valeur moyenne autour de 13 %, ce qui représente en moyenne une valeur 3 à 6 fois supérieure à celle mesurée généralement dans les chondrites carbonées.

4.4.2 Micro-spectroscopie Raman

Les spectres Raman des 12 IDPs ont présenté les bandes "D" et "G" caractéristiques de la matière organique aromatique. Nous avons donc appliqué la procédure décrite dans la section 3.3.2 pour caractériser l'altération thermique subie par ces IDPs.

Dans le cas particulier de L2021 Q3, les bandes "D" et "G" sont très structurées (voir le spectre Raman en figure 4.18), il n'est donc pas possible d'ajuster les données avec deux lorentziennes. Le modèle choisi est donc constitué de quatre lorentziennes et une gaussienne, de manière similaire à un modèle de Sadezky et al. (2005).

La largeur à mi-hauteur de la bande "G" en fonction sa position pour chaque IDP est représentée dans la figure 4.19. Les gammes de métamorphisme thermique subies varient énormément, en particulier pour les IDPs riches en olivine, où l'on voit que l'IDP L2021 Q3 est très graphitisé, il a donc probablement subi un métamorphisme thermique extrêmement important alors que L2071 E36 semble au contraire très destructuré. Il est possible que les olivines proviennent de corps parents plus variés (astéroïdes et comètes) que les IDPs riches en pyroxène, cela est cohérent avec les analyses menées par Sandford & Bradley (1989) qui concluent, après avoir déduit les vitesses d'entrée atmosphérique de 25 IDPs à partir d'analyses IR et MET de la minéralogie et des traces laissées par les éruptions solaires, que les IDPs riches en olivine ont subies

des températures d'entrée atmosphérique plus variables que les IDPs riches en pyroxène. Cela indique alors que les IDPs riches en olivines ont été capturées à partir d'orbites d'excentricités variables compatibles avec des objets de type astéroïdes de la ceinture principale et comètes à courte période. Les IDPs riches en pyroxène proviendraient quant à eux d'objets ayant des orbites circulaires et peu inclinées par rapport à l'écliptique compatibles avec celles des comètes ayant un périhélie supérieur à 1.2 UA.

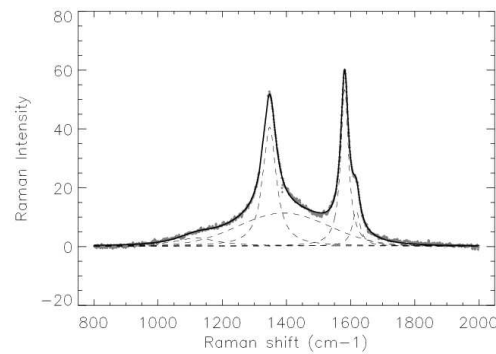


FIGURE 4.18 – Ajustement des bandes "D" et "G" pour l'IDP L2021 Q3. Dans ce cas particulier, nous avons utilisé quatre lorentziennes et une gaussienne.

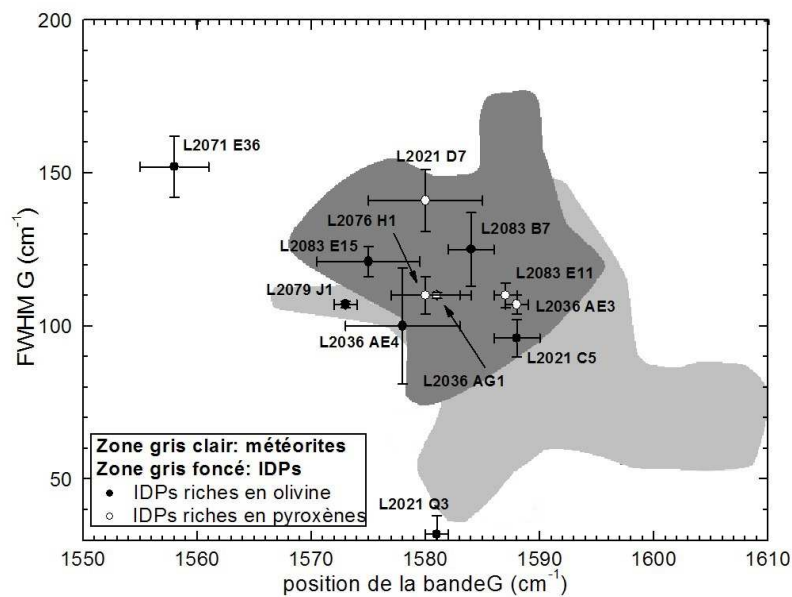


FIGURE 4.19 – Largeur à mi-hauteur ($FWHM$) de la bande "G" en fonction de sa position pour les douze IDPs. Les points noirs représentent les IDPs riches en olivine et les points blancs les IDPs riches en pyroxène. Les zones gris clair et gris foncé représentent les gammes de valeurs des paramètres de la bande "G" généralement mesurées dans les chondrites carbonées et dans les IDPs respectivement. Cette figure est d'après Rotundi et al. (2008)

4.5 Relation entre matière organique aliphatique et matière silicatée dans les IDPs

Dans la figure 4.20, nous avons reporté le rapport CH_2/CH_3 en fonction du rapport $\text{ol}/(\text{ol}+\text{px})$ pour les douze IDPs précédents. On voit sur cette figure que les rapports CH_2/CH_3 varient en fonction du rapport $\text{ol}/(\text{ol}+\text{px})$, les IDPs riches en pyroxène présentent un rapport CH_2/CH_3 s'étendant de 2.5 à 3.3 avec une moyenne de 2.8 ± 0.3 et les IDPs riches en olivine ont un rapport CH_2/CH_3 plus élevé, s'étendant de 3.4 à 6.1, la valeur moyenne valant 4.6 ± 1 .

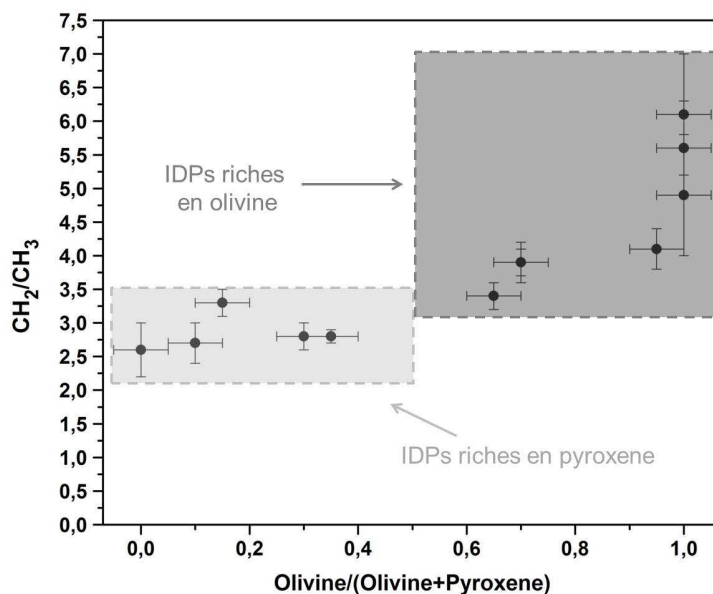


FIGURE 4.20 – rapport CH_2/CH_3 en fonction du rapport $\text{ol}/(\text{ol}+\text{px})$ mesurés dans les douze IDPs individuellement (Merouane et al. 2013, accepté dans *ApJ*).

La gamme de valeurs des rapports CH_2/CH_3 dans les IDPs riches en pyroxène est plus proche de celle du MIS (les rapports CH_2/CH_3 dans le MIS sont compris entre 1.4 et 2.5 (Sandford et al. 1991; Pendleton et al. 1994)) que celle des IDPs riches en olivine, cela suggérerait que les organiques présents dans les IDPs riches en pyroxène sont plus primitifs (moins altérés par des processus secondaires) que ceux présents dans les olivines. De plus, les rapports CH_2/CH_3 mesurés dans les IDPs riches en olivine varient plus que ceux mesurés dans les IDPs riches en pyroxène. De la même manière, les caractéristiques des bandes Raman de la matière organique aromatique présentent plus de variations dans les IDPs riches en olivine, comme illustré dans la figure 4.19.

Le métamorphisme thermique subi par les IDPs sur leur corps parent pourrait être une manière d'expliquer la tendance entre organiques et silicates illustrée dans la figure ?? (a), cependant, comme le montre les caractéristiques de la bande "G" dans la figure 4.19, la composition en silicates ne semble pas reliée directement au métamorphisme thermique (par exemple, les IDPs L2021 Q3 et L2071 E36, toutes les deux composées de 100% d'olivine mais étant situées aux deux extrémités du diagramme).

Dans le but d'étudier à quel point la tendance entre nature des silicates et longueurs/ramification des chaînes aliphatiques pourrait être reproduite dans une même IDP, et donc sur une particule issue *a priori* d'un unique corps parent, nous avons mesuré les rapports CH_2/CH_3 et $\text{ol}/(\text{ol}+\text{px})$ dans 37 spectres acquis dans différentes régions de l'IDP L2021 C5. Dans la figure 4.21, nous avons reporté le rapport CH_2/CH_3 en fonction du rapport $\text{ol}/(\text{ol}+\text{px})$ mesurés dans ces 37 spectres (points gris), nous avons aussi superposé sur ce graphique les mesures effectuées sur les douze IDPs individuels (points noirs).

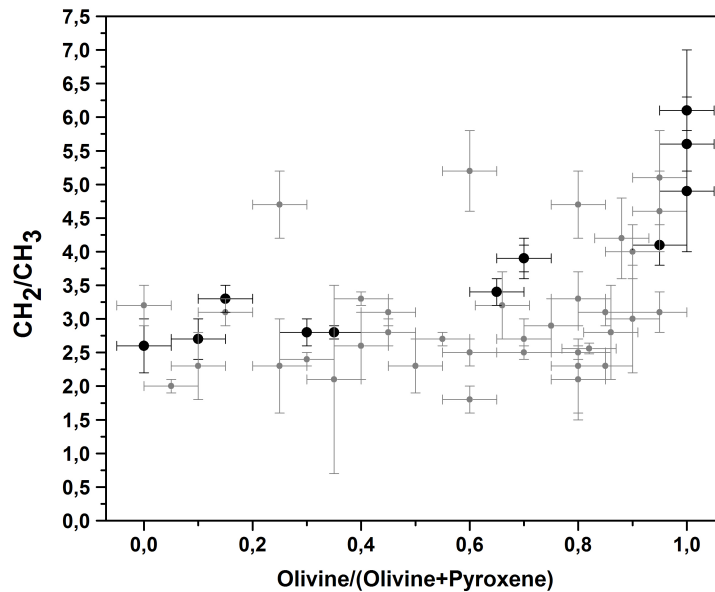


FIGURE 4.21 – rapport CH_2/CH_3 en fonction du rapport $\text{ol}/(\text{ol}+\text{px})$ mesurés dans différentes régions de l'IDP L2021 C5. Les points noirs dans correspondent aux douze IDPs individuels, les points gris aux différentes régions de L2021 C5 (Merouane et al. 2013, accepté dans *ApJ*).

On peut voir dans la Figure 4.21 qu'à l'exception d'une valeur, on retrouve dans l'IDP L2021 C5 la tendance observée précédemment, cela suggère alors que cette tendance n'est certainement pas due à un processus thermique sur le corps parent, auquel cas il n'y a aucune raison d'obtenir une corrélation spatiale entre longueur/ramification des chaînes aliphatiques et nature des silicates, mais plutôt à un processus pré-accrétionnel.

Pour expliquer ce lien entre rapport CH_2/CH_3 et minéralogie, nous avons émis deux hypothèses : Une première hypothèse est l'existence de deux réservoirs dans le disque protoplanétaire : un réservoir riche en pyroxène, dans lequel les composés organiques seraient constitués de chaînes aliphatiques courtes et un réservoir riche en olivines dans lequel les composés organiques seraient constitués de chaînes aliphatiques de longueurs plus variables et en moyenne plus longues que les chaînes aliphatiques présentes dans le réservoir de pyroxènes. La lien entre longueur des chaînes carbonées et minéralogie observé dans les agrégats que sont les IDPs analysés ici serait alors le reflet de mélanges de matériaux provenant de chacun des réservoirs.

Une deuxième hypothèse est l'influence de la composition des silicates sur la formation des composés organiques à leurs surfaces. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de composés organiques dans les différents environnements astrophysiques (MIS, disques circumstellaires) tels que la photochimie UV des glaces (Greenberg et al. 1995; Dartois

et al. 2004b; Nuevo et al. 2007) ou des réactions de type Fischer-Tropsch via des interactions entre le gaz présent dans ces environnements et la surface des grains (Kress & Tielens 2001; Nuth et al. 2008).

La première hypothèse n'a put être vérifiée dans le cadre de ma thèse, quant à la deuxième, dans le but d'analyser la manière dont la composition du silicate sur lequel se forme des matériaux organiques pourrait influencer la nature de ces composés organiques, nous avons simulé en laboratoire un des processus de formation d'organiques : la photochimie des glaces et avons commencé à mettre en place un dispositif expérimental permettant d'effectuer des réaction de type Fischer-Tropsch sur des surfaces silicatées.

4.6 Etude expérimentale de la formation de matière organique sur des surfaces silicatées

4.6.1 Photochimie UV des glaces

Un des mécanismes proposés pour la formation de composés organiques dans le MIS est l'irradiation UV de glaces riches en C, H O et N. Le domaine d'énergie de ces photons correspondant aux énergies de liaison et aux énergies de transition électronique, les composés présents dans les glaces sont alors excités, les liaisons chimiques peuvent être rompues, entraînant alors la formation de radicaux qui, en se recombinaut avec de nouvelles espèces, engendrent de nouveaux composés organiques.

Nous avons simulé en laboratoire ce processus grâce au dispositif expérimental MICMOC (Matière Interstellaire et Cométaire, Molécules Organiques Complexes) permettant la fabrication de résidus organiques sur des substrats donnés (Nuevo 2005; de Marcellus et al. 2011; Modica et al. 2012), ici, les substrats utilisés consistent en différents types de silicates. La fabrication des résidus organiques s'effectue en quatre étapes :

- Tout d'abord, un mélange de gaz appropriés est préparé, leur nature et leurs proportions sont choisies de manière à respecter les abondances élémentaires généralement mesurées dans le MIS. Ici, le mélange de gaz utilisé est $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$ en proportion 2 :1 :1.
- Le substrat est placé dans un cryostat, la température typique pour effectuer le dépôt de glace se situe entre 10 et 80 K.
- Le gaz est alors injecté dans le cryostat à l'aide d'une vanne micrométrique, permettant de déposer les molécules très lentement sur le substrat. En parallèle, une lampe UV irradie le manteau de glace au fur et à mesure qu'il se dépose, permettant ainsi d'irradier toute la glace déposée, et non pas seulement la surface du manteau final, comme illustré dans la figure 4.22. Le flux de photons choisi est tel que chaque molécule rencontre 1 à 10 photons UV.
- Enfin, lorsque le manteau est assez épais pour être analysé, la lampe UV et le refroidissement sont arrêtés, le dépôt remonte donc en température jusqu'à atteindre la température ambiante. La glace s'évapore laissant sur le substrat un matériau organique appelé résidu.

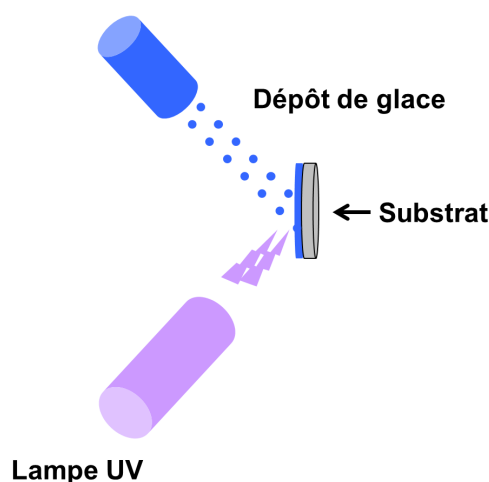


FIGURE 4.22 – Schéma du principe de fabrication de résidus organiques avec le dispositif MICMOC. Le substrat (en gris) est placé dans un cryostat, le gaz injecté (ronds bleus) se dépose sur le substrat pour former un manteau de glace (en bleu sur le substrat), simultanément, une lampe UV (en mauve) irradie ce manteau. Schéma réalisé par P. de Marcellus.

Pour étudier l'influence du substrat sur la nature du résidu ainsi formé, nous avons déposé un film amorphe de composition de forstérite et un film amorphe de composition d'enstatite d'épaisseur ~ 150 nm sur des pastilles de KBr par évaporation sous faisceau d'électrons sous vide à l'aide de l'évaporateur décrit dans la section 3.3.3. Les pastilles ont été ensuite placées dans le dispositif MICMOC, chaque film a été irradié pendant 6 jours.

Les spectres IR des deux résidus obtenus montrent de nombreuses bandes comme l'illustre la figure 4.23. Entre 3000 et 2500 cm^{-1} , les spectres sont dominés par les bandes des composés aliphatiques. Le peu de structures dans la bande suggère un rapport CH_2/CH_3 proche de 1, ce rapport n'a pas pu être déterminé précisément car l'ajustement ne converge pas, les bandes dues aux vibrations des groupements CH_2 n'étant pas assez distinctes. Entre 2500 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} , aucune bande n'est observée. La présence d'amides est mise en évidence par des bandes autour de 1677 cm^{-1} et 1603 cm^{-1} , correspondant à la vibration des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et NH_2 respectivement. Enfin les bandes à 1370 cm^{-1} , 1234 cm^{-1} et 1006 cm^{-1} peuvent être attribuées à la présence d'hexaméthylènetétramine (HMT, de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), la bande à 1006 cm^{-1} se superposant à celle du silicate.

Le résidu obtenu sur de l'olivine est plus important que celui du résidu sur pyroxène comme le montre la meilleure qualité du spectre IR ainsi que la plus forte absorbance des bandes du résidu sur film d'olivine comparées à celles du résidu sur film de pyroxène. Toutefois, les spectres IR des deux résidus ne montrent pas de différences significatives, aussi bien dans la région caractéristique des signatures des aliphatiques (i.e. autour de 2900 cm^{-1}) que dans le reste du spectre. La conclusion de cette première étude est que la composition du silicate ne semble pas jouer un rôle dans la nature des organiques formés par photochimie des glaces. Il reste toutefois à étudier l'influence de la nature amorphe/cristalline du silicate ainsi que de sa composition chimique. Le travail effectué dans le cadre de cette thèse ouvre donc de nouvelles perspectives quant à la compréhension du rôle joué par les silicates dans la formation des composés organiques.

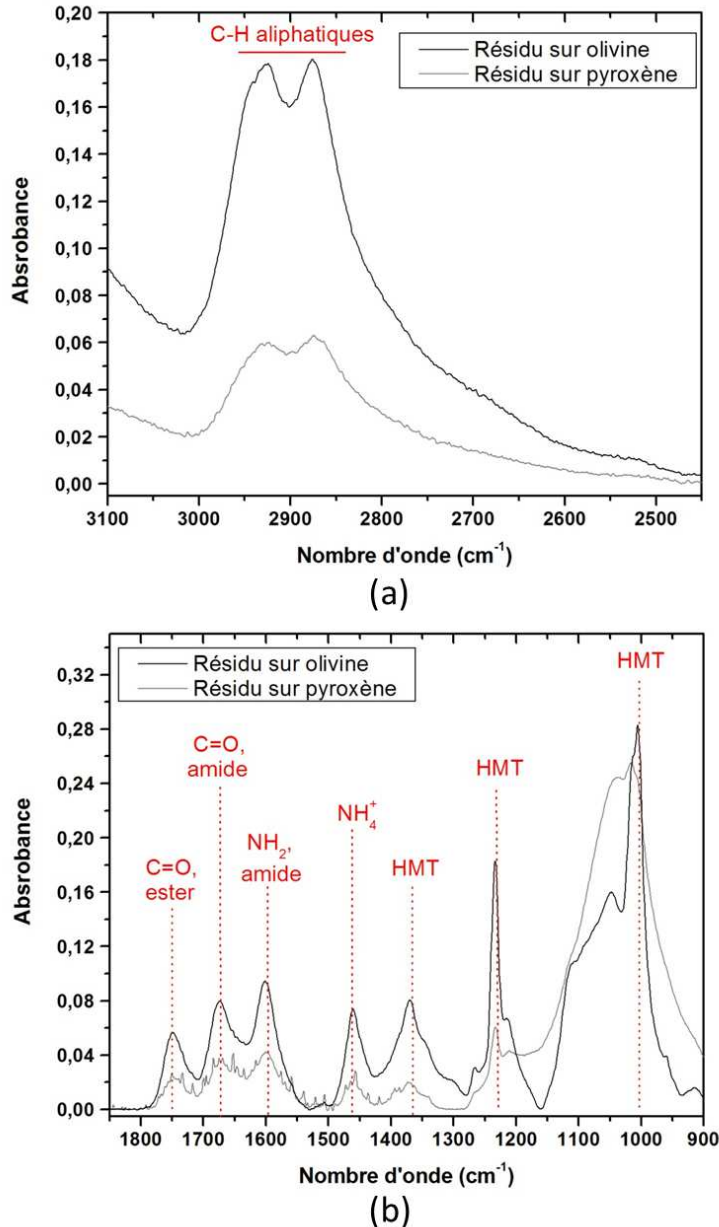


FIGURE 4.23 – Spectres IR des résidus obtenus sur des films de silicates entre 3100 et 2450 cm^{-1} (a) et entre 1850 et 900 cm^{-1} (b).

4.6.2 Réactions de type Fischer-Tropsch sur des surfaces silicatées

Kress & Tielens (2001); Nuth et al. (2008) proposent que des matériaux organiques puissent se former sur des grains silicatés par condensation du gaz sur ces grains puis réactions entre les molécules condensées par des réactions de type Fischer-Tropsch. Dans ce processus, la surface sur laquelle les molécules se condensent joue un rôle catalyseur majeur, il n'est donc pas impossible que dans ce cas, la nature du silicate ait une influence sur la nature des organiques formés. Nuth et al. (2008) ont exposé des olivines riches en fer à un mélange de H_2 , N_2 et CO à des températures comprises entre 500 K et 800 K. Ils ont alors montré que la composition du gaz évolue avec le temps et interprètent cela comme la preuve de la formation de composés organiques à la

surface des silicates.

Nous avons alors voulu étudier ce mécanisme dans le but de déterminer si la nature du silicate peut avoir une influence sur les produits obtenus. Pour cela, nous avons commencé à mettre en place un dispositif expérimental dans lequel des surfaces de différents silicates sont soumises à un mélange de gaz.

Ce dispositif, dont une photographie est donnée en Figure 4.24, est constitué d'un tube en verre (flèche jaune sur la figure) dans lequel sont placés les échantillons, relié à une bouteille (flèche mauve) dans laquelle un mélange de gaz est préalablement préparé. Un système de pompage (flèche bleue) permet l'évacuation de l'air dans le tube en verre. La pression du système est contrôlée à l'aide de jauges. Le four (flèche rouge), placé sur un support coulissant, est déplacé de manière à y insérer le tube contenant les échantillons.

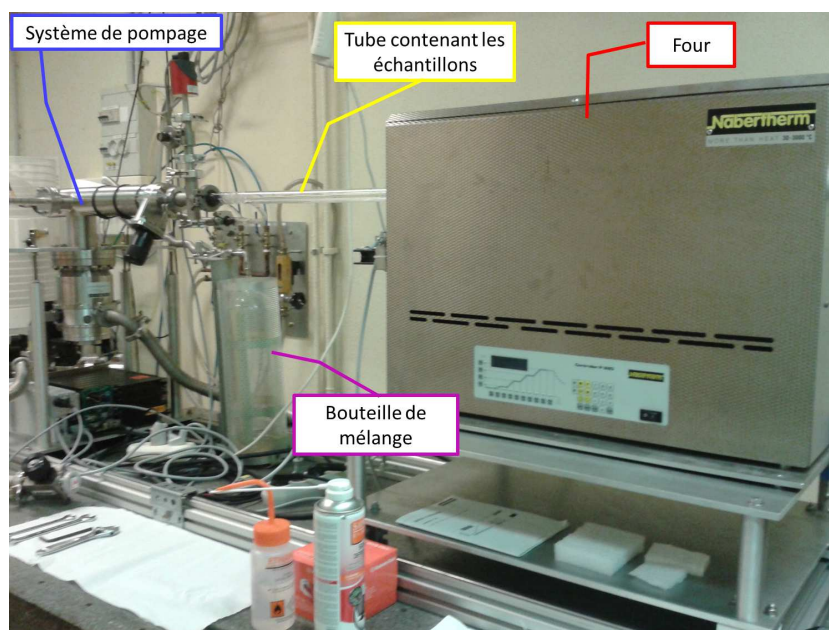


FIGURE 4.24 – Dispositif expérimental permettant d'exposer des échantillons placés dans un tube en verre à une atmosphère de gaz à pression et températures contrôlées.

Ce dispositif expérimental présente l'avantage d'exposer plusieurs échantillons à la fois à une atmosphère de gaz, mais son inconvénient principal est que l'analyse des échantillons doit se faire *ex situ*. En revanche, l'avantage majeur de cette expérience est que nous pouvons analyser directement ce qui se forme sur les grains, contrairement aux expériences de Nuth et al. (2008) qui ne peuvent obtenir l'information qu'indirectement par mesure de l'évolution de la composition du gaz qu'ils analysent par un dispositif de spectrométrie de masse.

Les échantillons utilisés dans cette expérience sont des films de silicates que nous avons déposés sur les deux faces de pastilles en diamants par évaporation de standards de silicates sous faisceau d'électrons sous vide, comme décrit dans la section 3.3.3. Six pastilles ont été préparées, les silicates choisis sont ceux que l'on détecte le plus communément dans les IDPs, et dans les nôtres en particulier :

- Un film amorphe de composition de forstérite.

- Un film cristallin de forstérite obtenu par cristallisation à 750°C pendant 1h30min sous vide d'un film amorphe de composition de forstérite.
- Un film amorphe de composition d'enstatite.
- Un film cristallin d'enstatite obtenu par cristallisation à 750°C pendant 1h30min sous vide d'un film amorphe de composition d'enstatite.
- Un film cristallin de mélange forstérite-enstatite obtenu par cristallisation à 750°C pendant 1h30min sous vide d'un film amorphe de mélange. Ce film amorphe a été fabriqué par évaporation d'un mélange de 50% en masse de forstérite et de 50% en masse d'enstatite.
- Un diamant vierge a été conservé comme "blanc" pour cette expérience.

Des spectres IR dans la gamme [4000-650 cm^{-1}] des différents films étudiés ont été acquis avant de placer les pastilles dans le tube en verre, de manière à détecter d'éventuelles contaminations d'une part, et de pouvoir mesurer des différences avant/après expérience d'autre part.

Le mélange de gaz choisi pour la mise en place de cette expérience est très similaire à celui utilisé pour la photochimie des glaces, cela nous permettra de comparer les résultats obtenus par les deux mécanismes (photochimie UV des glaces *vs.* réactions de type Fischer-Tropsch). Le mélange, effectué sur la ligne de mélange de MICMOC, est constitué d'eau (H_2O), d'ammoniac (NH_3) et de méthane (CH_4) dans les proportions 2 :1 :1 respectivement.

Nous avons alors pu placer le tube contenant les 6 pastilles dans le four à ~ 700 K. La température est choisie de manière à être dans la gamme de températures utilisées par Nuth et al. (2008).

Cette expérience est toujours en cours à l'heure actuelle. Une fois les échantillons sortis de leur tube en verre, nous pourrions acquérir leur spectre IR dans la même gamme que précédemment et les comparer aux spectres obtenus avant l'expérience.

Si des composés organiques se sont formés sur les surfaces silicatées, nous pourrions mesurer les longueurs des chaînes aliphatiques pour chaque échantillon en déterminant le rapport CH_2/CH_3 et comparer les résultats obtenus avec les rapports CH_2/CH_3 mesurés dans les IDPs.

Si aucun composé organique n'est détecté, nous envisagerons alors de prolonger la durée de l'expérience et/ou d'utiliser des silicates riches en Fe, Nuth et al. (2008) ayant montré les effets catalyseurs du Fe dans les réactions de type Fischer-Tropsch.

4.7 Conclusion

L'étude en micro-spectroscopie IR de 12 IDPs nous a permis de mettre en évidence un lien entre les longueurs des chaînes aliphatiques et la composition en matière silicatée dans ces particules cosmiques.

L'absence de minéraux typiques d'altération aqueuse ainsi que l'absence de corrélation entre l'état de désordre de la matière aromatique en micro-spectroscopie Raman et la composition silicatée indiquent que le lien aliphatiques-silicates n'est pas une conséquence de l'altération sur le corps parent. Cela est corroboré par la confirmation de ce lien à l'intérieur d'une même IDP. Seule deux régions de cette IDP sont en dehors de la tendance observée. Des mesures de spectrométrie de masse de ces régions auraient été ici intéressantes car elles nous auraient permis de déterminer si ces régions correspondent à des inclusions présolaires.

Il est possible d'envisager que le lien aliphatiques-silicates soit le résultat d'un mélange de composantes provenant de deux réservoirs distincts dans le disque protoplanétaire ou alors d'un

processus lié à la formation des organiques sur les surfaces de silicates dans la nébuleuse solaire.

Dans le but de mieux comprendre l'influence des silicates sur la formation des organiques à leur surface, nous avons simulé en laboratoire un des mécanisme évoqué pour la formation d'organiques dans les environnements astrophysiques, à savoir, la photochimie UV des glaces. Les résidus organiques obtenus par cette méthode sur une surface amorphe de composition d'olivine et sur une surface amorphe de composition de pyroxène sont très similaires.

Nous avons mis en place un dispositif permettant d'exposer des films de silicates de différentes natures et compositions à une atmosphère de gaz dans des conditions de pression et de température contrôlées pour simuler des réactions de type Fischer-Tropsch. Cette expérience, toujours en cours, pourra nous permettre de déterminer si les processus de Fischer-Tropsch sont à l'origine des liens silicates/organiques dans les IDPs.

Les résultats obtenus ici ouvrent donc la voie à plusieurs hypothèses qu'il reste à explorer dans la suite par le groupe "Astrochimie et Origines".

Chapitre 5

Etude de la météorite Paris

Sommaire

5.1	Description de la météorite Paris	94
5.2	Préparation des échantillons	96
5.3	Analyse de la composante minérale	97
5.3.1	Lithologie indéterminée	97
5.3.2	Lithologie "altérée"	101
5.3.3	Lithologie "moins altérée"	103
5.4	Analyse de la composante organique	106
5.4.1	Lithologie indéterminée	106
5.4.2	Lithologie "altérée"	107
5.4.3	Lithologie "moins altérée"	108
5.5	Conclusion	113

5.1 Description de la météorite Paris

La météorite Paris fut acquise par un certain Jean Jacques Corré qui, en 2001, aurait acheté un lot de statuette africaines aux enchères à l'Hôtel Drouot. Il aurait alors découvert une roche enveloppée dans une serviette cachée sous ce lot. 6 ans plus tard, il décide de faire expertiser cette roche à l'Université de Nantes qui lui confirme alors sa provenance extraterrestre. En fin 2008, J. J. Corré fait expertiser la météorite par le Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN) qui conclut que cette météorite est exceptionnellement bien conservée de l'altération terrestre. La photographie de Paris en Figure 5.1 montre la croûte de fusion en noire entourant la météorite formée lors de l'entrée atmosphérique. On peut voir quelques zones contenant des chondres (petites inclusions blanches).

Il s'agit d'une chondrite carbonée de 1.3 kg classée parmi les CM (Bourot-Denise et al. 2010; Zanda et al. 2010). La matrice carbonée est peu abondante (66% Vol (Bourot-Denise et al. 2010)) comparée aux autres chondrites de type CM (en général la matrice constitue plus de 70% en volume (McSween 1979)).



FIGURE 5.1 – Photographie de la météorite Paris. ©MNHN

La chondrite carbonée Paris est composée de deux lithologies : certaines régions de taille inférieure au centimètre sont particulièrement riches en métaux et pauvres en magnétite (produit d'altération aqueuse) alors que d'autres ont une composition en métaux et magnétite similaire aux autres CM. La frontière entre ces deux régions est parfois très nette mais la plupart du temps diffuse (Zanda et al. 2010) et il ne semble pas y avoir eu d'échanges à grande échelle entre ces deux lithologies. Les zones moins altérées, représentant 40% de la météorite (Zanda et al. 2011), sont caractérisées par des grains fins et/ou la présence de serpentines riches en Fe et moins riches en Mg que la plupart des chondrites de type CM (Elmaleh et al. 2011).

Différents types d'analyses telles que des mesures des abondances des isotopes de l'oxygène (Bourot-Denise et al. 2010), de l'abondance de la magnétite et des inclusions de FeNi sous forme métallique comparée aux autres CM (Zanda et al. 2010; Cournède et al. 2011) indiquent que Paris a subi une altération aqueuse particulièrement faible, faisant d'elle la météorite de type CM ayant subi le moins d'altération hydrothermale. De plus, la quantité de gaz rare que Paris a conservé ainsi que l'étude du nombre et de la composition des chondres qu'elle contient indiquent que Paris fait aussi partie des chondrites de type CM les moins métamorphisées thermiquement (Bourot-Denise et al. 2010; Blanchard et al. 2011).

La présence de frontières bien marquées entre les deux lithologies de Paris indique qu'elle a été bréchifiée, probablement à la suite d'un impact. Des analyses de microscopie électronique de la lithologie la moins altérée ont montré la présence de matériaux silicatés très similaires aux GEMS, indiquant qu'il existe des zones probablement très primitives dans Paris (Leroux et al. 2013).

Au cours de mon travail de thèse, j'ai analysé quelques grains de la météorite Paris fournis par Brigitte Zanda du MNHN.

5.2 Préparation des échantillons

Dans le but de caractériser l'importance et le type d'altération qu'a subis la météorite Paris et ainsi l'histoire de son corps parent, nous avons analysé quelques échantillons provenant de chacune des deux lithologies. Dans un premier temps, les échantillons analysés provenaient d'une lithologie indéterminée. Nous avons prélevé quatre grains provenant de la matrice que nous avons déposés et écrasés dans une cellule à compression diamants. En ouvrant la cellule, une partie des grains se situent sur la face du haut, l'autre partie sur la face du bas, comme montré en Figure 5.2.

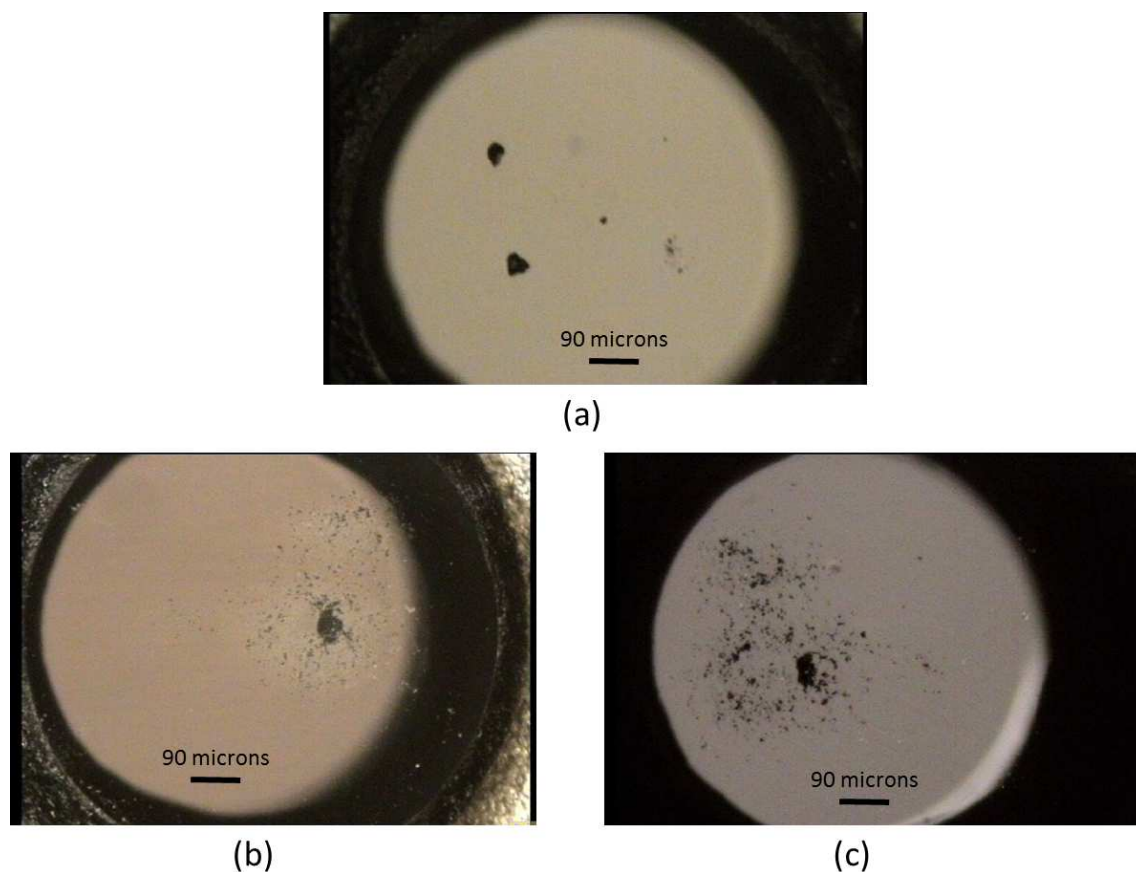


FIGURE 5.2 – Photographies des grains avant (a) et après écrasement, face du haut (b) et face du bas (c).

Une fois que la méthode d'extraction des grains provenant des différentes lithologies a été mise au point par B. Zanda du MNHN, nous avons pu obtenir des échantillons d'environ 1 mg de chacune d'entre elles, représentées en Figure 5.3. Nous avons alors prélevé quelques grains de chacune des lithologies que nous avons déposés et écrasés dans des cellules diamants, les photographies des grains après écrasement sont montrées en Figure 5.4. Après dépôt et écrasement, les grains ont été analysés en μ -FTIR, en μ -Raman et au MEB/EDX.

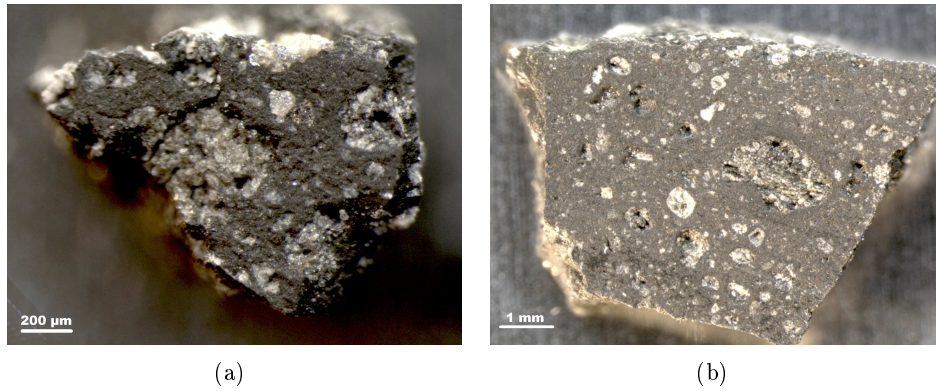


FIGURE 5.3 – Photographies de quelques fragments de Paris. A droite un fragment provenant de la lithologie dite "moins altérée", à gauche un fragment provenant de la lithologie dite "altérée".

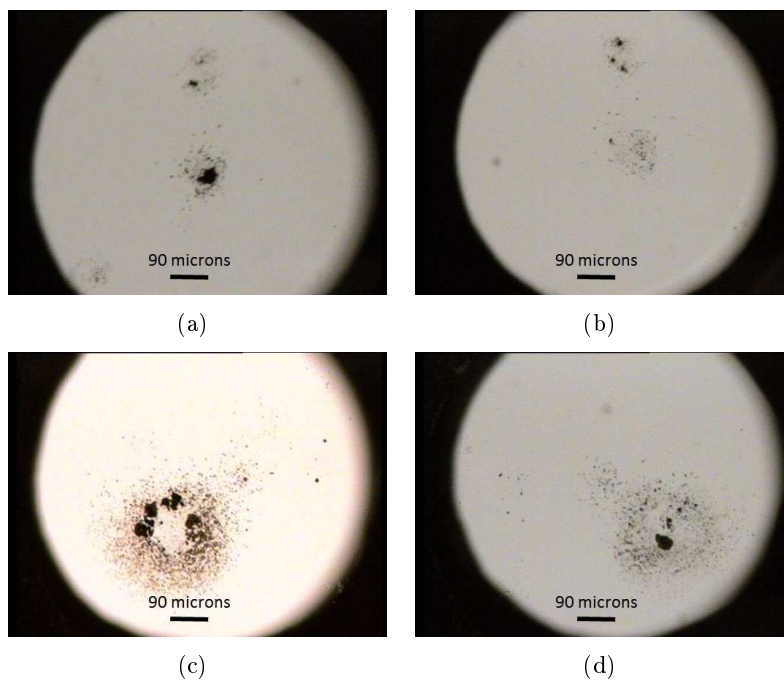


FIGURE 5.4 – Photographies des grains de la lithologie "moins altérée" (a) et (b), faces du haut et du bas de la cellule diamant respectivement, et de la lithologie "altérée" (c) et (d), faces du haut et du bas respectivement.

5.3 Analyse de la composante minérale

5.3.1 Lithologie indéterminée

Les spectres IR entre 4000 cm^{-1} et 150 cm^{-1} (2.5 à $\sim 67\text{ }\mu\text{m}$) sont présentés en Figure 5.5. Ces spectres présentent de très légères différences, révélatrices d'une certaine hétérogénéité dans la matrice de Paris. Les positions des bandes relevées dans ces spectres ainsi que leur possible identification sont données dans le tableau 5.1. La partie organique sera discutée dans la section 5.4.

La Figure 5.5 ainsi que le tableau 5.1 montrent qu'il existe des zones plus riches en carbonates (grain 1, spectre noir), donc certainement plus altérées par l'eau que d'autres (par exemple le grain 2, spectre gris) dans lesquelles peu ou pas de carbonates n'ont été détectés. Ces carbonates semblent principalement situés dans la partie Sud du grain 1 comme le montre la cartographie de ce grain en Figure 5.6 acquise dans le rectangle blanc représenté dans la Figure 5.5(b).

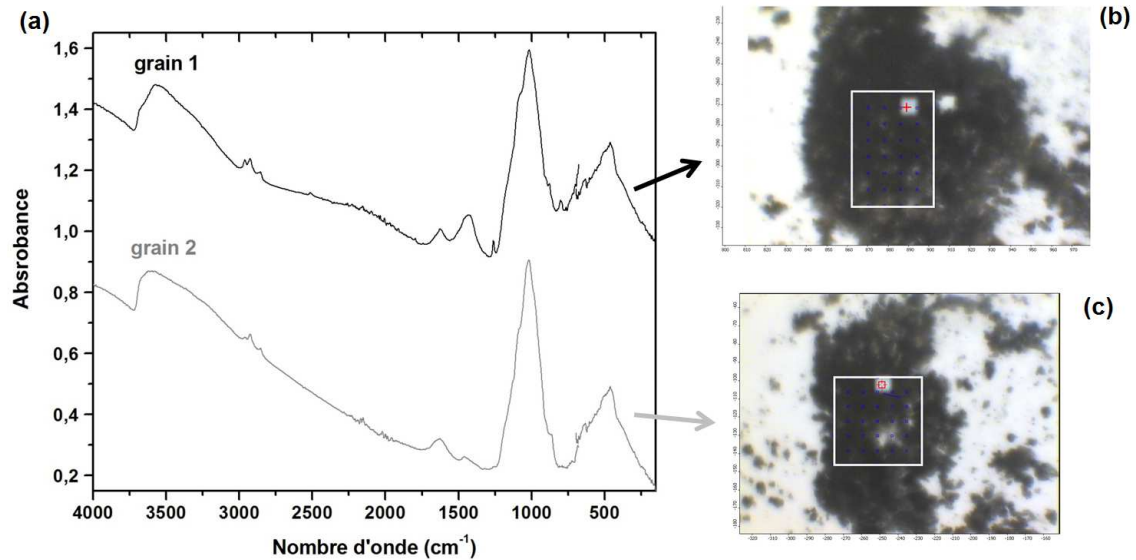


FIGURE 5.5 – Les spectres entre 4000 cm^{-1} et 150 cm^{-1} mesurés dans deux grains de la lithologie indéterminée (a). Le spectre du haut est une moyenne de 47 spectres acquis dans la zone représentée par un carré blanc sur la Figure (b), le spectre du bas est une moyenne de 48 spectres acquis dans la zone représentée par un carré blanc dans la Figure (c).

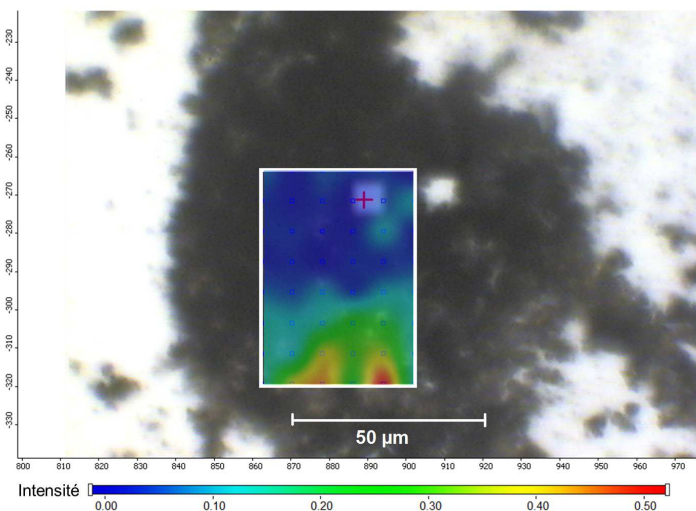


FIGURE 5.6 – Cartographie IR des carbonates dans le grain 1 de la lithologie indéterminée. L'échelle de couleur donne l'intensité de la bande à 1430 cm^{-1} . En bleu les zones pauvres en carbonates, en rouge les zones riches en carbonate.

Position de la bande (cm^{-1})	Identification	Grain dans lequel la bande est observée
3674 - 3671	O-H dans le talc	grain1, grain2
3562	O-H dans l'eau adsorbée	grain1, grain2
3311	O-H dans l'eau adsorbée	grain1, grain2
2958	Elongation asymétrique du groupe CH_3	grain1, grain2
2924	Elongation asymétrique du groupe CH_2	grain1, grain2
2865-2863	Elongation symétrique du groupe CH_3	grain1, grain2
2855-2854	Elongation symétrique du groupe CH_2	grain1, grain2
2508	Carbonates	grain1
1655	Elongation C=C ou pliage H-O-H	grain1, grain2
1625-1623	Elongation C=C ou pliage H-O-H	grain1, grain2
1464	Pliage de la liaison C-H	grain2
1430	Carbonates	grain1
1335	Elongation C-O	grain1, grain2
1314	Elongation C-O	grain1, grain2
1261	C-O dans un ester	grain1
1180	Pliage de la liaison C-H	grain1, grain2
1087-1085	Pyroxène	grain1, grain2
1017	Talc	grain1, grain2
977	Pyroxène	grain1, grain2
877	Carbonates	grain1
861	Pyroxène	grain1, grain2
798	Oxyde ?	grain1
630	Pyroxène	grain1, grain2
506	Pyroxène	grain1, grain2
461	Talc	grain1, grain2

TABLE 5.1 – Positions des bandes observées dans le spectre IR des grains extraits de la lithologie indéterminée ainsi que leur possible assignation.

La présence de carbonates dans cette région est confirmée par les mesures EDX qui montrent très clairement que la partie Sud du grain est très riche en calcium comme l'illustre la Figure 5.7.

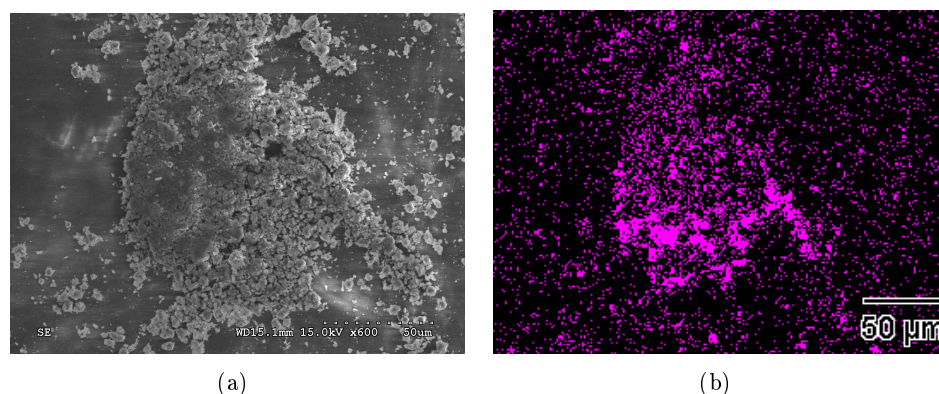


FIGURE 5.7 – A droite, image du grain 1 obtenue au MEB à 15kV, à gauche, distribution du Ca dans ce grain obtenue en EDX à 15kV.

En l'absence de détection d'autres composés susceptibles de contenir du Ca (silicates riches en Ca, sulfates), il est probable que ce Ca se trouve dans des carbonates, ces derniers présentant des bandes Raman dont la position est cohérente avec des carbonates riches en Ca, comme le montre un spectre Raman en Figure 5.8 obtenu dans cette région, aucun carbonate contenant du magnésium n'a pu être détecté.

Il est important de noter la forte présence de carbonates riches en Ca et l'absence de carbonates riches en Mg (dolomite, de formule CaMgCO_3^{2-}). En effet, la composition chimique des carbonates nous renseigne sur l'intensité de l'altération aqueuse subie par la météorite (de Leuw et al. 2010) : lorsque l'altération est importante, les chondres sont altérés et le Mg participe à la formation des carbonates, conduisant à la présence de dolomite. En revanche, quand l'altération aqueuse devient encore plus intense, la dolomite se dissout et de la calcite se précipite à nouveau. La présence seule de carbonates riches en Ca dans Paris ne permet pas aisément de déterminer si cette météorite a connu une altération aqueuse faible ou importante.

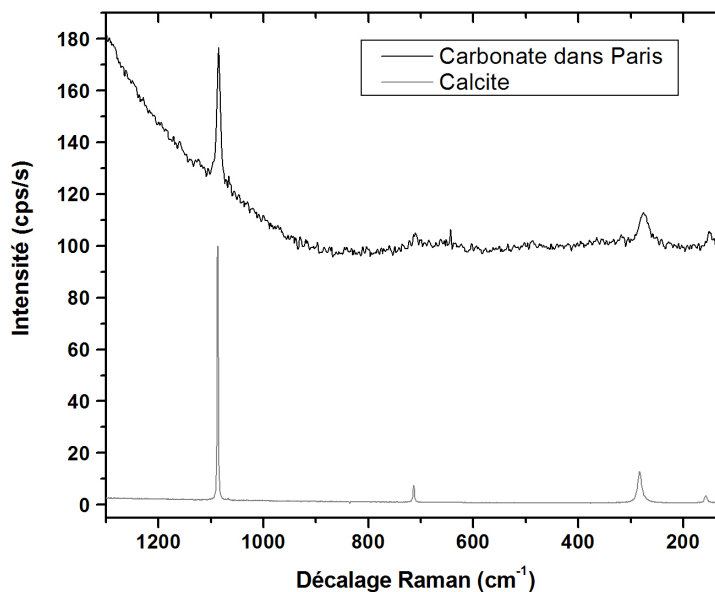


FIGURE 5.8 – Spectre Raman d'une inclusion de carbonate dans Paris (spectre du haut) comparé à un spectre Raman d'un standard de calcite extrait de la base de données RUFF (spectre du bas). Le spectre de Paris a été décalé en ordonnée pour plus de clarté.

Le principal phyllosilicate détecté dans ces fragments de Paris est du talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). La présence de talc est cohérente avec une altération aqueuse subie sur le corps parent, de manière similaire aux chondrites du type CM. Cependant, il existe dans la matrice de Paris des silicates non hydratés comme l'atteste la présence de bandes IR caractéristiques du pyroxène (voir tableau 5.1). Cela couplé à la présence de carbonates de Ca et l'absence de dolomite, indique de manière plus claire que Paris a probablement subi une altération aqueuse faible.

Enfin, on trouve aussi dans cette lithologie des sulfures, plus précisément de la troilite, minéral formé dans les régions froides de la nébuleuse solaire par réaction de H_2S gazeux avec du fer métallique, ainsi que des oxydes, plus précisément de la magnétite, comme le montrent des

spectres Raman présentés en Figure 5.9. La présence de magnétite est due à l'altération aqueuse des matériaux riches en fer, probablement d'inclusions de fer métallique.

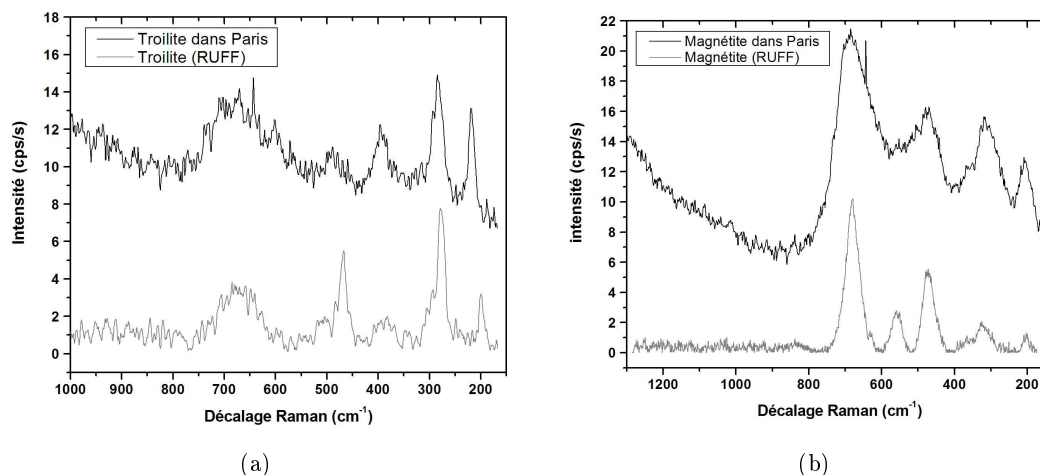


FIGURE 5.9 – Spectres Raman de troilite(a) et de magnétite (b) dans Paris comparés aux spectres Raman de standards extraits de la base de données RUFF.

5.3.2 Lithologie "altérée"

Le spectre IR de la matrice de la lithologie "altérée" en Figure 5.10 ainsi que le tableau 5.2 montrent la présence de phyllosilicates, plus précisément de chlorite ($(Fe, Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$). Les grains de la lithologie "altérée" sont assez homogènes en terme de composition en matière silicatée puisqu'aucun autre type de phyllosilicate n'a été détecté dans les cartographies IR, ni de silicate dit "anhydre".

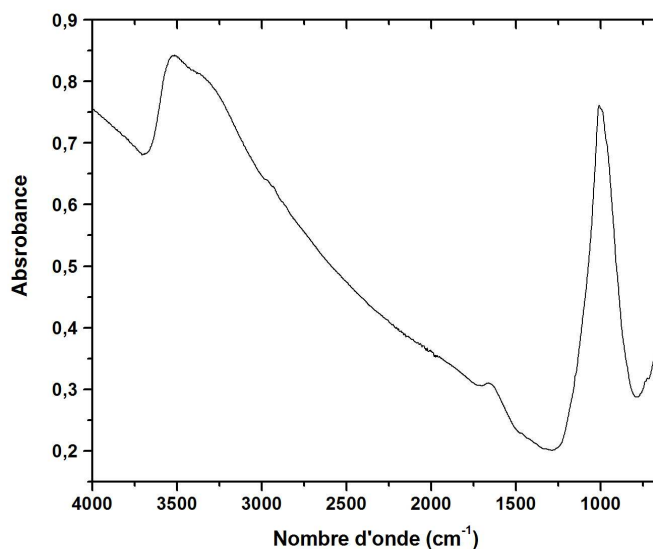


FIGURE 5.10 – Spectre IR global d'extraits de la matrice issus de la partie "altérée" de Paris.

Position de la bande (cm^{-1})	Identification
3519	O-H dans l'eau adsorbée
3283	O-H dans l'eau adsorbée
2963	Elongation asymétrique du groupe CH_3
2925	Elongation asymétrique du groupe CH_2
2873	Elongation symétrique du groupe CH_3
2851	Elongation symétrique du groupe CH_2
1664	Elongation C=C ou pliage H-O-H
1630	Elongation C=C ou pliage H-O-H
1460	Pliage de la liaison C-H
1320	Elongation C-O
1006	Chlorite
989	Chlorite
962	Chlorite
846	Chlorite

TABLE 5.2 – Positions et identifications des bandes dans le spectre IR global de la matrice de la partie "altérée". La bande due aux groupements O-H dans les silicates est ici masquée par celle de l'eau adsorbée sur les grains.

On trouve aussi dans cette lithologie une grosse inclusion de carbonates, dont le spectre IR est présenté en Figure 5.11 mesurant une vingtaine de microns. Comme on peut le voir dans le spectre, aucun autre minéral n'a été détecté dans cette inclusion, pas même un silicate comme le montre l'absence de bande autour de 1000 cm^{-1} . Cela implique que cette inclusion est pure.

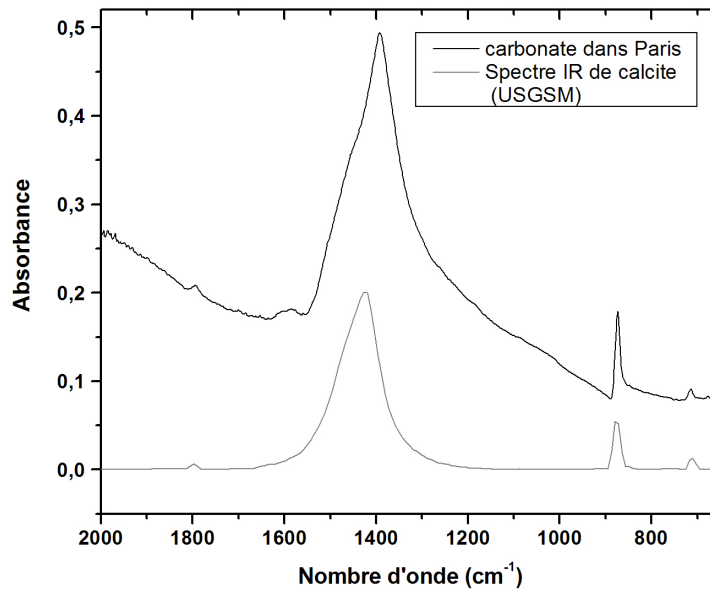
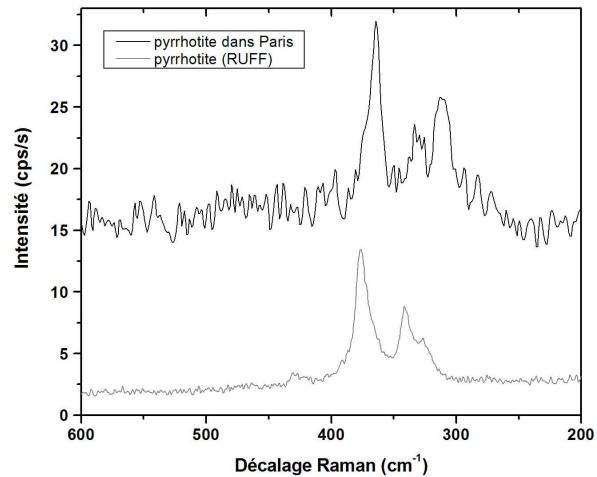
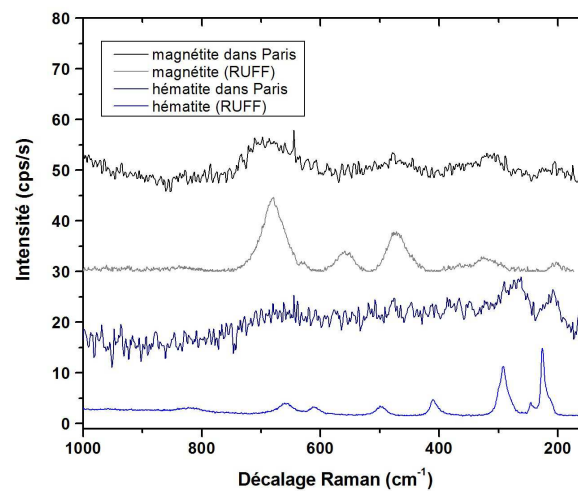


FIGURE 5.11 – Spectre IR d'une inclusion de carbonate dans la matrice de Paris comparé à un spectre de calcite.

La Figure 5.12 représente des spectres Raman de la lithologie "altérée" de Paris qui révèlent la présence de pyrrhotite (Figure 5.12(a)) et d'oxydes (Figure 5.12(b)), produits d'altération aqueuse. Le principal oxyde que l'on détecte est de la magnétite mais une inclusion dont le spectre Raman est très similaire à celui d'une hématite est aussi présente.



(a)



(b)

FIGURE 5.12 – Spectres Raman de sulfures (a) et d'oxydes (b) dans Paris. Les spectres ont été décalés en ordonnée pour plus de clarté.

5.3.3 Lithologie "moins altérée"

Dans cette lithologie, les spectres IR montrent que la composition est assez semblable à celle mesurée dans le fragment appelé "grain 2" dans la lithologie indéterminée, comme le montre la Figure 5.13(a). Les positions exactes des bandes ainsi que leur assignation sont données dans le tableau 5.3.

On trouve de rares inclusions présentant des spectres IR différents montrés dans la Figure 5.13(b). Ces inclusions sont caractéristiques du pyroxène pour l'une d'entre elles et d'un phyllosilicate appelé cronstedtite ($Fe^{2+}Fe^{3+}(SiFe^{3+})O_5(OH)_4$) pour l'autre. La lithologie "moins altérée"

semble moins homogène en terme de composition en matière silicatée que la lithologie "altérée" pour laquelle le seul silicate détecté est de la chlorite.

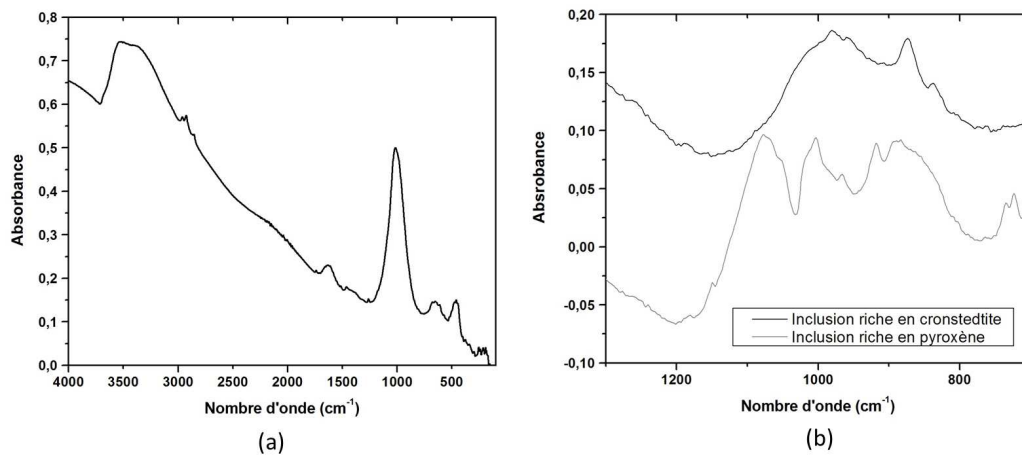


FIGURE 5.13 – (a) Spectre IR global des fragments extraits de la matrice de la lithologie "moins altérée". (b) Spectre IR entre 1300 cm^{-1} et 700 cm^{-1} de quelques inclusions présentes dans la matrice de la lithologie "moins altérée" présentant des différences de composition minéralogiques.

Position de la bande (cm^{-1})	Identification
3678	O-H dans le talc
3540	O-H dans l'eau adsorbée
3350	O-H dans l'eau adsorbée
2960	Elongation asymétrique du groupe CH_3
2929	Elongation asymétrique du groupe CH_2
2873	Elongation symétrique du groupe CH_3
2852	Elongation symétrique du groupe CH_2
1740	C=O
1660	Elongation C=C ou pliage H-O-H
1630	Elongation C=C ou pliage H-O-H
1464	Pliage de la liaison C-H
1380	Acide carboxylique
1312	Elongation C-O
1261	C-O dans un ester
1089	Pyroxène
1020	Talc
984	Pyroxène
860	Pyroxène
653	Pyroxène
505	Pyroxène
458	Talc

TABLE 5.3 – Positions des bandes observées dans le spectre IR des grains extraits de la lithologie "moins altérée" ainsi que leur possible assignation.

Une cartographie effectuée au MEB et présentée en Figure 5.14 permet de distinguer un autre type d'inclusions particulières d'une taille de l'ordre du micron. On voit sur la cartographie une zone un peu plus riche en Ca, mise en évidence par un cercle blanc sur la figure. Cette zone est associée à un enrichissement en Al et Mg par rapport à ses alentours, cela pourrait signifier la présence de mélilite. La mélilite est un minéral que l'on trouve généralement dans les CAIs. L'image MEB de la zone cartographiée montrée dans la Figure 5.14 ne montre pas la présence de CAI, cela signifie que la mélilite se trouverait ici plutôt dans la matrice de Paris. Il est possible qu'un fragment de CAI ait été fracturé et incorporé dans la matrice de grains fins.

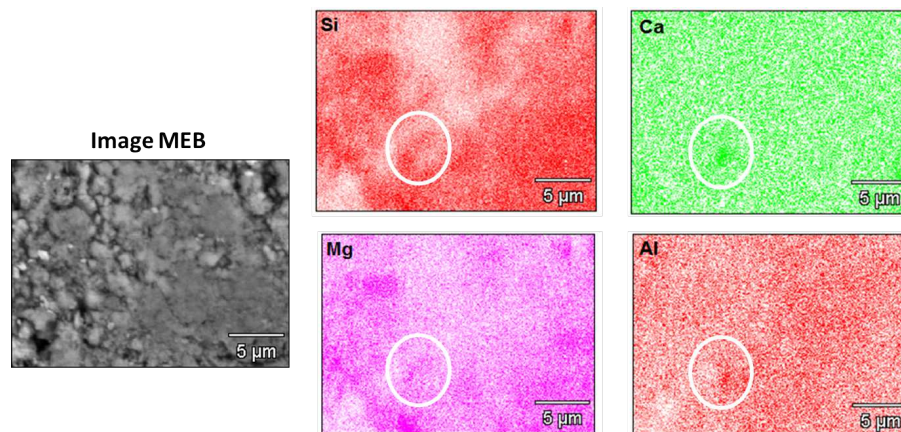


FIGURE 5.14 – Cartographie EDX d'une région appartenant à la matrice de la lithologie "moins altérée" de Paris.

De même que dans la lithologie indéterminée, une inclusion de magnétite, produit d'altération aqueuse, a pu être détectée dans la lithologie "moins altérée" par spectroscopie Raman comme le montre la Figure 5.15.

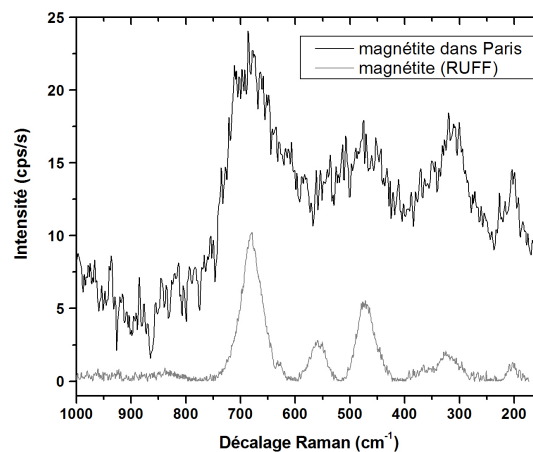


FIGURE 5.15 – Spectre Raman d'une inclusion de magnétite dans la lithologie "moins altérée" de Paris comparé à celui d'un standard extrait de la base de données RUFF. Le spectre de Paris a été décalé en ordonnée pour plus de clarté.

Les deux lithologies ne présentent pas de différences significatives en terme de composition minéralogique. Cela dit, il est possible que la lithologie dite "altérée" ait subi une altération aqueuse un peu plus importante que la lithologie dite "moins altérée" comme en atteste la présence d'une grosse inclusion de carbonate ainsi que l'absence de minéraux "anhydres" dans la lithologie "altérée". Cela est cohérent avec les premières analyses effectuées par Zanda et al. (2010) indiquant que les zones les moins altérées présentent moins de signes d'altération aqueuse (ces zones sont riches en métaux et pauvres en magnétite) comparée aux zones les plus altérées.

5.4 Analyse de la composante organique

5.4.1 Lithologie indéterminée

Les spectres IR et Raman de la lithologie indéterminée montrent clairement la présence de composés aliphatiques (bande autour de 2900 cm^{-1} en IR) et de composés aromatiques (bandes "D" et "G" en Raman), composition typique des chondrites carbonées (Remusat et al. 2005). On trouve aussi des composés organiques riches en oxygène ainsi que des cétones (voir tableau 5.1).

La figure 5.16 montre l'ajustement des bandes autour de 2900 cm^{-1} caractéristiques de la matière aliphatique qui nous permet de déterminer que le rapport CH_2/CH_3 dans la lithologie indéterminée vaut 2.32 ± 0.09 . Cette valeur est très proche de celle mesurée dans la matrice de la météorite de type CM Murchison ($\text{CH}_2/\text{CH}_3 \sim 2.5$ mesuré par Matrajt et al. (2005)) mais est aussi proche de celle obtenue dans le MIS ($\text{CH}_2/\text{CH}_3 \sim 2.5$ par Sandford et al. (1991)), impliquant que la matière organique de Paris est probablement très primitive, c'est-à-dire qu'elle a été peu altérée par des processus secondaires sur son corps parent.

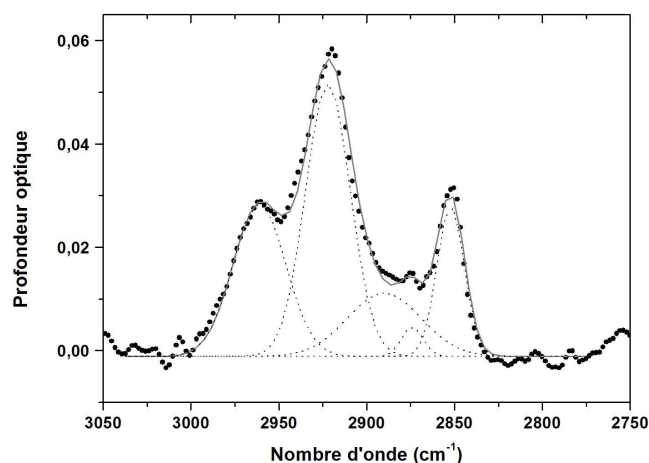


FIGURE 5.16 – Ajustement (courbe grise) des bandes IR (points noirs) caractéristiques des aliphatiques dans la lithologie indéterminée de Paris. Les courbes pointillées représentent les 5 Gaussiennes utilisées pour l'ajustement.

Dans la Figure 5.17, les caractéristiques de la bande G des aromatiques en Raman mesurées dans quatre régions distinctes de la matrice de Paris sont superposées aux valeurs mesurées dans les IDPs (zone gris foncé) et dans des chondrites carbonées (zone gris clair) extraites de la littérature (voir Rotundi et al. (2008)). On voit que Paris est située au milieu du diagramme,

à la limite de la zone des IDPs, cela implique donc que le métamorphisme subi par Paris est relativement faible comparé à celui subi par d'autres chondrites carbonées.

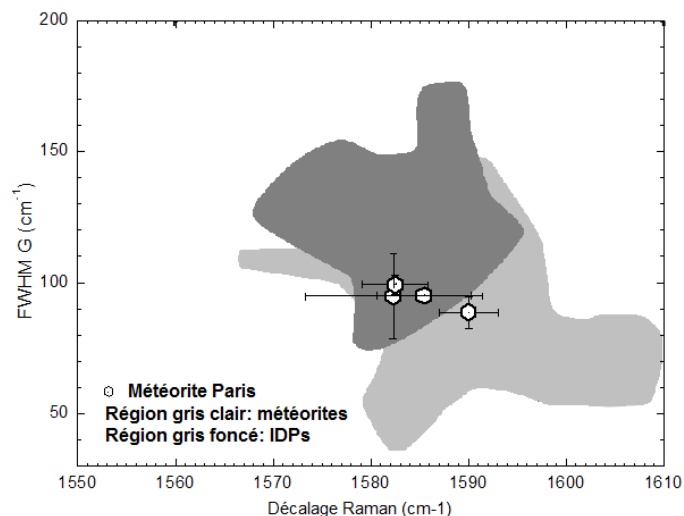


FIGURE 5.17 – Caractéristiques de la bande G mesurées dans quatre régions de la matrice de Paris extraite d'une lithologie indéterminée (points blancs) superposées à leurs valeurs typiques dans les IDPs (zone gris foncé) et dans les chondrites carbonées (zone gris clair). Cette figure est d'après Rotundi et al. (2008)

5.4.2 Lithologie "altérée"

Le rapport CH_2/CH_3 mesuré dans la matrice de la lithologie "altérée" (l'ajustement des bandes caractéristiques des aliphatiques est présenté en Figure 5.18), vaut 2.2 ± 0.1 , ce qui est assez similaire à celui mesuré dans la lithologie indéterminée.

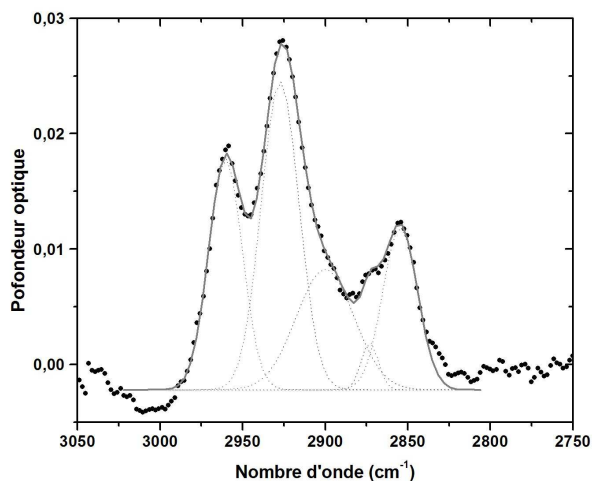


FIGURE 5.18 – Ajustement (courbe grise) des bandes IR (points noirs) caractéristiques des aliphatiques dans la lithologie "altérée" de Paris. Les courbes pointillées grises représentent les 5 Gaussiennes utilisées pour l'ajustement.

Lors de l'écrasement, les grains de Paris de la lithologie altérée se sont fragmentés, avec pour résultat l'obtention de gros fragments (les "tas") et de plus petits fragments excavés des tas comme le montre la photographie des grains après écrasement dans la Figure 5.4. L'analyse de la bande G (Figure 5.19), aussi bien dans les gros fragments que dans les grains excavés, montre que la lithologie "altérée" est assez homogène.

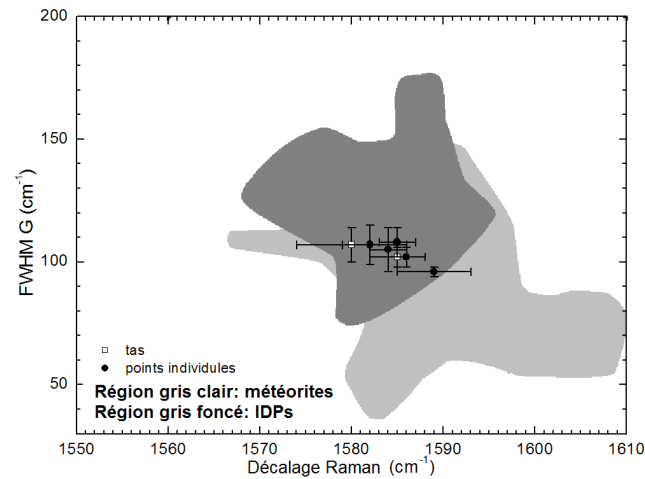


FIGURE 5.19 – Caractéristiques de la bande G obtenues pour des gros fragments (carrés blancs) et pour des grains "excavés" (points noirs) extraits de la lithologie dite "altérée".

5.4.3 Lithologie "moins altérée"

Comme pour les lithologies indéterminée et "altérée", nous avons mesuré le rapport CH_2/CH_3 dans la matrice de la lithologie "moins altérée". Ce rapport, extrait de l'ajustement de la bande autour de 2900 cm^{-1} présenté en Figure 5.20, vaut 2.2 ± 0.2 , ce qui est assez similaire aux valeurs mesurées dans les lithologies dites indéterminée et "altérée".

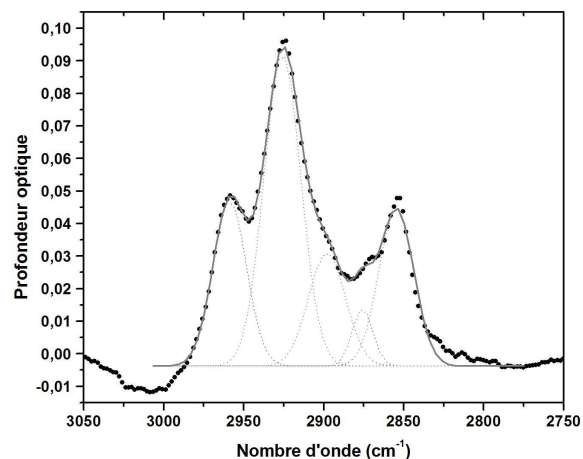


FIGURE 5.20 – Ajustement (courbe grise) des bandes IR (points noirs) caractéristiques des aliphatiques dans la lithologie "moins altérée" de Paris. Les courbes pointillées grises représentent les 5 Gaussiennes utilisées pour l'ajustement.

Lors de l'écrasement, de la même manière que pour les grains issus de la lithologie "altérée", les gros grains se sont fragmentés, libérant plusieurs fragments de taille $\sim 10 \mu\text{m}$ comme illustré sur la Figure 5.21. Nous avons effectué des spectres en infrarouge moyen en transmission de 22 grains "excavés". Parmi ceux-ci, quatre d'entre eux présentent un spectre IR différents du "gros fragment", ils sont montrés en Figure 5.22.

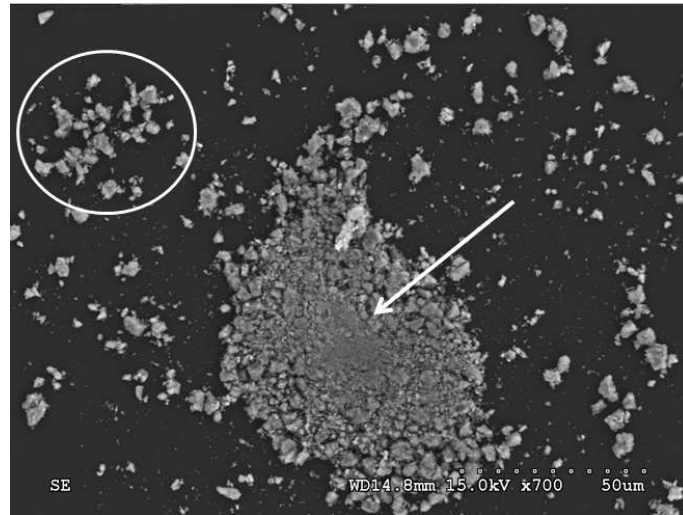


FIGURE 5.21 – Image MEB d'un grain de la lithologie "moins altérée" de Paris. La flèche montre le "gros fragment" et le cercle quelques grains "excavés".

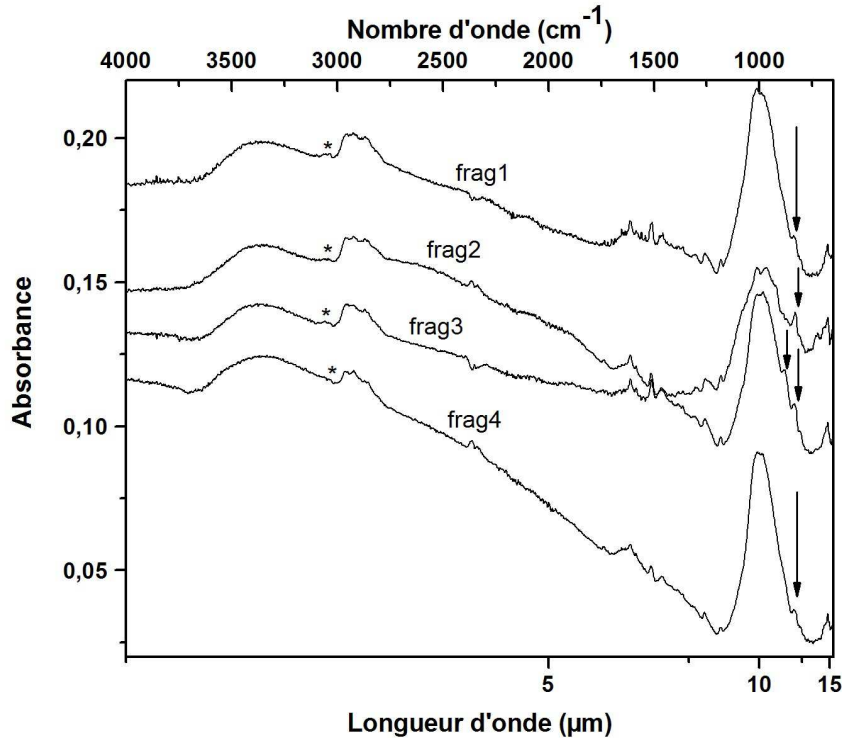


FIGURE 5.22 – Spectres IR des quatre grains "excavés" de la lithologie "moins altérée" de Paris.

Une comparaison entre le spectre du "gros grain" ainsi qu'un spectre typique de celui des grains "excavés" est présentée en Figure 5.23. L'identification de chacune des bandes présentes dans les spectres des grains "excavés" est présentée dans le tableau 5.4.3.

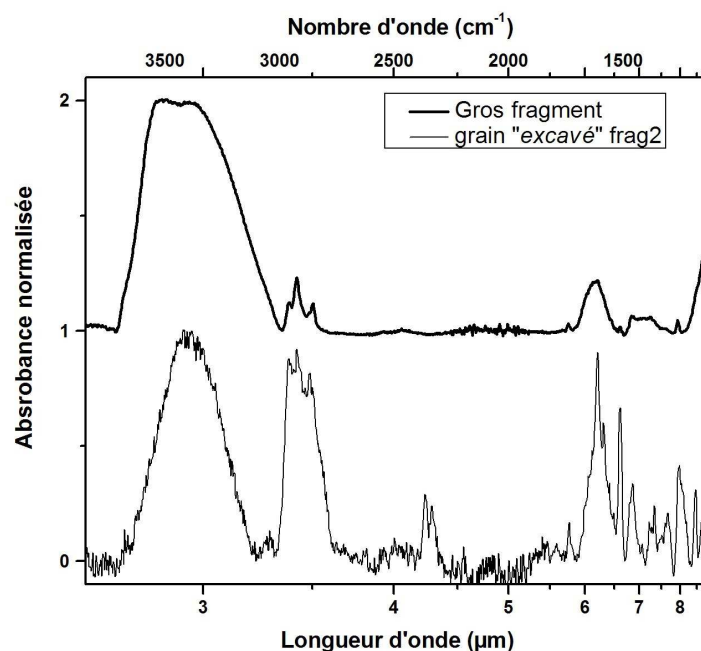


FIGURE 5.23 – Comparaison entre le spectre du "gros fragment" (spectre du haut) et celui d'un des grains "excavés" (spectre du bas) entre 2.5 et $\sim 9 \mu\text{m}$. Les spectres sont corrigés de leur ligne de base, normalisés à leur pic le plus important et décalés en ordonnée pour plus de clarté.

Position du pic en cm^{-1}	Identification possible
1182	Pliage C-H
1255	Étirement des C-O dans un ester
1462	pliage des C-H
1512	étirement des C=C aromatiques
1583	Acides carboxyliques
1740	C=O dans les cétones
2850	Étirement symétrique des groupes CH_2
2867	Étirement symétrique des groupes CH_3
2923	Étirement asymétrique des groupes CH_2
2954	Étirement asymétrique des groupes CH_3
3385	O-H de l'eau adsorbée water
3050, 1610, 1305, 1150	Composés polyaromatiques hydrogénés (PAHs)(a)

TABLE 5.4 – Identification des bandes présentes dans les spectres IR des grains "excavés" provenant de la lithologie "moins altérée" de Paris. (a) La bande à $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ généralement observée dans les spectres IR des PAHs ne peut être identifiée dans nos échantillons à cause de la présence des signatures intenses des silicates dans ce domaine spectral.

Ces grains "excavés" sont plus riches en matière organique (voir le tableau 5.5) que le "gros grain" et sont particulièrement riches en aromatiques. On peut voir que la composante aromatique représente une très grande fraction de la matière organique constituant ces grains contrairement à la composante aliphatique comme le montre le rapport entre la densité de colonne des C-H aromatiques et la densité de colonne des C-H aliphatiques donné dans la dernière colonne du Tableau 5.5.

Echantillon	N[Si-O](a)	N[C-H] aliphatique (b)	N[C-H] aromatique (c)	N[C-Haliph]/N[Si-O]	N[C-Harom]/N[Si-O]	N[C-Harom]/N[C-Haliph]
tas	3.1×10^{17}	3.6×10^{16}	-	0.12	-	-
frag1	6.0×10^{16}	2.0×10^{16}	4.7×10^{16}	0.33	0.78	2.35
frag2	5.1×10^{16}	1.7×10^{16}	2.8×10^{16}	0.33	0.54	0.78
frag3	3.9×10^{16}	1.8×10^{16}	4.3×10^{16}	0.46	1.1	2.53
frag4	5.5×10^{16}	1.8×10^{16}	1.7×10^{16}	0.25	0.31	1.21

TABLE 5.5 – Densités de colonne des différents groupements (silicates, aliphatiques et aromatiques, respectivement dans les trois premières colonnes) déduites des spectres des quatre grains "excavés" (appelés frag1, frag2, frag3 et frag4). La quatrième colonne représente le rapport entre la quantité d'aliphatiques et de silicates, la cinquième représente le rapport entre la quantité d'aromatiques et de silicates, enfin la dernière colonne représente la quantité d'aromatiques par rapport à la quantité d'aliphatiques. (a) Avec une force de bande pour la liaison Si-O de 2×10^{-16} (Djouadi et al. 2011, Et les références qui y sont mentionnées). (b) Avec une force de bande pour la liaison C-H dans les aliphatiques de 7×10^{-17} (Dartois et al. 2004a). (c) Avec une force de bande pour la liaison C-H dans les aromatiques de 1.3×10^{-18} (Schutte et al. 1998).

La bande caractéristique des aliphatiques autour de 2900 cm^{-1} dans les spectres IR des grains "excavés" contient très peu de structures, impliquant un rapport CH_2/CH_3 très faible. Cela semble indiquer que la matière organique dans ces fragments est constituée de larges îlots aromatiques liés par des courtes chaînes aliphatiques, à l'image du modèle de Remusat et al. (2005). Il nous a été impossible d'appliquer la méthode de déconvolution de la bande des aliphatiques en raison du manque de structures.

La grande quantité d'aromatiques observée dans les grains "excavés" ainsi que la faible taille des chaînes aliphatiques peut avoir deux origines : une irradiation d'un matériau initialement riche en matière organique, entraînant une brisure des chaînes aliphatiques (Muñoz Caro et al. 2006) ou une aromatisation lors d'un chauffage intense (Goto et al. 2003) entraînant le repli des chaînes aliphatiques pour former des cycles. Pour valider l'un ou l'autre des processus subis par Paris, nous avons effectué des spectres Raman du "gros fragment" ainsi que des grains "excavés". Nous avons représenté dans la Figure 5.24 la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de sa position.

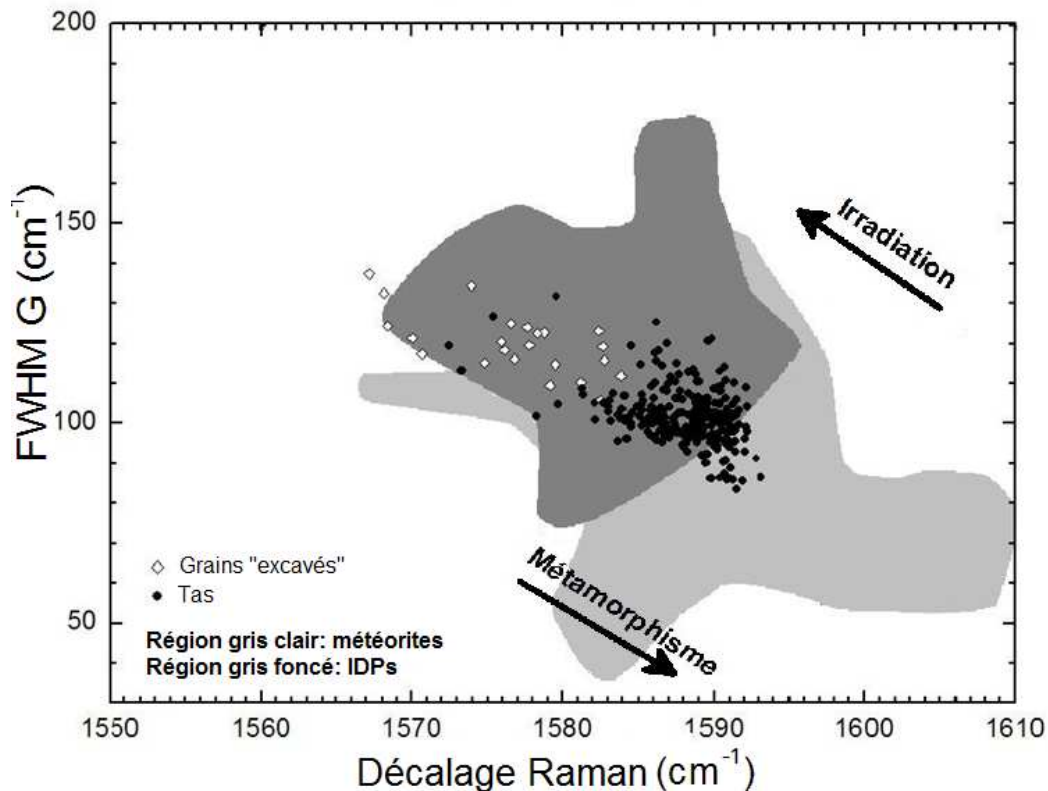


FIGURE 5.24 – Largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de sa position, obtenues pour le "gros fragment" (points noir) et pour les quatre grains "excavés" (losanges blancs).

Ce graphique montre que Paris a subi un métamorphisme thermique relativement faible comparé aux autres chondrites carbonées, ce qui est cohérent avec les mesures effectuées dans les lithologies indéterminée et "altérée". Les grains "excavés" (losanges blancs) sont quant à eux situés en haut à gauche, indiquant que la matière organique aromatique dans ces échantillons est très peu structurée, favorisant alors un scénario d'irradiation.

Nous avons comparé dans la Figure 5.25 les spectres IR d'un des grains excavés de Paris avec ceux observés dans le milieu interstellaire par l'instrument SWS (*Short Wavelength Spectrometer*) du satellite spatial ISO (*Infrared Space Observatory*) dans la direction de deux sources du centre galactique GCS3 et SgrA*. Le spectre de ces fragments de Paris est très similaire à ceux du milieu interstellaire, on y retrouve les mêmes bandes IR ainsi qu'une structure similaire de la bande à 2900 cm^{-1} . Cela implique que Paris a pu conserver de la matière organique extrêmement primitive et a donc subi très peu d'altération, en particulier thermique.

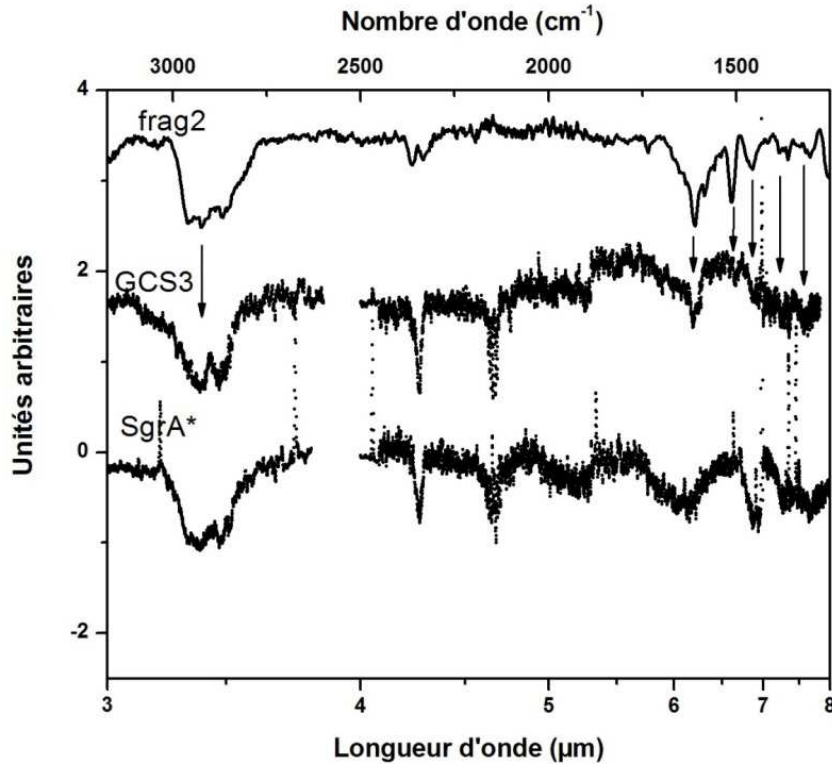


FIGURE 5.25 – Comparaison du spectre IR de *frag2* avec ceux de deux sources galactiques *GCS3* et *SgrA** obtenus par ISO. Les flèches indiquent les bandes communes dans le spectre de Paris et du milieu interstellaire. Le spectre de Paris est ici donné en Transmittance, les spectres du MIS sont donnés en flux. Tous les spectres ont été corrigés de leur ligne de base, normalisés à leur pic le plus important et décalés en ordonnée pour plus de clarté (Merouane et al. 2012).

5.5 Conclusion

La combinaison de la micro-spectroscopie IR ainsi que de la micro-spectroscopie Raman a permis de montrer que la météorite Paris est une chondrite carbonée qui a subi une faible altération aqueuse et un métamorphisme thermique très peu intense.

Les quelques fragments issus des deux lithologies, "altérée" et "moins altérée", n'ont pas présenté de différences significatives dans leurs compositions minéralogiques.

Toutefois, des inclusions d'une dizaine de microns issues de la lithologie la moins altérée présentent un spectre IR, dans la gamme des signatures des composés organiques, très similaire à celui du milieu interstellaire et semblent avoir subi un métamorphisme thermique particulièrement faible (ou une irradiation importante). Il semble donc que la météorite Paris ait pu conserver des matériaux extrêmement primitifs dans sa lithologie la moins altérée. Ces travaux sont en accord avec ceux de Leroux et al. (2013) qui ont détecté des inclusions de taille $< 1 \mu\text{m}$ constituées uniquement de silicates amorphes contenant des inclusions de sulfures de Fe et Ni ainsi que des inclusions métalliques de Fe et Ni très similaires aux GEMS (*Glass with Embedded Metal and Sulfides*) souvent trouvés dans les IDPs primitives. Etant donné que dans les matériaux les plus altérés (soit par l'altération aqueuse et/ou le métamorphisme thermique) les

GEMS ont été transformés (Nakamura-Messenger et al. 2011), leur présence dans la météorite Paris suggèrerait une altération très peu intense de son corps parent.

La présence des inclusions organiques similaires aux matériaux du MIS détectées dans Paris et présentées ici indique alors que Paris est une météorite exceptionnellement bien conservée et en fait un objet extrêmement intéressant pour l'étude du Système solaire primitif.

Chapitre 6

Etude de deux grains cométaires de la mission Stardust

Sommaire

6.1	Description des échantillons	116
6.2	Micro-spectroscopie infrarouge	118
6.2.1	Matière minérale	118
6.2.2	Matière organique	122
6.3	Confrontation de nos résultats IR avec les données FESEM et Raman	123
6.3.1	Résultats du FESEM	123
6.3.2	Résultats de la micro-spectroscopie Raman	124
6.4	Conclusion	126

6.1 Description des échantillons

Dans le cadre d'une collaboration Franco-Italienne, j'ai participé au cours de ma thèse à l'analyse de deux particules cométaires récoltées par la mission Stardust de la NASA. Cette collaboration inclut une équipe du LASp (Laboratorio di Astrofisica Sperimentale) de Catane et une équipe du "Cosmic Physics Laboratory" de l'université Parthenope à Naples. Ma contribution est essentiellement focalisée sur l'analyse infrarouge des deux grains Stardust.

Les particules étudiées proviennent toutes les deux de la trace C2112,7,171, de type "carrot-shape", c'est-à-dire formée par une particule initiale compacte (Hörz et al. 2006). Cette trace est constituée d'une trace principale ainsi que de trois sous-traces comme le montre la photographie 6.1.

Les grains analysés, C2112,7,171,0,0 (noté TP2 dans la suite) et C2112,9,171,0,0 (noté TP3 dans la suite), sont les particules terminales de deux sous-traces comme on peut le voir dans la Figure 6.1. Chaque particule est extraite en coupant une tranche d'aérogel de $110 \pm 20 \mu\text{m}$ autour de chacune d'elles (voir les zones délimitées par des traits blancs horizontaux dans la Figure 6.1).

Chaque tranche d'aérogel a ensuite été placée dans une cellule à compression diamants puis écrasée, entraînant un étalement des particules comme le montrent les photographies acquises avant et après écrasement (Figure 6.2). La particule TP2 mesurant $\sim 10 \mu\text{m}$ avant écrasement atteint une taille de $30 \times 27 \mu\text{m}$ après écrasement, TP3 passe d'une taille d'environ $9 \mu\text{m}$ à $16 \times 13 \mu\text{m}$.

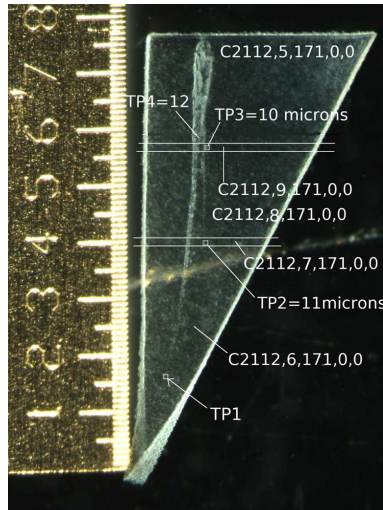


FIGURE 6.1 – Photographie de la trace C2112,7,171. Les traits blancs horizontaux délimitent la zone de l'aérogel extraite pour chaque particule terminale. ©NASA

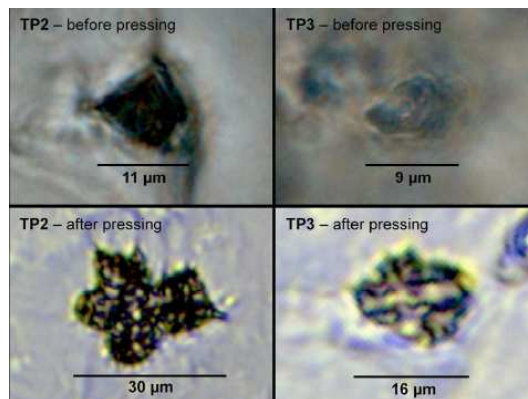


FIGURE 6.2 – Photographies des particules TP2 (à gauche) et TP3 (à droite) avant (en haut) et après écrasement (en bas). ©NASA

Toutes ces préparations ont été effectuées à la NASA par David Frank du Johnson Space Center et les échantillons envoyés à Naples dans les cellules diamants fermées.

Pour les besoins des analyses, les cellules diamants ont été ouvertes avant analyses. Dans les deux cas, les grains sont restés sur une seule face. Nous avons alors pu combiner trois techniques analytiques : la micro-spectroscopie IR à SOLEIL, la micro-spectroscopie Raman à SOLEIL ainsi qu'à Catane par les collaborateurs du LAsp et de la microscopie électronique (FESEM-EDX) effectués par les collaborateurs du "Cosmic Physics Laboratory" de l'université Parthenope en Italie.

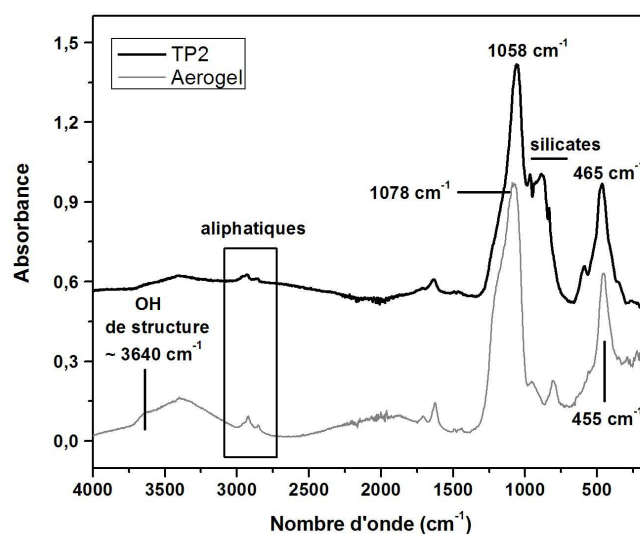
Dans le but de ne pas biaiser les analyses en endommageant les échantillons, la spectroscopie IR, technique non destructive, a été effectuée en premier, puis la spectroscopie Raman et enfin les analyses FESEM. De nouvelles analyses Raman ont été effectuées après le FESEM dans le but de caractériser d'éventuelles modifications dans les grains après avoir été exposés au faisceau d'électrons.

6.2 Micro-spectroscopie infrarouge

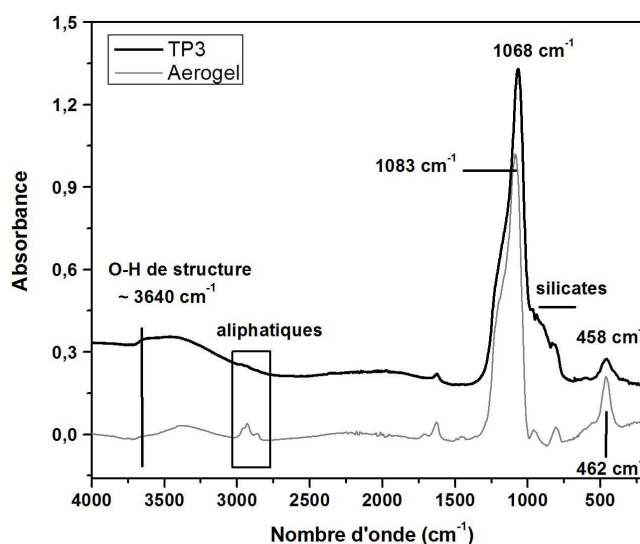
6.2.1 Matière minérale

Des spectres IR de chaque particule ont été acquis en transmission, avec une résolution spatiale de l'ordre de $7 \mu\text{m}$ et une résolution spectrale de 4 cm^{-1} dans l'IR moyen (entre 4000 et 650 cm^{-1}), et une résolution spatiale de l'ordre de $26 \mu\text{m}$ et une résolution spectrale de 8 cm^{-1} dans l'IR lointain (entre 700 et 150 cm^{-1}).

Les spectres IR des deux particules ainsi que de l'aérogel seul à proximité des grains sont présentés en Figure 6.3. L'aérogel possède des organiques sous forme de chaînes aliphatiques (autour de 2900 cm^{-1}) ainsi que deux bandes autour de 1080 cm^{-1} et 460 cm^{-1} dues aux vibrations de la liaison Si-O. Les spectres des particules présentent les bandes typiques de l'aérogel ainsi que des bandes entre 1000 et 700 cm^{-1} et entre 550 et 300 cm^{-1} indiquant la présence de silicates.



(a)



(b)

FIGURE 6.3 – Spectres IR de TP2 et TP3 ainsi que de l'aérogel à proximité des grains.

Pour mieux caractériser ces silicates, dont les bandes se superposent à celles de l'aérogel, nous devons corriger la contribution de l'aérogel aux spectres des particules. Comme on peut le voir sur le Figure 6.3, la position des bandes caractéristiques de l'aérogel dans les spectres des particules sont décalées en longueur d'onde par rapport à leurs positions dans les spectres de l'aérogel seul. Ce décalage atteint 20 cm^{-1} pour la bande autour de 1080 cm^{-1} et 10 cm^{-1} pour la bande autour de 460 cm^{-1} .

Pour corriger les spectres, nous avons donc choisi le spectre de l'aérogel présentant le plus petit décalage relativement aux spectres des particules. Chaque spectre est normalisé au pic de l'aérogel entre 1500 et 650 cm^{-1} et entre 650 et 250 cm^{-1} , corrigé d'une ligne de base linéaire dans ces gammes, puis le spectre de l'aérogel est soustrait à ceux de TP2 et TP3.

Les spectres moyens de chaque particule obtenus après cette correction sont montrés en Figure 6.4.

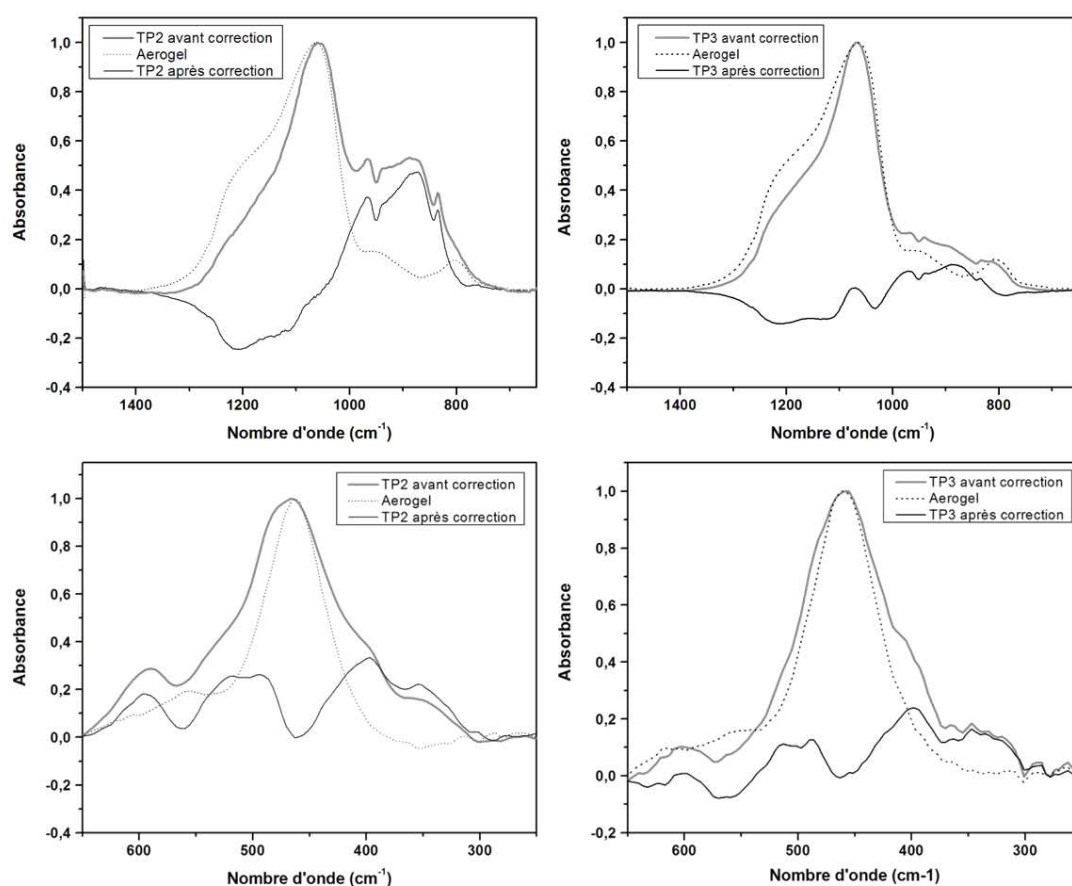


FIGURE 6.4 – Spectres IR de TP2 (colonne de gauche) et TP3 (colonne de droite) après soustraction de la contribution de l'aérogel dans la gamme $1500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ (ligne du haut) et $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ (ligne du bas).

Les spectres IR montrent la présence de nombreuses bandes caractéristiques de l'olivine, comme le montrent les comparaisons des spectres de TP2 et TP3 avec des silicates ferromagnésiens en Figure 6.5. TP2 et TP3 semblent toutes deux composées d'olivine, la présence d'enstatite semble très peu probable. Les positions des bandes de l'olivine suggèrent qu'elles

contiennent très probablement une quantité non négligeable de fer.

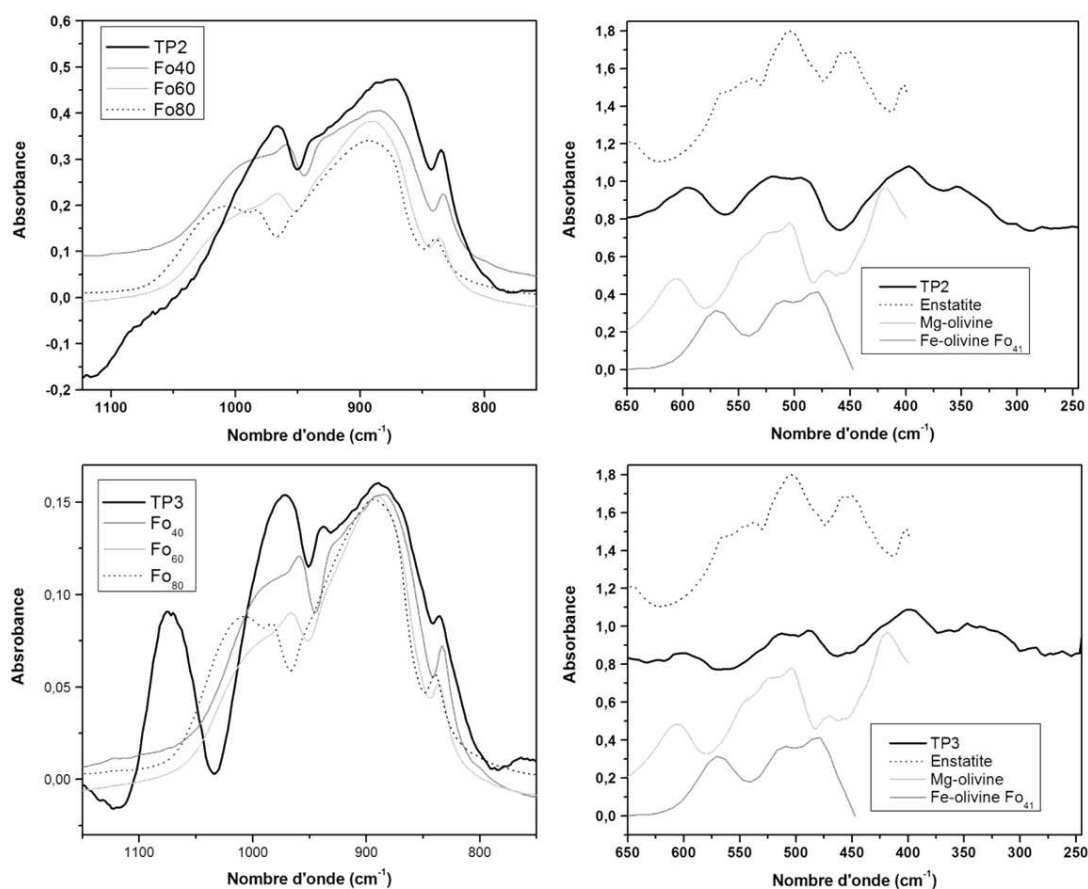


FIGURE 6.5 – Spectres IR de TP2 (en haut) et TP3 (en bas) comparés à des spectres de silicates ferromagnésiens (olivines avec différentes teneurs en fer et enstatite).

Afin de déterminer plus précisément la teneur en Fe dans les deux grains étudiés ici, nous nous sommes servi des données de Hamilton (2010) qui a déterminé l'influence de la quantité de fer sur la position des bandes IR de l'olivine en compilant de nombreuses données de la littérature. Pour chaque bande, Hamilton (2010) donne une équation reliant la position de cette bande à la quantité de fer dans l'olivine. Nous avons alors relevé les positions des bandes de l'olivine dans les spectres IR de TP2 et TP3 et, en utilisant les équations de Hamilton (2010), nous pouvons déduire que TP2 est composée de 48% à 87% de Mg et TP3 de 65% à 83% de Mg.

Des cartographies des particules TP2 et TP3 ont révélé la présence d'hétérogénéités. Dans l'un des spectres IR de TP2 (présenté en Figure 6.6), on voit que la bande principale de l'olivine, autour de 890 cm^{-1} , est bien moins prononcée que dans les autres spectres obtenus (voir la Figure 6.5) alors que la bande autour de 960 cm^{-1} est toujours bien prononcée. Cela pourrait signer la présence de silicates riches en Ca et Al et particulièrement de la méllilite, dont les bandes IR se situent au delà de 1000 cm^{-1} (voir l'annexe A) et dont les spectres sont superposés à celui de TP2 dans la Figure 6.6.

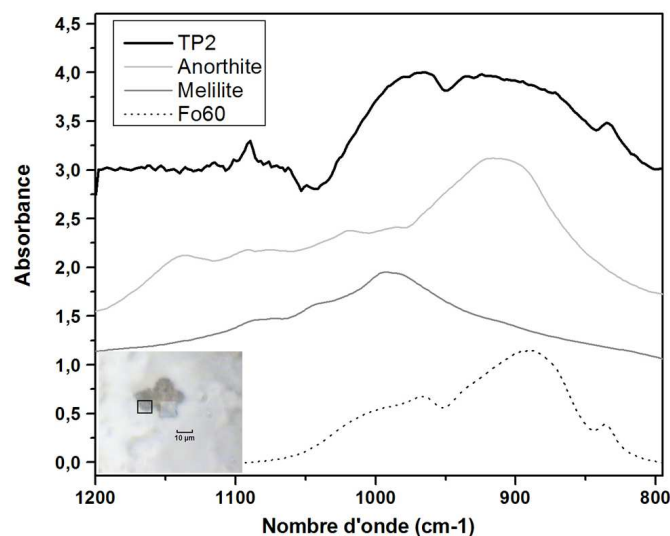


FIGURE 6.6 – Spectres de TP2 acquis dans la région délimitée par un carré noir sur la photographie du grain montrant la présence probable de silicates riches en Ca et Al.

De la même manière, deux spectres de TP3 ont pu être acquis dans des zones différentes (voir les carrés en traits pleins et en traits pointillés sur la Figure 6.7). On voit sur cette image que le spectre acquis dans la partie Sud du grain est riche en olivine alors que le spectre acquis dans la partie Nord du grain ne présente pas une bande à $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ aussi importante mais présente en revanche une bande importante autour de 960 cm^{-1} , il est fort possible que TP3 contienne aussi une inclusion de silicate riche en Ca et Al.

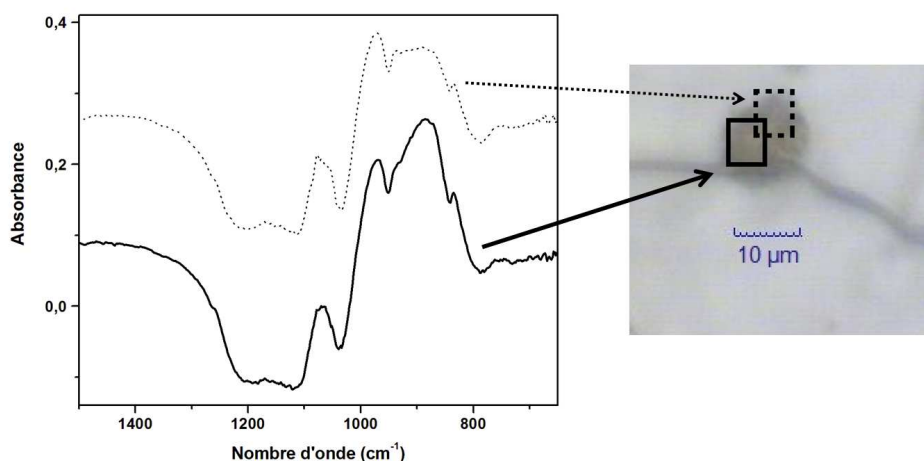


FIGURE 6.7 – Spectres de TP3 acquis dans les zones délimitées par le carré en pointillés (spectre en pointillé) et par le carré en trait plein (spectre en trait plein) montrant des hétérogénéités de composition.

La composition minéralogique de ces grains déduite de l'infrarouge montre qu'ils sont assez semblables. Ils contiennent tous les deux principalement de l'olivine dont la quantité de fer est significative ainsi que des silicates riches en Ca et Al, très probablement de la méililite. Aucun autre silicate n'a pu être détecté.

6.2.2 Matière organique

Concernant la matière organique, les spectres de l'aérogel, représentés dans la Figure 6.3, montrent très clairement qu'il contient de la matière organique aliphatique. Des spectres acquis en différents points de l'aérogel montrent que la quantité d'organiques présents n'est pas homogène dans une même tranche comme l'illustre la Figure 6.8. Les spectres représentés dans cette figure ont été acquis dans différents points de l'aérogel seul, ils ont été normalisés à la bande principale de l'aérogel autour de 1080 cm^{-1} et corrigés localement d'une ligne de base linéaire. On peut voir sur cette Figure que l'absorbance des bandes caractéristiques de la matière organique aliphatique varie d'un spectre à l'autre. Cela implique donc qu'il n'est pas possible de corriger la contribution de l'aérogel dans cette partie du spectre.

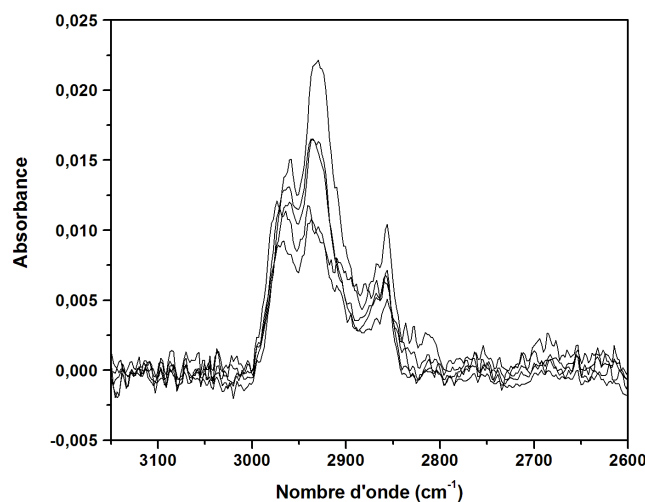


FIGURE 6.8 – Bandes IR caractéristiques de la matière organique aliphatique acquises en différents points de l'aérogel.

Les rapports CH_2/CH_3 dans l'aérogel ainsi que dans TP2 et TP3 ont été déterminés afin de distinguer d'éventuelles différences entre les grains de Stardust et l'aérogel et sont résumés dans le Tableau 6.1.

	Aérogel à proximité de TP2	TP2	Aérogel à proximité de TP3	TP3
CH_2/CH_3	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.1	2.0 ± 0.4	2.0 ± 0.1

TABLE 6.1 – CH_2/CH_3 mesurés dans l'aérogel aux alentours de TP2 et TP3 ainsi que dans les particules TP2 et TP3.

Les rapports CH_2/CH_3 étant extrêmement proches dans les grains et dans l'aérogel, on ne peut pas distinguer les organiques propres aux particules si celles-ci en contiennent à ceux présents dans l'aérogel. Il est donc difficile d'attribuer cette matière organique aux grains.

6.3 Confrontation de nos résultats IR avec les données FESEM et Raman

6.3.1 Résultats du FESEM

Les cartographies effectuées au FESEM par nos collaborateurs Italiens des particules TP2 (Figure 6.9) et TP3 (Figure 6.10) montrent qu'elles sont principalement composées de Mg et de Fe (ainsi que de Si et O). Les analyses quantitatives de la composition de TP2 après correction de la contribution de l'aérogel indiquent que sa composition est compatible avec des olivines contaminées par de l'aérogel ou avec un mélange de pyroxène et de serpentine. Les données IR nous ont alors permis de trancher en faveur de l'olivine puisqu'elles n'ont pas montré la présence de pyroxène ou de serpentine.

Les cartographies EDX des deux particules montrent aussi qu'il existe des zones riches en Na, Ca et Al, dont la composition élémentaire serait compatible avec une solution solide d'albite-anorthite $[(\text{Na},\text{Ca})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8]$ ou de mélilite $[(\text{Na},\text{Ca})_2(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Al})(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7]$.

Pour ces zones particulières, la spectroscopie IR ne permet pas de distinguer entre l'une ou l'autre composition étant donné que les bandes caractéristiques de ces minéraux se situent au-delà de 1000 cm^{-1} . Elles se superposent donc à la bande principale de l'aérogel dont la correction dans les spectres IR des deux particules n'a pu être parfaite en raison du décalage de la bande à 1080 cm^{-1} entre l'aérogel seul et l'aérogel dans les grains, entraînant des artefacts dans les spectres IR de TP2 et TP3 au-delà de 1000 cm^{-1} .

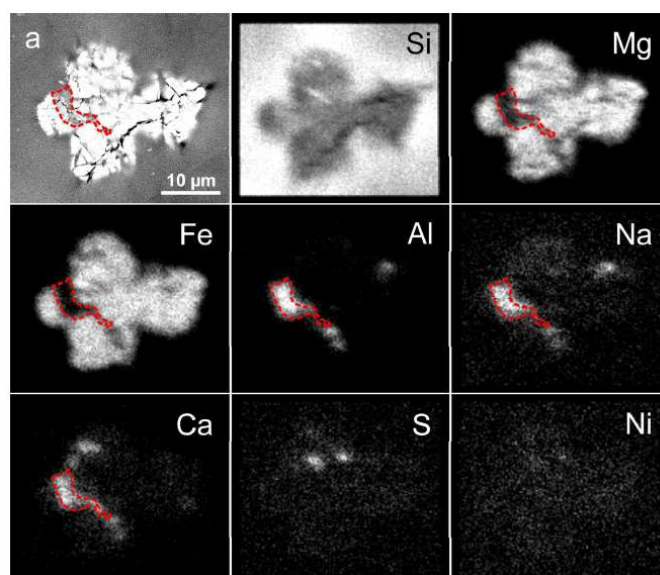


FIGURE 6.9 – Cartographies EDX de TP2. La première image est une image électronique de la particule cartographiée. Sur chaque image l'élément cartographié est indiqué en haut à droite.

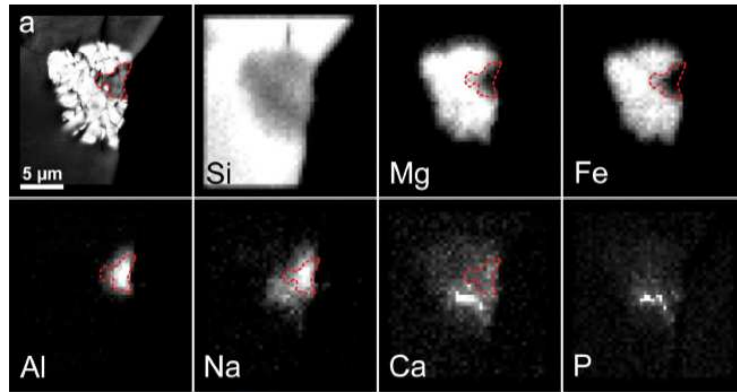


FIGURE 6.10 – Cartographies EDX de TP3. La première image est une image électronique de la particule cartographiée. Sur chaque image l'élément cartographié est indiqué en haut à droite.

La composition des olivines dans TP2 déduite des données FESEM indiquent qu'elles sont de type $Fo_{63\pm 0.02}$. De la même manière pour TP3, les olivines sont de type $Fo_{72\pm 0.04}$. Ces compositions sont proches de celles déduites des données IR ($Fo_{65\pm 16}$ pour TP2 et $Fo_{83\pm 13}$ pour TP3). L'incertitude sur cette composition est moins grande en FESEM qu'en IR, ce qui s'explique par le fait que les positions des bandes IR des silicates sont influencées par d'autres paramètres que la composition chimique (comme décrit dans le chapitre 3) difficilement mesurables ici.

Cela montre bien l'importance de coupler différentes techniques analytiques pour extraire un maximum d'informations sur les échantillons étudiés, la spectroscopie IR permettant d'identifier les composés présents et le FESEM de déterminer leur composition chimique précise ainsi que leur localisation dans l'échantillon, la résolution spatiale en microscopie électronique étant bien meilleure qu'en infrarouge.

6.3.2 Résultats de la micro-spectroscopie Raman

Les spectres Raman acquis sur TP2 et TP3 sont dominés par l'olivine. La position des bandes de l'olivine en Raman varie en fonction de la quantité de fer qu'elle contient à l'image de la spectroscopie infrarouge (Kuebler et al. 2006), cela permet donc de déterminer la composition en fer des olivines présentes dans les deux particules terminales analysées ici.

Les positions des bandes de l'olivine sont compatibles avec $38\% \pm 5\%$ de fer pour TP2 et $44\% \pm 5\%$ de fer pour TP3. Ces compositions sont cohérentes avec celles mesurées aussi bien en IR ($Fo_{65\pm 16}$ pour TP2 et $Fo_{83\pm 13}$ pour TP3) qu'en FESEM ($Fo_{63\pm 0.02}$ pour TP2 et $Fo_{72\pm 0.04}$ pour TP3).

Des spectres Raman ont été acquis dans les zones riches en Ca-Na-Al dans TP2 dans le but de déterminer la nature du minéral présent, la résolution en Raman ($\sim 1 \mu\text{m}$) permettant d'analyser des régions bien plus fines qu'en IR. Un de ces spectres (Figure 6.11) présente des pics autour de 500 cm^{-1} pouvant être attribué à de la labradorite, ce qui suggère donc que cette zone est plutôt composée de feldspath que de mélilite. Dans le cas de TP3, les zones riches en Ca-Na-Al ont aussi été analysées mais aucun composé autre que de l'olivine n'a pu être détecté.

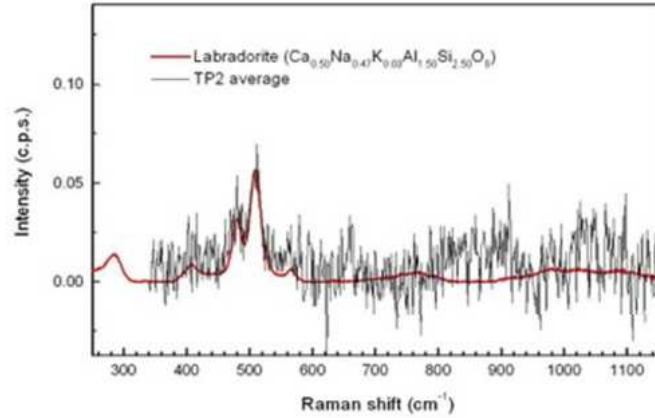


FIGURE 6.11 – Spectre Raman de TP2 acquis dans la zone riche en Na-Ca-Al.

Des spectres acquis avant les analyses au FESEM de la particule TP2 ont révélé la présence de matière organique aromatique. Des spectres Raman de l'aérogel seul montrant uniquement des aliphatiques, les composés aromatiques détectés dans le grain sont donc très probablement natifs. L'analyse des bandes "D" et "G" de ces composés aromatiques indique que le carbone dans TP2 est peu primitif comme l'illustre la Figure 6.12 où l'on voit que les données de TP2 se situent à la limite de la zone caractéristique des IDPs. Aucun organique n'a pu être détecté dans TP3.

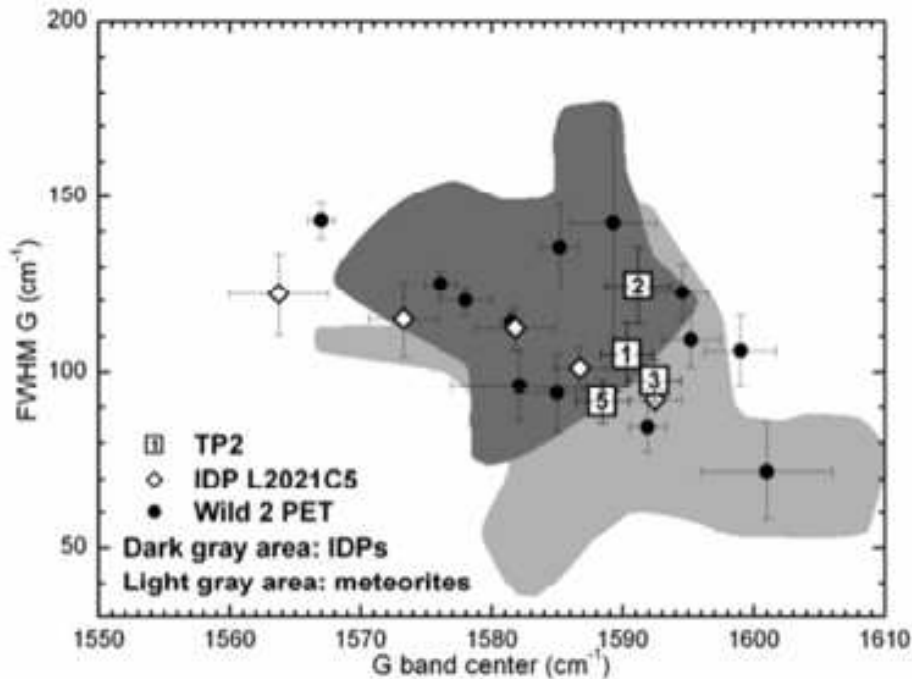


FIGURE 6.12 – FWHM de la bande "G" en fonction de sa position mesurées dans les spectres Raman de TP2 (carrés blancs) et comparées aux chondrites carbonées (zone gris clair), aux IDPs (zone gris foncé), à l'IDP L2021 C5 (losanges blancs, voir Brunetto et al. (2011)) et aux données des grains Stardust examinés par les "Preliminary Examination Teams" (PET, points noirs).

6.4 Conclusion

Les caractéristiques des deux grains de la mission Stardust analysés ici ont pu être obtenues de manière précise grâce à la complémentarité des différentes techniques analytiques utilisées dans le cadre de cette collaboration.

Les deux particules terminales proviennent d'une même trace de type "carrot-shape", de compositions minéralogiques similaires. Il est très probable que ces deux particules soient le résultat de la fragmentation lors de l'impact dans l'aérogel d'un grain formé de gros agrégats. Les particules terminales analysées ici sont toutes deux constituées principalement d'olivine, plutôt riche en fer, ainsi que de silicates réfractaires (mélilite et/ou feldspaths). Ces compositions sont très similaires à celles des inclusions réfractaires et s'ajoutent à la liste d'inclusions de même type déjà détectées parmi les nombreux grains issus de la mission Stardust analysés jusqu'à présent (Brownlee et al. 2006; Zolensky et al. 2006; Simon et al. 2008). La présence de ces constituants réfractaires dans une comète vient donc renforcer l'idée que des processus très efficaces pour transporter des matériaux des régions internes de la nébuleuse solaire vers la ceinture de Kuiper ont été à l'oeuvre dans le jeune Système solaire.

Deuxième partie

**SIMULATION EN LABORATOIRE
DE PROCESSUS NEBULAIRES :
L'EXPERIENCE PRONEXT**

Chapitre 7

Mise en place de l'expérience PRONEXT

Sommaire

7.1	Présentation de l'expérience PRONEXT	130
7.1.1	Objectif scientifique de l'expérience PRONEXT	130
7.1.2	Dispositif expérimental	131
7.2	La question de l'origine de l'eau sur les surfaces planétaires	133
7.3	Résultats préliminaires de l'étude expérimentale des interactions silicate/vapeur d'eau	134
7.3.1	Protocole expérimental	134
7.3.2	Traitement des données	135
7.3.3	Exposition d'un film de silicate à la vapeur d'eau à P=20mbar	137
7.3.4	Exposition d'un film de silicate à la vapeur d'eau à P=10mbar	142
7.3.5	Discussion	144
7.3.6	Conclusion	146

7.1 Présentation de l'expérience PRONEXT

7.1.1 Objectif scientifique de l'expérience PRONEXT

Les milieux interstellaires et/ou interplanétaires peuvent être, au moins partiellement, accessibles à des expériences de simulation en laboratoire où certains processus microphysiques peuvent être reproduits. Pour comprendre en détail les mécanismes à l'oeuvre dans ces environnements, il est indispensable de coupler les observations astrophysiques à des expériences de laboratoire visant à simuler les différents processus ayant lieu dans les divers environnements que l'on peut rencontrer dans l'Univers.

Depuis de nombreuses années, l'équipe "Astrochimie et Origines" de l'IAS s'est attachée à développer des expériences visant à modéliser les processus affectant la poussière cosmique dans le MIS et/ou dans les disques protoplanétaires. Ces études portent aussi bien sur les composés carbonés, comme la synthèse de carbones amorphes hydrogénés en laboratoire (Dartois et al. 2005; Godard et al. 2011) ou encore la formation de résidus organiques et son importance pour la chimie prébiotique (Nuevo et al. 2007; de Marcellus et al. 2011), que sur les composés silicatés, comme l'effet de l'irradiation ionique pouvant se produire dans le MIS (Demyk et al. 2004; Djouadi et al. 2011) ou l'évolution des silicates irradiés dans le MIS sous l'effet du chauffage dans les environnements circumstellaires (Djouadi et al. 2005; Davoisne et al. 2006).

Les données de ces expériences de simulations sont par ailleurs comparées aux caractéristiques des grains extraterrestres (Davoisne et al. 2006; Djouadi et al. 2007).

L'expérience PRONEXT (PROcessus Nébulaires sur les grains EXTraterrestres) mise en place au cours de cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces travaux expérimentaux. Il s'agit d'une expérience visant à étudier les interactions entre les surfaces des poussières silicatées et le gaz présents dans divers environnements astrophysiques. Ces deux composantes sont les constituants majeurs des nuages interstellaires et des disques de poussières autour des étoiles jeunes, il est donc très probable que les gaz et les surfaces des grains interagissent pour former de nouveaux composés (voir par exemple les travaux de Nuth et al. (2008) sur la formation d'organiques par réactions de type Fischer-Tropsch) ou encore, dans le cas de disques protoplanétaires, transporter des molécules de la phase gazeuse vers les planètes en formation par des mécanismes d'adsorption. Ainsi, à l'aide de simulations numériques, Muralidharan et al. (2008) déterminent la capacité des surfaces de forstérite à adsorber de l'eau présente dans la phase gazeuse du disque protoplanétaire et arrivent à la conclusion que les silicates présents dans le disque protoplanétaire ont pu apporter l'équivalent de plusieurs océans terrestres lors de l'accrétion de la Terre.

Le dispositif PRONEXT, décrit plus en détails dans la section suivante, nous permet d'étudier *in situ* l'évolution de la surface d'un analogue de grain extraterrestre soumis à une atmosphère de composition choisie et ainsi, de poser des contraintes cinétiques sur les mécanismes que l'on cherche à comprendre.

7.1.2 Dispositif expérimental

La cellule PRONEXT est une cellule commerciale permettant de travailler dans des atmosphères de gaz dont la pression peut atteindre 69 bars, dans des gammes de température allant de la température ambiante jusqu'à 800°C . La Figure 7.1 est une photographie de la cellule PRONEXT. Le gaz est introduit (ou évacué) par les tuyaux métalliques sur le haut de la cellule. Lorsque l'on travaille à haute température, un système de circulation d'eau (tuyaux blancs sur la Figure 7.1) permet de refroidir le corps de la cellule, et ainsi protéger l'électronique.

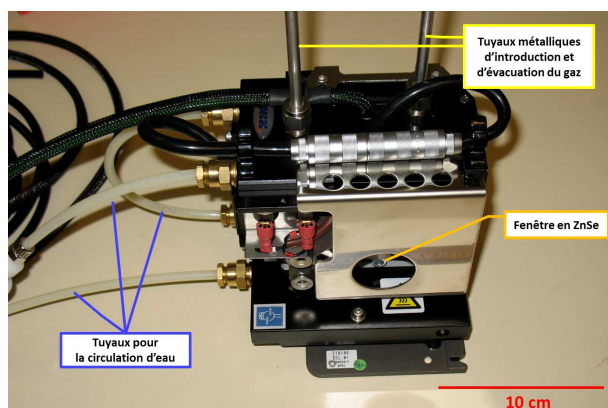


FIGURE 7.1 – Photographie de la cellule PRONEXT. L'échelle est donnée en bas à droite de l'image.

La Figure 7.2 est un schéma représentant le compartiment de la cellule PRONEXT dans lequel se trouve l'échantillon. Ce compartiment est limité par deux fenêtres en ZnSe, matériau

transparent en IR, permettant d'analyser les échantillons en transmission. Le diamètre maximal de l'échantillon que l'on peut placer dans ce compartiment est de 13 mm.

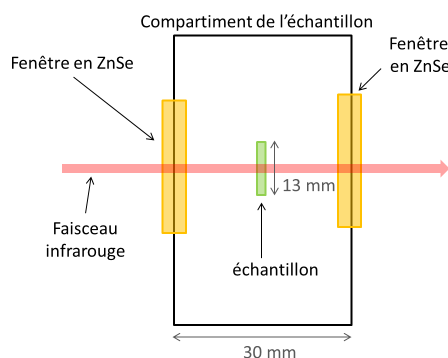


FIGURE 7.2 – Schéma du compartiment dans lequel l'échantillon est placé dans la cellule PRONEXT. L'échantillon se trouve au centre, le compartiment est limité par deux fenêtres en ZnSe permettant au faisceau IR de traverser le compartiment et de réaliser des analyses de l'échantillon par transmission.

La cellule a été adaptée à un spectromètre IR à transformée de Fourier Vertex 70 dont le domaine spectral s'étend de 4000 à 500 cm^{-1} . La Figure 7.3 montre une photographie de l'ensemble du dispositif où l'on voit la cellule à l'intérieur du spectromètre, cette configuration nous permet d'effectuer des mesures IR *in situ*. Comme on le voit sur la photographie, la circulation des gaz se fait via des tuyaux métalliques que l'on peut apercevoir au-dessus du spectromètre dans la Figure 7.3. De nombreuses jauges de pression nous permettent de contrôler l'évolution de la pression du gaz dans le compartiment de la cellule ainsi que dans les circuits d'introduction/évacuation du gaz.

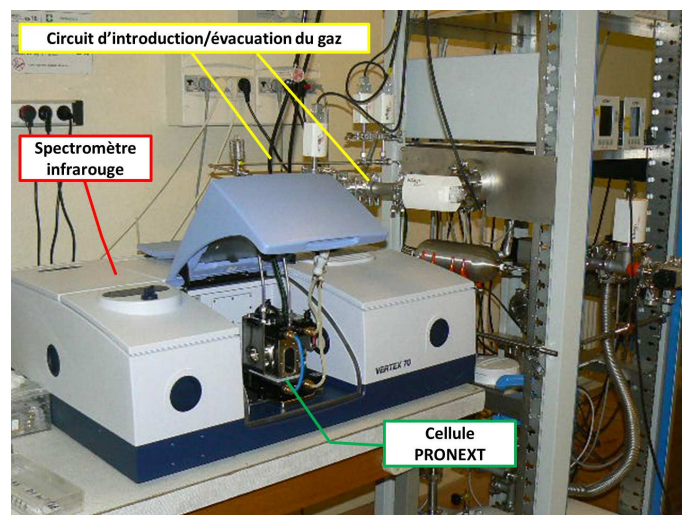


FIGURE 7.3 – Photographie de la cellule placée dans le compartiment du spectromètre IR permettant de faire des expériences et des analyses *in situ*. Dans cette photographie, le capot de la chambre à échantillons est ouvert pour montrer la cellule à l'intérieur du compartiment, ce capot est fermé pendant les mesures et permet de conserver le compartiment dans une atmosphère sèche.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai participé à la mise en place de cette nouvelle expérience qui est toujours en cours de développement. Pour ce faire, nous avons commencé par une expérience simple : l'adsorption de l'eau sur les surfaces de silicates à température ambiante, l'objectif scientifique de ce travail est d'étudier le rôle des silicates interstellaires dans l'apport de l'eau présente à la surface de la Terre.

7.2 La question de l'origine de l'eau sur les surfaces planétaires

Si l'eau liquide est présente en grande quantité à la surface de la Terre, elle représente près de 75% de la surface du globe, la masse des océans représente en fait une quantité d'eau très faible ($\sim 0.025\%$ de la masse totale de la Terre). L'eau est un élément capital car indispensable à la vie telle que nous la connaissons. L'eau est aussi présente à la surface de Mars : elle le fut par le passé comme le montre les traces d'érosion due à la circulation d'eau liquide observées aujourd'hui à la surface de Mars (Carter et al. 2013), et l'est toujours actuellement sous forme de glace dans les régions polaires (Boynton et al. 2002).

La question de l'origine de l'eau sur les surfaces planétaires est aujourd'hui encore un grand sujet de controverse. Dans les modèles de disques protoplanétaires, la température du disque autour de 1 UA ne permet pas la présence d'eau liquide ou sous forme de glace (Boss 1998). On peut alors supposer que les planètes se formant dans ces régions du disque se sont accrétées à partir de matériaux "secs" (on parle alors de "*dry accretion*"). Cela implique que l'eau présente à la surface des planètes telluriques doit provenir d'une source exogène, apportée après l'accrétion des planètes.

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la présence d'eau sur les surfaces des planètes telluriques.

1. Les comètes, formées dans les régions les plus froides du Système solaire, sont riches en glace, et en particulier en glace d'eau, elles constituent donc un réservoir d'eau important. Cependant, la composition de l'eau cométaire est très différente de celle des océans terrestres. Le rapport des abondances isotopiques de l'hydrogène (D/H) déduit des observations de 6 comètes a une valeur moyenne de $(2.966 \pm 0.25) \times 10^{-4}$ (Hartogh et al. 2011, et références mentionnées). Cette valeur est plus élevée que celle mesurée dans l'eau des océans terrestres notée SMOW ("*Standard Mean Ocean Water*") valant $(1.5586 \pm 0.001) \times 10^{-4}$. A l'heure actuelle, une seule comète, 103P/Hartley 2, présente une valeur de D/H [$(1.616 \pm 0.24) \times 10^{-4}$ (Hartogh et al. 2011)] proche de la valeur terrestre. La différence de composition isotopique en hydrogène semble indiquer que l'eau cométaire n'est pas la principale source d'eau sur Terre.
2. Les astéroïdes hydratés, supposés être les corps parents des chondrites carbonées. Pour étudier la contribution des corps parents des chondrites carbonées sur Terre, Drake & Righter (2002) comparent les rapports d'abondances des isotopes de l'Osmium ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) dans différents types de chondrites ainsi que dans le manteau supérieur primitif. Les chondrites carbonées sont enrichies en ^{188}Os par rapport au manteau terrestre. Les astéroïdes hydratés ne semblent donc pas la source principale de l'eau terrestre.
3. La migration des phyllosilicates présents dans la ceinture d'astéroïdes vers la région de formation des planètes telluriques a été proposée par Ciesla et al. (2004). Cependant, comme le pointe Drake (2005), il est peu probable que les phyllosilicates aient pu se découpler des

autres minéraux, on retrouve alors le problème des abondances des isotopes de l'Os qui diffèrent entre les météorites de type chondrites carbonées et le manteau terrestre primitif.

Les différentes hypothèses précédentes ne peuvent pas, à elles seules, expliquer l'origine principale de l'eau terrestre. Un second scénario d'accrétion est proposé par (Drake & Righter 2002), dans lequel la Terre se serait formée à partir de matériaux "mouillés", c'est-à-dire contenant de l'eau et/ou des groupements hydroxyles. Les matériaux se formant à 1 UA du Soleil dans le disque protoplanétaire sont "anhydres", il faut donc, dans ce scénario d'accrétion "humide" (on parle de "*wet accretion*") faire appel à des processus permettant d'hydrater les matériaux formés à 1 UA.

Un premier scénario, étudié par Djouadi et al. (2011), consiste à former des groupements hydroxyles par implantation de protons dans des silicates interstellaires. Ces expériences de laboratoire consistant à irradier des films amorphes de composition de forstérite avec des protons de basses énergies, montrent qu'il est possible de retenir des groupements O-H dans la structure des silicates. Ces groupements O-H pourront être libérés pendant l'accrétion des planètes telluriques et ainsi se recombinaient pour former des molécules d'eau.

L'autre scénario, étudié entre autres par Stimpfl et al. (2006), consiste à former des couches d'eau à la surface des silicates par adsorption de vapeur d'eau présente dans le disque à 1 UA par les surfaces des silicates.

Muralidharan et al. (2008) ont démontré par des simulations numériques que l'adsorption d'eau par des surfaces de forstérite est un procédé efficace pour apporter une quantité d'eau équivalente à plusieurs océans terrestres. Pour cela, ils se sont basés sur les calculs de capacité d'adsorption d'un cristal de forstérite effectués par Stimpfl et al. (2006).

Des expériences de laboratoire ont été menées par Vattuone et al. (2011) dans les conditions P et T utilisées par Muralidharan et al. (2008). Les résultats obtenus dans ces simulations de laboratoire montrent qu'un cristal de forstérite peut adsorber des quantités d'eau importantes et qu'une partie de cette eau est conservée après un chauffage à 900 K.

Dans le cadre de la mise en place de l'expérience PRONEXT, j'ai étudié le processus d'adsorption d'eau sur les surfaces silicatées. Dans ce qui suit, après avoir présenté les expériences menées ainsi que les résultats obtenus, je comparerai mes résultats avec, d'une part, les résultats des simulations numériques de Muralidharan et al. (2008), et d'autre part, avec les résultats obtenus par irradiation H^+ de silicates par Djouadi et al. (2011).

7.3 Résultats préliminaires de l'étude expérimentale des interactions silicate/vapeur d'eau

7.3.1 Protocole expérimental

Dans le but d'étudier les interactions entre surfaces silicatées et vapeur d'eau, nous avons effectué deux expériences à l'aide du dispositif PRONEXT, destinées à étudier la faisabilité de telles expériences. Les conditions expérimentales de pression et températures choisies ne sont pas complètement représentatives des conditions réelles.

Dans ces deux expériences, nous avons synthétisé des films amorphes de silicate d'environ 150 nm d'épaisseur à partir de forstérite (olivine de San Carlos) par évaporation sous faisceau d'électrons sous vide à l'aide de l'évaporateur décrit dans le chapitre 3.3.3. Le substrat choisi est une pastille de ZnSe de 13 mm de diamètre, ce matériau présente l'avantage d'être transparent en

IR et peu réactif à l'eau.

Les deux films de silicates ont été étudiés à tour de rôle dans le dispositif PRONEXT puisqu'il n'est pas possible d'y placer plusieurs échantillons à la fois. Dans les deux expériences, nous avons injecté dans la cellule PRONEXT de la vapeur d'eau à température ambiante (~ 300 K). Dans la première expérience, une seule face de la pastille de ZnSe est couverte de silicate et la pression de vapeur d'eau utilisée est de 20 mbar, ce qui correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau. Dans la deuxième expérience, les deux faces de la pastille de ZnSe sont couvertes de silicate et nous avons utilisé une pression de vapeur d'eau de 10 mbar.

Après avoir placé l'échantillon dans le compartiment de la cellule PRONEXT, nous vidons la cellule jusqu'à atteindre une pression de 10^{-5} mbar, puis injectons de l'eau déminéralisée issue d'une fiole jusqu'à obtenir la pression de vapeur d'eau voulue.

Afin de suivre l'évolution des films de silicate soumis à la vapeur d'eau, il a été nécessaire d'acquérir des spectres IR régulièrement. Pour que les spectres ne soient pas bruités par la présence de vapeur d'eau dans la cellule, chaque spectre est pris après avoir vidé la cellule PRONEXT. Trois spectres sont obtenus à différentes pressions résiduelles : 4×10^{-5} mbar, 2×10^{-5} mbar et 1.5×10^{-5} mbar.

Une fois les mesures IR effectuées, nous ré-injectons de la vapeur d'eau à la pression choisie pour l'expérience (i.e. 20 mbar pour la première expérience, 10 mbar pour la deuxième) et le processus est répété plusieurs fois.

Durant les premiers jours des expériences, les mesures sont effectuées après quelques heures d'exposition du film à la vapeur d'eau, puis elles sont ensuite espacées de quelques jours. Durant l'exposition des films de silicates, la pression est contrôlée régulièrement pour détecter d'éventuelles fuites.

La première expérience, effectuée avec une pression de 20 mbar a duré 48 jours, nous avons ensuite pompé pendant 15 jours de manière continue la cellule PRONEXT pour étudier la désorption due au pompage. La pression atteinte après ce pompage est de 7×10^{-7} mbar.

La deuxième expérience, effectuée avec une pression de 10 mbar a quant à elle duré 98 jours. A la fin de l'expérience, nous avons chauffé le film de silicate à 600 K afin de contrôler la capacité du film à conserver ou non les molécules adsorbées à sa surface. Cette température a été choisie pour se rapprocher de celle du gaz dans le disque protoplanétaire autour de 1 UA (entre 700 K et 1600 K selon les modèles de disques (Boss 1998)) mais ce choix est contraint par la pastille en ZnSe qui ne doit pas se détériorer sous l'effet de la température.

7.3.2 Traitement des données

Les films de silicates sont analysés par spectroscopie IR en transmission dans la gamme $[4000 \text{ cm}^{-1} - 650 \text{ cm}^{-1}]$. Les mesures sont effectuées *in situ*, en absorbance, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Chaque spectre est une somme de 512 scans.

Tous les spectres ont présenté des franges d'interférences comme on peut le voir sur les spectres noirs et rouges (obtenus respectivement après et avant exposition du film à la vapeur d'eau) de la Figure 7.4. Ces franges peuvent être dues aux vibrations des pompes ou alors à la pastille elle-même, ses deux faces, parallèles, pourraient créer de telles interférences.

Pour s'affranchir des franges d'interférences, nous avons acquis un spectre avant d'exposer le film à la vapeur d'eau. Ce spectre de référence est soustrait de chaque spectre pris après que

le film ait été exposé à la vapeur d'eau. On obtient donc un spectre présentant les différences avant/après exposition (spectre vert sur la Figure 7.4). Un spectre plat signifie donc qu'il n'y a pas eu d'évolution du film après l'exposition à la vapeur d'eau. En revanche, une bande présente dans ce spectre signifie que le film a été modifié. Ce sont ces spectres de différences que nous traiterons par la suite.

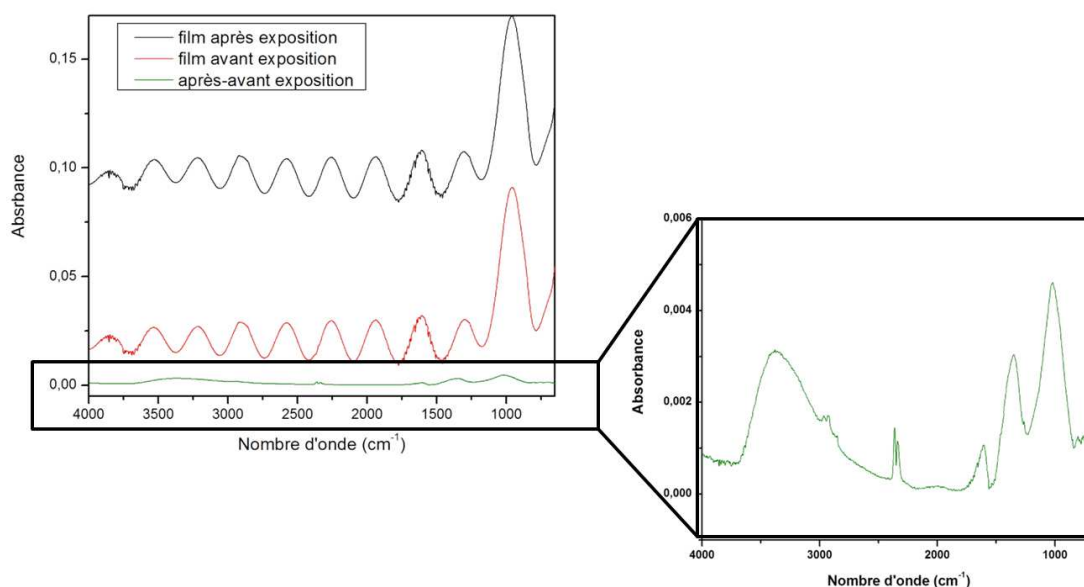


FIGURE 7.4 – Spectres IR typiques obtenus avant exposition du film à la vapeur d'eau (en rouge) et après exposition (en noir). Les films présentent des franges d'interférences pouvant être corrigées en soustrayant le spectre avant exposition du spectre après exposition. Le résultat est le spectre vert. Ce spectre est donc un spectre montrant les différences avant/après exposition à de la vapeur d'eau.

Pour déterminer la quantité d'eau adsorbée par le film de silicate exposé à la vapeur d'eau, nous mesurons la densité de colonne des groupements hydroxyles (O-H), notée N_{O-H} dans la suite, à travers la bande à $\sim 3 \mu\text{m}$. Pour cela, les spectres sont corrigés d'une ligne de base linéaire entre 2600 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} . L'aire de la bande est mesurée dans cette gamme, la densité de colonne est obtenue grâce à la relation 3.2 en utilisant une force de bande $A_{OH} = 2.8 \times 10^{-16} \text{ cm.molecule}^{-1}$ (Djouadi et al. 2011, et les références qui y sont mentionnées).

Durant les expériences, des contaminants organiques se sont déposés sur le film de silicates, les bandes caractéristiques des aliphatiques se superposent alors à la bande des O-H autour de $\sim 3 \mu\text{m}$. On ôte alors leur contribution à l'aire de la bande à $3 \mu\text{m}$ en mesurant l'aire de la bande des organiques dans la région $[2800 \text{ cm}^{-1} - 3050 \text{ cm}^{-1}]$.

La densité de colonne de Si-O, notée N_{Si-O} dans la suite, est aussi mesurée dans le but de déterminer le taux d'hydroxylation, c'est-à-dire de la quantité d'O-H rapportée à la quantité de Si-O. Pour cela, l'aire de la bande due à la liaison Si-O est mesurée dans le spectre avant exposition. En raison des franges d'interférences, nous utilisons une aire de bande moyenne entre l'aire de bande déterminée à partir de la base de la bande (voir la ligne verte sur la Figure 7.5) et l'aire déterminée à partir de la hauteur maximale des franges (voir la ligne bleue sur la Figure

7.5).

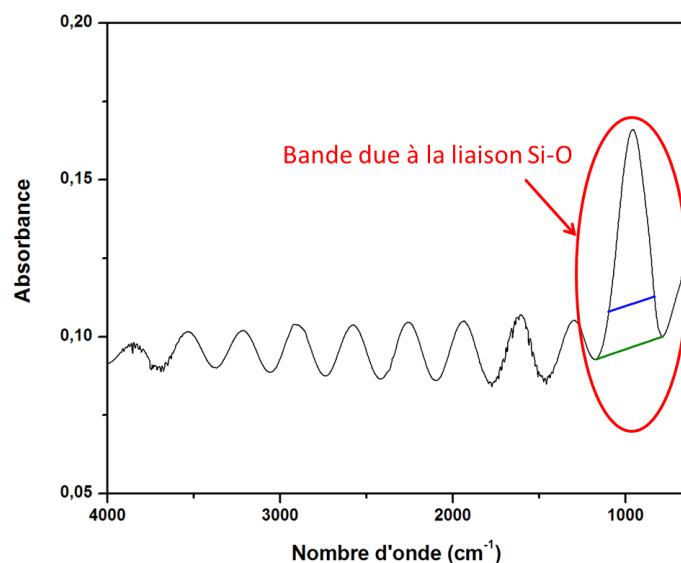


FIGURE 7.5 – Spectre IR d'un des films de silicate obtenu avant exposition. L'aire de la bande de la liaison Si-O, entourée en rouge, est déterminée en prenant la moyenne des aires déterminées à partir de la base de la bande (ligne verte) et à partir de la hauteur maximale des franges d'interférences (ligne bleue).

La densité de colonne N_{Si-O} est ensuite déterminée en utilisant la relation 3.2 et une force de bande $A_{SiO} = 2,0 \times 10^{-16} \text{ cm.molecule}^{-1}$ (Djouadi et al. 2011, et les références qui y sont mentionnées).

Le taux d'hydroxylation est alors donné par le rapport N_{O-H}/N_{Si-O} .

Les deux paragraphes suivants présentent les résultats obtenus à une pression de 20 mbar d'eau puis à une pression de 10 mbar d'eau. La comparaison des résultats obtenus dans ces deux expériences ainsi qu'avec les travaux de Muralidharan et al. (2008) et Djouadi et al. (2011) est présentée dans le paragraphe intitulé "Discussion".

7.3.3 Exposition d'un film de silicate à la vapeur d'eau à P=20mbar

L'évolution de la pression lorsque le film est exposé à la vapeur d'eau peut être contrôlée via une jauge placée à l'entrée de la cellule PRONEXT. Entre différentes mesures, la pression de vapeur d'eau dans la cellule diminue de 1 à 3 mbar sur des périodes d'une semaine, signifiant une probable adsorption, aussi bien sur les parois de la cellule, le long des tuyaux d'introduction du gaz ainsi que sur le film de silicate. Les spectres IR autour de $3 \mu\text{m}$, présentés dans la Figure 7.6, montrent clairement que la quantité d'O-H sur le film augmente avec le temps.

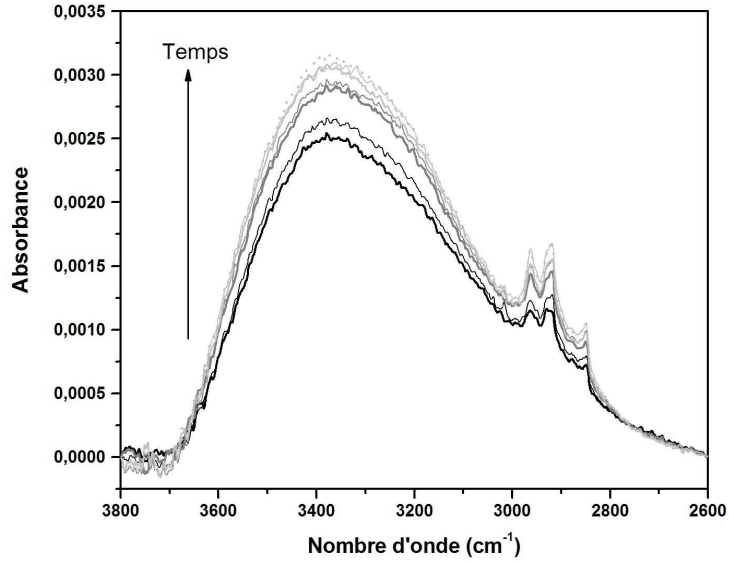


FIGURE 7.6 – Spectres IR du film de silicate dans la région $[3800-2600 \text{ cm}^{-1}]$. Le premier spectre, ici en noir tout en bas, est obtenu après 1 semaine d'exposition à la vapeur d'eau quant au dernier spectre, en gris en pointillé, il est obtenu après 48 jours d'exposition. Cette Figure montre donc une augmentation régulière de la bande O-H avec le temps.

Afin d'évaluer le taux d'hydroxylation, nous avons calculé le rapport N_{O-H}/N_{Si-O} . N_{Si-O} est déterminée à l'aide du spectre obtenu avant exposition comme décrit dans la section précédente, elle vaut ici $(12 \pm 3) \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^2$. N_{O-H} est déterminée au fur et à mesure de l'expérience à chaque prise de spectre. Ainsi, nous avons pu évaluer l'évolution du rapport N_{O-H}/N_{Si-O} en fonction du temps comme illustré dans la Figure 7.7.

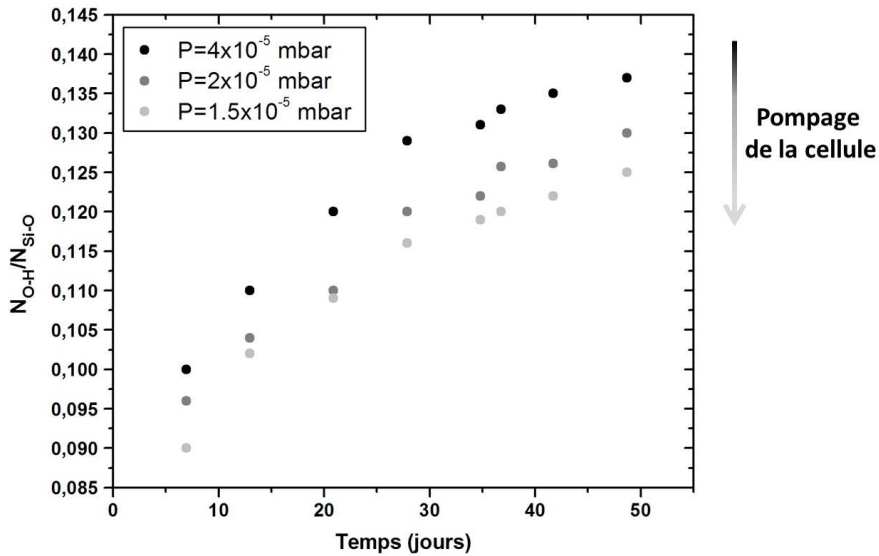


FIGURE 7.7 – Evolution du taux d'hydroxylation du film de silicate en fonction du temps. Les points noirs, gris foncés, et gris clairs représentent les mesures effectuées à une pression de $4 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ et $1.5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ respectivement.

La Figure 7.7 montre que le taux d'hydroxylation augmente rapidement au début puis, après une vingtaine de jours, augmente plus lentement, suggérant un début de régime de saturation. Au bout de 48 jours et en utilisant la valeur obtenue à la pression de mesure la plus basse (i.e. 1.5×10^{-5} mbar), nous avons trouvé que le taux d'hydroxylation du film de silicate atteint environ 12%.

Par ailleurs cette figure montre que le rapport N_{O-H}/N_{Si-O} décroît à mesure que le vide progresse dans la cellule (comme indiqué par la flèche à droite de la figure), ce qui signifie que l'eau adsorbée sur le silicate est désorbée pendant le pompage.

Afin de contrôler s'il est toutefois possible de conserver une certaine quantité d'eau sur le film de silicate, nous avons pompé la cellule en continu pendant 15 jours.

La Figure 7.8 représente l'évolution du taux d'hydroxylation avec le temps, le pompage est effectué en continu.

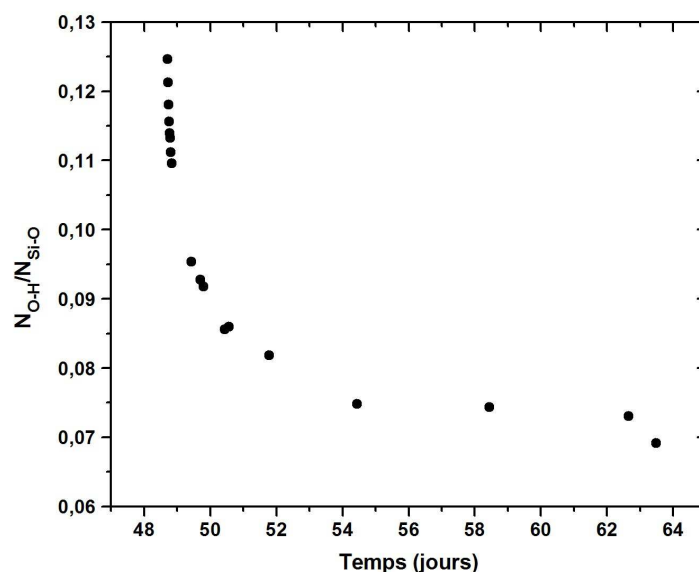


FIGURE 7.8 – Evolution du taux d'hydroxylation en fonction du temps pendant le pompage continu de la cellule PRONEXT.

Pendant le pompage, de l'eau est désorbée très rapidement dans les premières heures puis le taux d'hydroxylation semble stabilisé autour de 7%. La dernière valeur obtenue lors de la désorption, dont le spectre est acquis à une pression résiduelle de 8.2×10^{-7} mbar, est légèrement au dessous de 7%. Cela peut signifier qu'un pompage plus beaucoup plus long engendrerait une diminution plus significative du taux d'hydroxylation.

La comparaison des spectres avant et après exposition, dont un exemple est donné en Figure 7.9 montre la présence de modifications dans le spectre IR autour de 1000 cm^{-1} , région des signatures des liaisons Si-O.

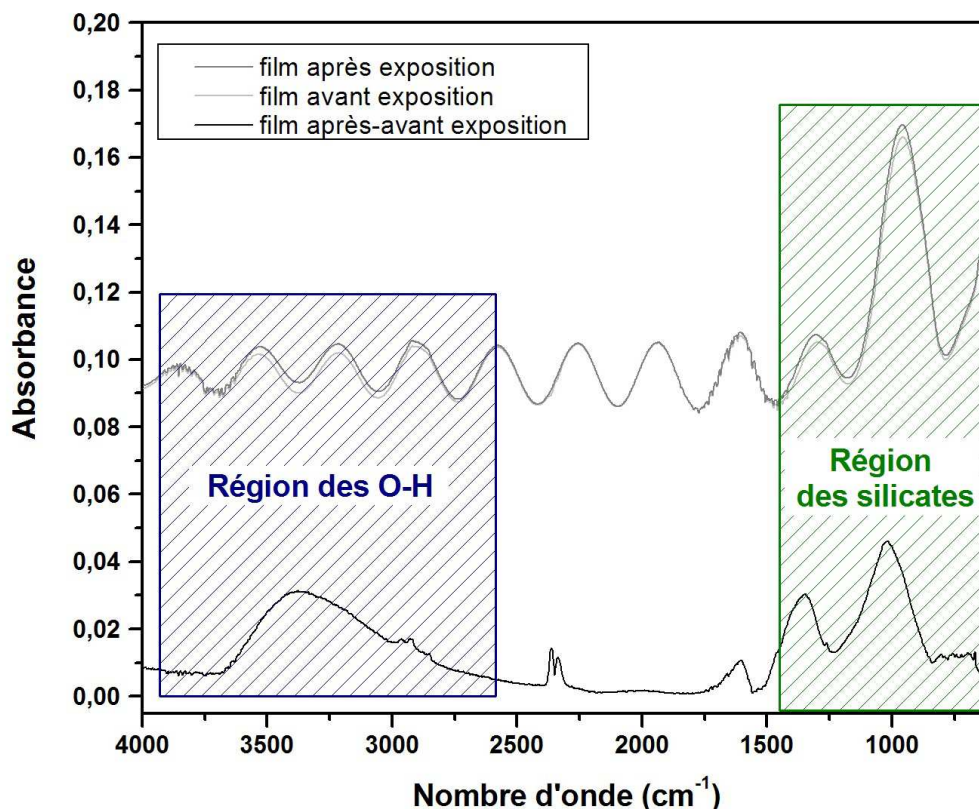


FIGURE 7.9 – Spectres IR avant et après exposition du film de silicate à la vapeur d'eau (spectres gris en haut) et spectre différence (en noir en bas). Le spectre (après-avant) exposition montre l'apparition de la bande des O-H après exposition mais aussi des bandes autour de 1000 cm^{-1} pouvant signifier une modification de la structure du silicate.

L'apparition de bandes autour de 1000 cm^{-1} pourrait signifier une modification dans la structure du silicate, par exemple, des groupements O-H dans la structure même du silicate qui pourraient entraîner une modification des fréquences de vibration des liaisons Si-O. En général, les silicates contenant des groupements O-H de structure présentent une bande caractéristique très fine autour de 3600 cm^{-1} comme le montrent les spectres IR de quelques phyllosilicates dans l'annexe A. Comme le film utilisé ici est amorphe, il serait très difficile de distinguer cette signature des O-H structurels.

La pastille en ZnSe n'est *à priori* pas censée s'hydrater en présence de vapeur d'eau. Cependant, pour s'assurer que les bandes autour de 1000 cm^{-1} sont dues à une modification du film et non pas à une contribution du ZnSe, nous avons exposé une pastille de ZnSe seule à de la vapeur d'eau pendant 23 jours dans les mêmes conditions expérimentales, i.e. à température ambiante dans une atmosphère d'eau de 20 mbar.

Au bout de 3 jours d'exposition, le spectre IR du ZnSe donné en Figure 7.10 montre la présence de la bande des O-H adsorbés ainsi qu'une bande autour de 1000 cm^{-1} mise en évidence dans la Figure 7.10 par un carré vert. Au-delà de 3 jours d'exposition, aucune évolution n'est observée dans les spectres IR.

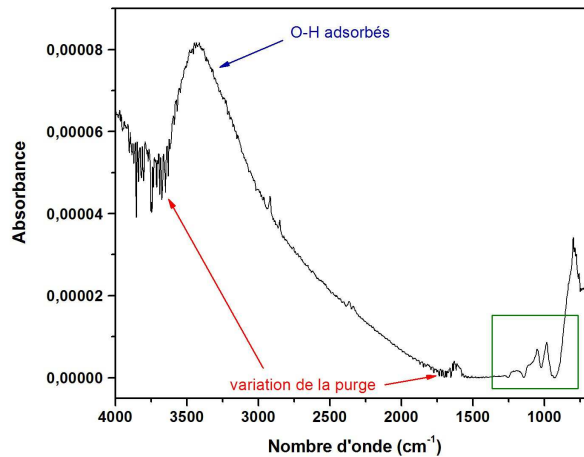


FIGURE 7.10 – Spectre IR du ZnSe après 3 jours d'exposition à une atmosphère de vapeur d'eau de pression 20 mbar. Ce spectre est un spectre de différence (après exposition - avant exposition). On voit l'apparition de la bande des O-H autour de 3000 cm^{-1} ainsi que des bandes autour de 1000 cm^{-1} .

Dans la Figure 7.11, nous avons superposé le spectre du ZnSe (en gris) avec un des spectres du film de silicate exposé à la vapeur d'eau (en noir). Dans cette Figure, les deux spectres ont été normalisés à leur plus haut pic dans la région [$1500\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}$]. Les traits pointillés verticaux ainsi que le rectangle en pointillés indiquent les positions des bandes présentes dans le spectre du ZnSe après exposition à la vapeur d'eau.

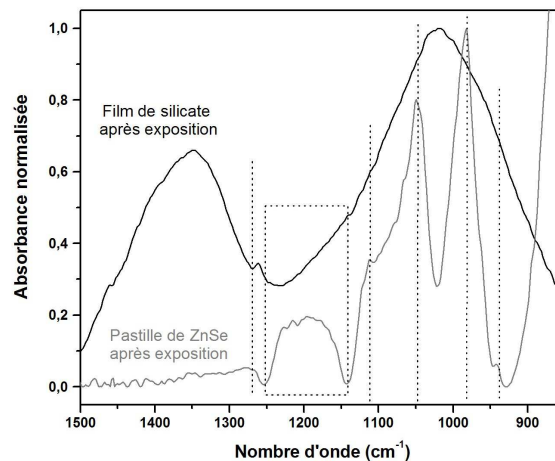


FIGURE 7.11 – Comparaison des spectres du film de silicate après exposition à la vapeur d'eau (en noir) et du ZnSe après exposition (en gris) normalisés à leur pic de plus forte absorbance dans la gamme [$1500\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}$]. Les traits pointillés verticaux ainsi que le rectangle en pointillés indiquent les positions des bandes présentes dans le spectre du ZnSe après exposition à la vapeur d'eau.

Le spectre du ZnSe après avoir été exposé à la vapeur d'eau présente des bandes dans la même zone que le film de silicate, cependant, les positions des bandes présentes dans le spectre du ZnSe ne correspondent pas tout à fait à celles du spectre du silicate. La bande autour de

1000 cm^{-1} dans le spectre du ZnSe est plus structurée que dans celui du silicate. De plus, le film de silicate présente une bande importante autour de 1400 cm^{-1} alors que le spectre du ZnSe est plat dans cette région spectrale.

Etant donné qu'il est difficile de déterminer quelle est la contribution du ZnSe à l'apparition des bandes autour de 1000 cm^{-1} dans les spectres du film de silicate, les prochaines pastilles de ZnSe seront recouvertes sur les deux faces par des films de silicate pour s'affranchir au maximum de la contribution du ZnSe.

Le spectre du ZnSe après exposition (Figure 7.10) présente la bande typique des O-H autour de 3000 cm^{-1} , ce qui implique que des molécules d'eau se sont déposées à la surface de la pastille. Nous avons alors mesuré une valeur de 7×10^{13} groupements hydroxyles ($N_{O-H(\text{ZnSe})}$) adsorbés par la pastille de ZnSe, ce qui représente environ 200 fois moins que sur le film de silicate ($\sim 1.6 \times 10^{16}$ groupements hydroxyles). Même si le ZnSe est sensible à la vapeur d'eau, sa contribution à la teneur d'eau adsorbée sur le film de silicate est négligeable.

7.3.4 Exposition d'un film de silicate à la vapeur d'eau à $P=10\text{mbar}$

Dans cette expérience, un film amorphe obtenu par évaporation d'olivine de San Carlos a été synthétisé sur chaque face de la pastille de ZnSe. Sur une face, le film synthétisé a une épaisseur estimée à $\sim 100\text{ nm}$, contre $\sim 60\text{ nm}$ sur la seconde face. La pastille est alors placée dans la cellule PRONEXT et exposée à la vapeur d'eau, cette fois-ci la pression utilisée est de 10 mbar . De la même manière que dans l'expérience précédente, nous avons mesuré l'évolution de N_{O-H} avec le temps. L'évolution du taux d'hydroxylation avec le temps dans cette expérience est représenté dans la Figure 7.12 (points noirs), nous avons superposé sur cette courbe les taux d'hydroxylation mesurés dans l'expérience à 20 mbar (carrés rouges). Les taux d'hydroxylation représentés dans ce graphique sont ceux déterminés à partir des mesures effectuées à une pression résiduelle de $1.5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$, N_{Si-O} est estimée à 9.7×10^{16} .

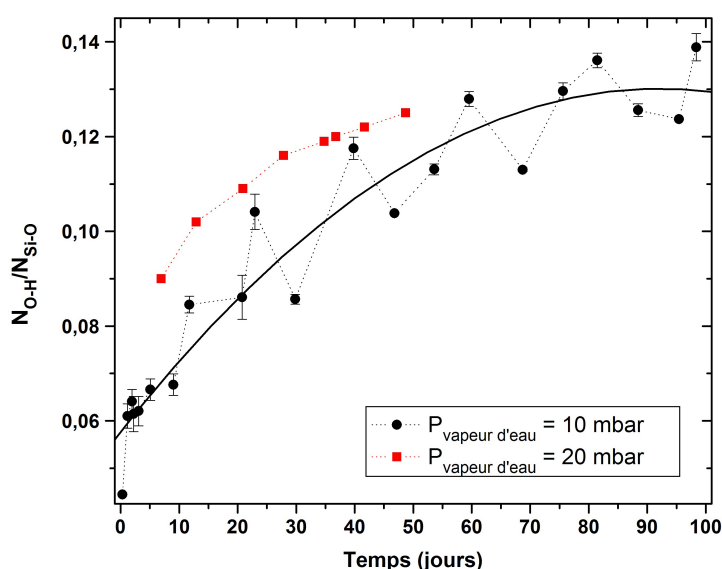


FIGURE 7.12 – Evolution du taux d'hydroxylation en fonction du temps dans l'expérience effectuée à 10 mbar (points noirs) et à 20 mbar (carrés rouges).

Les barres d'erreur sur le graphique proviennent de variations de purge ayant entraîné la présence de bandes typiques de la vapeur d'eau dans les spectres IR du film de silicate dans l'expérience à 10 mbar. Cela a eu pour effet de rendre la détermination de l'aire de la bande autour de 3000 cm^{-1} plus difficile. De faibles barres d'erreurs indiquent une purge de bonne qualité (i.e. peu de vapeur d'eau détectée dans le spectre), De fortes barres d'erreur indiquent une purge de mauvaise qualité (i.e. une quantité de vapeur d'eau non négligeable détectée dans le spectre).

Comme dans l'expérience précédente, N_{O-H}/N_{Si-O} augmente rapidement au début puis augmente plus lentement pour atteindre une valeur d'environ 14%. L'évolution du taux d'hydroxylation ne présente pas de palier au bout de 98 jours, ce qui implique qu'il n'a pas encore atteint sa valeur maximale.

Dans la Figure 7.12, on voit que les valeurs du taux d'hydroxylation augmentent en moyenne. Cependant, pour l'expérience effectuée à 10 mbar nous avons obtenu de nombreux "décrochements" (baisse du taux d'hydroxylation entre deux mesures successives) qui n'ont pas été observés lors de l'expérience effectuée à 20 mbar. Ceci pourrait suggérer que dans l'expérience à 10 mbar, les couches de molécules d'eau à la surface du film de silicate soient moins stables que dans l'expérience à 20 mbar. Deux hypothèses pourraient expliquer cela :

- Une première hypothèse est que lors de l'expérience à 20 mbar, la pression étant très proche de la pression de vapeur saturante de l'eau, de l'eau liquide a pu se former. Les couches d'eau condensées à la surface du film seraient alors plus stables dans cette expérience.
- La deuxième hypothèse est que le film de silicate dans l'expérience à 20 mbar contient des micro-défauts à sa surface lui permettant de mieux piéger l'eau adsorbée. Des images de la surface des films avec un microscope à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*) pourraient permettre de valider ou d'invalider cette dernière hypothèse.

De la même manière que dans l'expérience à 20 mbar, le spectre IR du film de silicate exposé à 10 mbar d'eau présente des bandes autour de 1000 cm^{-1} dont les positions correspondent à celles observées dans le ZnSe après exposition à de la vapeur d'eau. Un spectre IR dans la gamme $[1500\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}]$ typique du film de silicate exposé à 10 mbar d'eau est donné en Figure 7.13 sur lequel est superposé le spectre du ZnSe après exposition à la vapeur d'eau (à 20 mbar). Les deux spectres sont normalisés à leur pic de plus forte absorbance dans la gamme $[1300\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}]$.

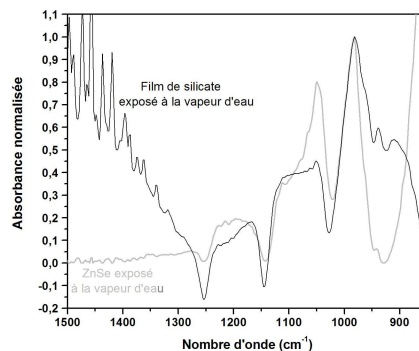


FIGURE 7.13 – Comparaison du spectre du film de silicate après exposition à la vapeur d'eau (en noir) avec celui du ZnSe après exposition (en gris). Les deux spectres sont normalisés à leur pic de plus forte absorbance dans la gamme $[1300\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}]$.

On remarque que les bandes observées correspondent à celles du ZnSe hydraté. Dans cette expérience, les deux faces de la pastille de ZnSe avaient été recouvertes par un film de silicate, il est donc très probable que ces bandes soient apparues après l'hydratation des fenêtres en ZnSe du compartiment de l'échantillon de la cellule PRONEXT (voir dans le schéma du compartiment en Figure 7.2 du chapitre 7 les fenêtres à travers lesquelles passe le faisceau IR après son passage par l'échantillon).

Après 98 jours d'exposition du film de silicate à la vapeur d'eau à 10 mbar, nous avons chauffé l'échantillon de manière à étudier la stabilité des molécules d'eau adsorbées. Au bout d'à peine quelques minutes pendant la montée en température ($T < 100^\circ\text{C}$), le spectre IR du film ne montre plus aucune bande autour de 3000 cm^{-1} , indiquant la disparition totale de l'eau adsorbée. Cela implique que les molécules d'eau adsorbées par le film de silicate dans cette expérience n'est pas stable à température élevée, et pose donc le problème de la conservation de cette eau pendant l'accrétion des planètes telluriques.

7.3.5 Discussion

Les taux d'hydroxylation de films amorphes de silicate de composition de forstérite obtenus après expositions de ces films à des pressions de 20 mbar et de 10 mbar sont en bon accord, comme en témoigne la Figure 7.12 dans laquelle les taux d'hydroxylation maximum mesurés dans les deux expériences sont similaires et sont de l'ordre de 14 %.

Cependant après un pompage continu, nous avons montré que le taux d'hydroxylation se stabilise autour de 7%.

Une molécule d'eau correspondant à 2 liaisons O-H et une "molécule" de Mg_2SiO_4 correspondant à 4 liaisons Si-O, on en déduit que le taux d'hydroxylation en molécules, noté $N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$, vaut la moitié de $N_{\text{O-H}}/N_{\text{Si-O}}$, c'est à dire 3.5%. On peut alors calculer le taux d'hydroxylation en masse, noté τ_M , en utilisant les masses molaires de l'eau ($M_{\text{eau}} = 18.02\text{ g/mol}$) et de la forstérite ($M_{\text{forstérite}} \sim 140.7\text{ g/mol}$). On obtient alors :

$$\tau_M = \frac{N_{\text{O-H}}}{N_{\text{Si-O}}} \times \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{forstérite}}} \quad (7.1)$$

On obtient alors $\tau_M = 0.45\%$. L'eau terrestre (dans les océans, la croûte et le manteau) représente aujourd'hui $\sim 0.05\%$ de la masse de la Terre (Morbidelli et al. 2000, et les références qui y sont mentionnées). La quantité d'eau que peut apporter un silicate amorphe de composition de forstérite représente donc 9 fois la quantité d'eau que l'on estime aujourd'hui sur Terre. Le processus d'adsorption d'eau par des surfaces silicatées semble donc être un scénario prometteur pour expliquer l'origine d'une partie de l'eau terrestre. Il faut cependant garder en mémoire que les couches d'eau adsorbées ne sont pas stables sous l'effet de la température, la quantité d'eau effectivement apportée sur Terre par des silicates couverts d'eau adsorbée est donc probablement plus faible que le taux mesuré ici.

Pour stocker la même quantité d'eau que dans notre expérience de 98 jours à 10 mbar dans des conditions plus compatibles avec celles de la nébuleuse solaire ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}\text{ mbar}$, soit une pression 1 million de fois plus faible que dans notre expérience), si on suppose une relation linéaire entre l'adsorption et la pression, il faudrait alors 1 million de fois plus de temps, c'est-à-dire environ 270.000 ans ce qui est tout à fait compatible avec la durée de vie du disque protoplanétaire (de l'ordre de 1 à 10 millions d'années selon Strom et al. (1989); Fedele et al. (2010)).

Muralidharan et al. (2008) ont cherché à déterminer quelle quantité d'eau pouvait être adsorbée par un cristal de forstérite dans des conditions compatibles avec celles de la nébuleuse solaire ($P \sim 10^{-8}$ bars et $T \sim 700$ K). Pour cela, ces auteurs ont développé une procédure de type Monte Carlo pour simuler l'adsorption de molécules d'eau sur différentes faces d'un cristal de forstérite en utilisant les énergies potentielles de ces surfaces déterminées par Stimpfl et al. (2006). Leur simulation indique qu'un cristal de forstérite arrive à saturation en un temps d'environ 5 heures, la quantité maximale d'eau adsorbée est d'environ 15 molécules/nm².

Nous pouvons comparer nos résultats à ceux de Muralidharan et al. (2008), en gardant cependant en mémoire que nous avons, dans nos deux expériences, exposé un film amorphe à la vapeur d'eau et non pas un cristal. La densité de colonne maximale de groupements hydroxyles mesurée est de $\sim 1.34 \times 10^{16}$ groupements O-H/cm² (dans l'expérience à une pression de 10 mbar), la densité de colonne résultante après un pompage (effectué après l'expérience à 20 mbar) vaut $\sim 9 \times 10^{15}$ groupements O-H/cm². Cela représente donc respectivement 6.7×10^{15} molécules d'eau/cm² et 4.5×10^{15} molécules d'eau/cm².

Les surfaces des films que nous avons exposées à la vapeur d'eau sont circulaires et mesurent environ 1 cm de diamètre, soit 7.85×10^{13} nm². Le nombre de molécules d'eau adsorbées par unité de surface est donc de 67 molécules d'eau/nm², après désorption, il reste 45 molécules d'eau/nm² ce qui représente respectivement ~ 4.5 et 3 fois plus que dans la simulation numérique de Muralidharan et al. (2008). Cela peut être dû aux conditions très favorables de nos expériences ($P = 20$ et 10 mbar, $T \sim 300$ K), à la nature du silicate (film amorphe) ainsi qu'à d'éventuels défauts microscopiques sur les films de silicates qui peuvent créer des zones propices à l'adsorption de molécules.

Un autre processus décrit par Djouadi et al. (2011) permettant de stocker des groupements hydroxyles dans un silicate consiste en l'implantation de protons dans des silicates amorphes tels que ceux observés dans le MIS. Djouadi et al. (2011) ont synthétisé en laboratoire des films d'environ 100 nm d'épaisseur de silicates amorphes de composition de forstérite avec le même dispositif que celui utilisé dans nos expériences PRONEXT. Ces films ont été irradiés avec des protons d'énergies comprises entre 1.5 et 3.5 keV pour des implantations à différentes épaisseurs, et des fluences compatibles avec celles attendues dans le MIS. Les taux d'hydroxylation obtenus dans leurs expériences sont compris entre 0.3% et 2.8%. Ils en déduisent alors que les silicates irradiés par des protons du MIS ont pu jouer le rôle de vecteurs de radicaux O-H lors de leur incorporation dans la nébuleuse primitive interne et auraient donc pu contribuer à l'apport de l'eau dans les planètes telluriques ce qui relance le débat de l'apport de l'eau par des processus de "*wet accretion*".

Le taux d'hydroxylation obtenu dans nos expériences d'adsorption (14% après 98 jours à 10 mbar ou 7% après un pompage continu) est plus important que celui obtenu par irradiation.

Les interactions silicate/vapeur d'eau permettent donc un stockage d'une plus grande quantité d'eau que l'implantation de protons. Cependant, dans le processus d'irradiation, les protons sont stockés dans la structure même du silicate, contrairement à l'adsorption où l'eau ne semble se trouver uniquement en surface. Cette dernière peut donc être plus facilement perdue sous l'effet de la chaleur et rend donc le mécanisme d'adsorption moins efficace pour apporter des quantités importantes d'eau aux planètes telluriques.

7.3.6 Conclusion

En utilisant le dispositif PRONEXT, nous avons effectué une première expérience de validation du dispositif. Cela nous a permis de réaliser une étude préliminaire de l'évolution du taux d'hydroxylation d'un film amorphe de composition de forstérite au cours du temps lorsque celui-ci est exposé à une atmosphère de vapeur d'eau à 20 mbar et 10 mbar. Ces expériences constituent les premières simulations de laboratoire effectuées à l'IAS avec le dispositif PRONEXT.

La mise en place de ces expériences a permis d'identifier les contraintes liées au dispositif PRONEXT :

- Les expériences menées dans ce dispositif sont des expériences très longues dans le temps. Pour rappel, ici, le régime de saturation de nos films n'est pas encore atteint au bout de 98 jours.
- Des problèmes techniques peuvent survenir (coupure de courant ou encore variation de purge comme ce fût le cas dans notre expérience à 10 mbar).
- La nécessité de recouvrir les deux faces des pastilles.

Les résultats obtenus dans les deux expériences décrites dans ce chapitre sont similaires. Le taux d'hydroxylation maximal obtenu est d'environ 14%. Après désorption de l'eau préalablement adsorbée à la surface du film par mise sous vide, le taux d'hydroxylation résiduel est de 7%, ce qui correspond à un taux d'hydroxylation de 0.45% en masse. Cela représente 9 fois la quantité d'eau terrestre rapportée à la masse de la Terre (0.05%). Nous montrons ici que l'adsorption d'eau à la surface des silicates dans la nébuleuse solaire semble donc un processus possible pour apporter des quantités importantes d'eau aux planètes telluriques en formation dans un temps compatible avec la durée de vie du disque protoplanétaire.

La quantité d'eau stockée par les films de silicates dans nos expériences est entre 3.8 et 5.6 fois plus élevée que celle estimée par les simulations numériques de Muralidharan et al. (2008). Cela s'explique par les conditions P,T de l'expérience, la nature amorphe du silicate, et l'éventuelle présence de structure à la surface des films favorisant l'adsorption.

Le taux d'hydroxylation obtenu dans nos films est au moins 2.5 fois plus élevé que le taux obtenu par Djouadi et al. (2011) par implantation de protons dans des films de silicates amorphes. Cependant, dans le cas de nos films, l'eau n'est présente qu'en surface du film et se désorbe très rapidement sous l'effet de la température. Il serait important, dans de futures expériences, d'analyser plus en détails la désorption de l'eau en chauffant le film plus progressivement.

Les résultats préliminaires décrits ici montrent que l'adsorption d'eau par une surface amorphe de composition de forstérite soumise à une atmosphère de vapeur d'eau peut être un processus efficace pour stocker des quantités d'eau importantes.

Les évolutions possibles de ces expériences seraient d'utiliser un film cristallin pour étudier l'influence de la structure du silicate sur la quantité d'eau adsorbée ainsi que l'utilisation d'autres types de silicates (par exemple du pyroxène) pour étudier l'influence de la nature du silicate.

Conclusions et perspectives

De nombreux échantillons extraterrestres provenant des corps les moins évolués de notre Système solaire sont collectés de différentes manières, aussi bien sur le sol terrestre (les météorites et micro-météorites), dans l'atmosphère terrestre (les poussières stratosphériques d'origine cosmique autrement appelées IDPs), en orbite basse terrestre ou encore directement sur leurs corps parents (Stadust, Hayabusa). L'analyse de ces échantillons permet de remonter à l'histoire de notre Système solaire, à la formation des premiers solides et à leur évolution.

Les échantillons récoltés sur Terre sont les plus nombreux. La quantité de matériaux collectée permet de les étudier avec de très nombreuses techniques d'analyse en laboratoire. Ces matériaux présentent cependant deux inconvénients : celui d'avoir pu être altérés sur Terre, par l'eau ou par la chaleur pendant l'entrée atmosphérique, et celui d'avoir une origine inconnue.

Les grains collectés directement sur leurs corps parents permettent quant à eux l'analyse d'échantillons moins altérés et dont on connaît l'origine. Dans le cas de grains collectés à même le sol du corps parent (comme c'est le cas des échantillons issus d'Hayabusa), il est possible de replacer les informations obtenues en laboratoire sur les grains dans leur contexte géologique. Cependant, la récolte des grains *in situ* nécessite des investissements techniques et financiers importants, ne permettant pas de récolter de nombreux échantillons.

L'analyse de l'ensemble de ces échantillons est donc indispensable car les informations extraites de chacun d'entre eux sont complémentaires.

Au cours de cette thèse, j'ai développé une procédure numérique permettant de déterminer la composition en silicates d'un échantillon extraterrestre de manière quantitative, en se basant sur son spectre infrarouge en transmission. Cela a nécessité de constituer une base de spectres de standards préparés dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser.

L'application de cette procédure aux IDPs ainsi que l'étude en parallèle de leur composante carbonée, a permis de mettre en évidence un lien entre la nature des silicates composant les IDPs et la longueur des chaînes organiques aliphatiques. La combinaison des analyses en IR et en Raman a révélé que le lien observé ne semble pas lié à des processus ayant eu lieu sur les corps parents des IDPs.

Nous avons pu simuler en laboratoire un des mécanismes de formation d'organiques sur des surfaces silicatées dans le but d'étudier si la relation entre silicates et organiques dans les IDPs peut être liée à l'influence de la nature du silicate sur les produits organiques formés. Pour cela, nous avons fabriqué des résidus organiques obtenus par photochimie UV des glaces sur des films amorphes de silicates, un film de composition d'olivine et un film de composition de pyroxène. Les spectres IR des résidus obtenus n'ont pas montré de différences significatives, ce qui impliquerait que la photochimie UV des glaces n'est pas le processus à l'origine des relations silicates/organiques dans les IDPs.

La spectroscopie IR avec une source synchrotron, permettant d'atteindre une résolution spatiale inférieure à 10 μm , a permis de déceler des inclusions dans la chondrite carbonée Paris dont

le spectre IR entre 2.5 et 8 μm est très similaire à celui du milieu interstellaire. Cette météorite a donc probablement conservé des matériaux extrêmement primitifs. Cela pose à nouveau la question de l'apport sur Terre par les météorites de matière organique formée dans les nuages du MIS, nécessaire ensuite à la chimie prébiotique.

Les analyses combinées de micro-spectroscopie IR, Raman et de la microscopie électronique ont permis de détecter des phases réfractaires dans des grains cométaires récoltés par la sonde Stardust dans la queue de la comète 81P/Wild 2. L'absence de matière organique ainsi que de silicates amorphes, dont la présence dans les comètes est aujourd'hui admise, montre que la collecte des grains a engendré la destruction des phases les plus fragiles. Toutefois, la présence de composants réfractaires dans ces grains constituent une preuve de l'existence d'échanges de matériaux à grande échelle dans le disque protoplanétaire.

Pour mieux comprendre les mécanismes à l'oeuvre dans les environnements nébulaires (MIS, disques de gaz et de poussières), nous avons mis en place une expérience de laboratoire nommée PRONEXT, visant à étudier les interactions entre le gaz et les surfaces d'analogues de grains extraterrestres. Dans le cadre de ma thèse, j'ai pu étudier la faisabilité de telles simulations en laboratoire et identifier les contraintes liées au dispositif PRONEXT.

Les premières expériences menées ont consisté à étudier les interactions entre surfaces de silicates analogues aux grains interstellaires et vapeur d'eau. Nous avons ainsi pu montrer que l'adsorption d'eau par une surface amorphe de composition de forstérite est un processus possible pour stocker des quantités importantes d'eau.

Le travail présenté ici ouvre maintenant de nombreuses perspectives. Tout d'abord, lors du travail effectué sur les IDPs consistant à analyser à la fois les composantes silicatées et organiques, la cartographie d'une IDP a permis de mettre en évidence que la relation entre silicates et organiques est retrouvée à l'intérieur d'une IDP, excepté deux régions du grain. Il serait intéressant d'appliquer nos procédures d'analyses à des IDPs assez grandes pour être cartographiées pour identifier des inclusions particulières sur lesquelles on pourrait alors effectuer des analyses de spectrométrie de masse (NanoSIMS) pour en déterminer l'origine. Nous avons commencé à développer un procédé permettant de récupérer les IDPs écrasées dans les cellules diamants pour les transférer sur un support adéquat aux mesures de NanoSIMS, mais il reste toutefois des améliorations à apporter.

L'étude des liens entre silicates et organiques pourrait aussi être étendue aux IDPs hydratées pour étudier l'influence de la circulation d'eau sur la distribution et la nature des composés organiques.

Enfin, nous nous sommes focalisés dans notre étude des IDPs à analyser les liens entre les silicates et la nature des organiques. Il serait intéressant d'analyser s'il existe des corrélations spatiales entre certains silicates et les composés carbonés. Cela pourrait être rendu possible par des analyses de microscopie électronique en transmission, mais cela nécessite, comme pour les mesures de NanoSIMS, de pouvoir récupérer les IDPs des diamants et de les transférer sur des supports adéquats à la microscopie électronique par transmission.

Nous avons commencé à étudier les mécanismes de formation de composés carbonés sur des surfaces silicatées dans le but d'identifier les processus pouvant être à l'origine des relations silicates-organiques dans les IDPs. Nous avons mis en place une expérience dans laquelle des surfaces silicatées sont soumises à un mélange de gaz pouvant permettre la formation de matériaux organiques sur les surfaces de films de silicates par des réactions de type Fischer-Tropsch. Cette expérience est en cours et nécessite encore quelques améliorations techniques.

L'étude de l'hydratation des silicates par interactions gaz/surface dans le dispositif PRONEXT a apporté des résultats très prometteurs. Ces expériences méritent maintenant d'être refaites dans des conditions plus compatibles avec celles rencontrées dans les environnements nébulaires.

L'expérience menée avec le dispositif PRONEXT peut être étendue à d'autres types de surfaces silicatées (pyroxène, olivine riche en fer) pour étudier la capacité d'adsorption des différents silicates présents dans les environnements interstellaires et/ou protoplanétaires.

Annexe A

Spectres IR de silicates

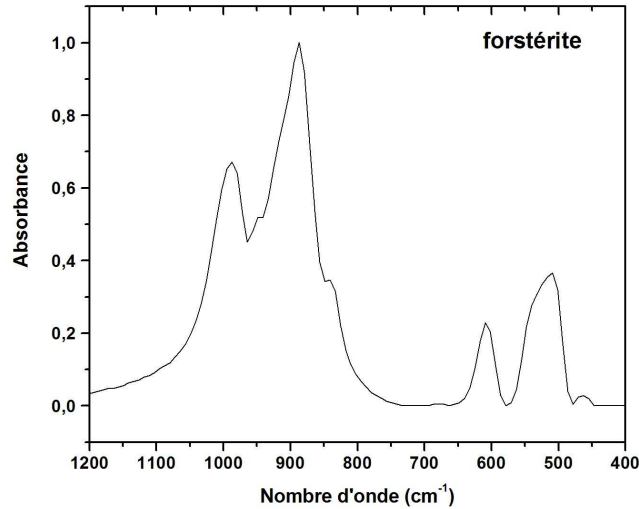
Les silicates sont des minéraux dont le squelette est composé de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ ainsi que d'atomes tels que Mg, Fe, Ca, Na, Al, ... La manière dont sont empilés les tétraèdres permet de classer les différents silicates en familles.

- Les nésosilicates : ils sont composés de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ isolés par des ions tels que Mg^{2+} , Fe^{2+} ou encore Ca^{2+} . L'olivine est un exemple de minéral appartenant à cette famille.
- Les sorosilicates : deux tétraèdres partagent un sommet, formant ainsi un groupe $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. La mélilite fait partie de cette famille.
- Les cyclosilicates : famille composés de 3, 4 ou 6 tétraèdres reliés par leur sommet et formant un cycle.
- Les inosilicates : famille à laquelle appartiennent les pyroxènes, les tétraèdres sont associés en chaînes (simples ou doubles).
- Les phyllosilicates : famille des silicates à feuillets dans lesquels se trouvent les argiles, les tétraèdres partagent 3 sommets.
- Les tectosilicates : les tétraèdres partagent tous leurs sommets, on trouve dans cette famille les feldspaths.

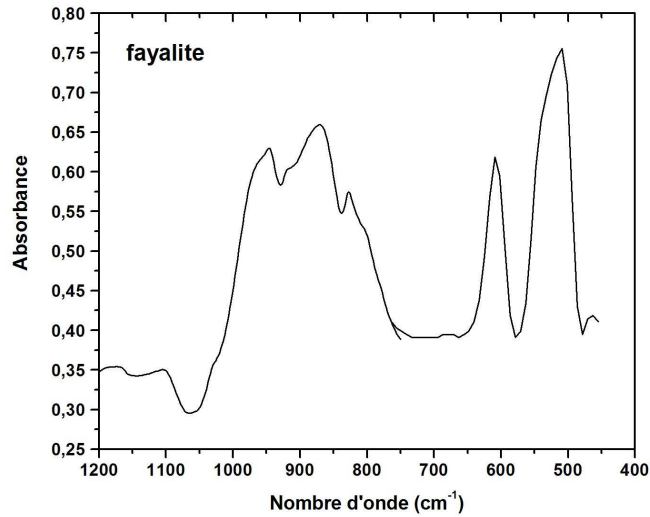
Quelques spectres IR de silicates sont présentés ci-dessous.

Olivines Les olivines sont des silicates appartenant à la famille des nésosilicates. Ce sont des solutions solides de formule $(X, Y)_2\text{SiO}_4$, X et Y pouvant être du Mg ou du Fe. Le pôle pur magnésien (Mg_2SiO_4) est appelé forstérite (notée Fo dans le manuscrit), le pôle pur ferreux (Fe_2SiO_4) est appelé fayalite (notée Fa dans le manuscrit). Les spectres infrarouges d'une forstérite et d'une fayalite extraits de la base de données USGSM¹ sont donnés dans la Figure A.1.

1. <http://speclab.cr.usgs.gov/spectral.lib06/ds231/datatable.html>



(a)



(b)

FIGURE A.1 – (a) Spectre IR de la forstérite extrait de la base de données USGSM (dans la gamme 1200 cm^{-1} à 400 cm^{-1} soit $\sim 8.3\ \mu\text{m}$ à $25\ \mu\text{m}$). (b) Spectre IR de la fayalite obtenu à SOLEIL dans la même gamme. Le spectre en IR de la fayalite au-delà de 650 cm^{-1} est extrait de la base de données USGSM.

On voit bien sur ces spectres que la nature du cation entraîne une différence significative sur la position et la forme des bandes autour de 1000 cm^{-1} et 500 cm^{-1} , la fayalite présentant des bandes systématiquement décalées vers les petits nombres d'onde comparées à celles de la forstérite.

Pyroxènes Les pyroxènes, appartenant à la famille des inosilicates, sont des solutions solides de formule $(X,Y)Si_2O_6$, X pouvant être, entre autres, du Mg, du Fe ou du Ca. Les pôles purs magnésien ($MgSiO_3$), ferreux ($FeSiO_3$) et calcique ($CaSiO_3$) sont appelés enstatite (notée En dans le manuscrit), ferrosilite (notée Fs dans le manuscrit) et wollastonite (notée Wo dans le manuscrit) respectivement.

Un spectre infrarouge typique de l'enstatite est donné en Figure A.2. La bande autour de $10 \mu\text{m}$ est très différente de celles des olivines (Figure A.1), le spectre IR des pyroxènes se distinguant par une bande d'absorption autour de 1080 cm^{-1} (soit $\sim 9.25 \mu\text{m}$).

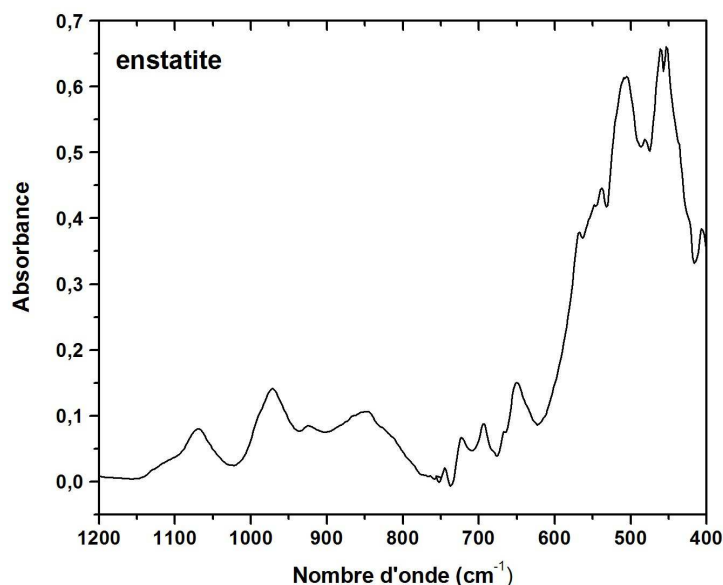


FIGURE A.2 – Spectre IR de l'enstatite dans la gamme 1200 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit $\sim 8.3 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$). Le spectre en IR au-delà de 650 cm^{-1} est extrait de la base de données HR Inorganics.

Phyllosilicates Les phyllosilicates sont constitués de couches tétraédriques reliées à des couches octaédriques formant ainsi des feuillets. Les couches octaédriques peuvent être occupées par des atomes d'Al, de Mg, de Fe, etc... Ces silicates sont généralement formés par l'altération aqueuse d'un silicate dit "anhydre", c'est-à-dire ne contenant pas de groupement O-H dans sa structure. Par opposition à ces silicates dits anhydres, les phyllosilicates sont appelés "silicates hydratés". Les spectres IR de quelques phyllosilicates (talc $[\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, nontronite $[(\text{Na},\text{Ca})_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ et montmotillonite $[\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$) sont donnés dans la Figure A.3. Les astérisques donnent la position de la bande due aux groupements O-H interstitiels caractéristiques des phyllosilicates. La position de cette bande ainsi que la position de la bande principale autour de 1000 cm^{-1} permettent de distinguer différents phyllosilicates entre eux.

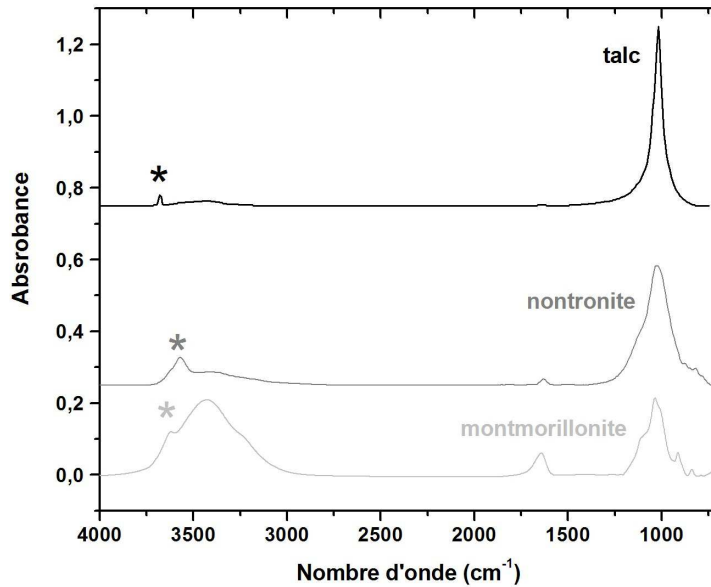


FIGURE A.3 – Spectre IR du talc, de la nontronite et de la montmorillonite extraits de la base de données USGSM dans la gamme 4000 cm^{-1} - 700 cm^{-1} soit $2.5\text{ }\mu\text{m}$ à $\sim 14.3\text{ }\mu\text{m}$. Les astérisques pointent la bande due à la liaison O-H dans les feuillets des silicates.

Silicates riches en Ca et Al Il existe différents types de silicates riches en Ca et Al dans les matériaux extraterrestres. Dans les objets que nous avons étudié par la suite, deux d’entre eux sont abondants : les feldspaths et la mélilite.

Les feldspaths appartiennent à la famille des tectosilicates, ce sont des solutions solides de formules $X[Al, Si]AlSi_2O_8$, X pouvant être un atome de Na, Ca, ou K. On distingue deux types de feldspaths :

- les feldspaths alcalins, solutions solides contenant du Na et du K, dont les pôles purs sodique ($NaAlSi_3O_8$) et potassique ($KAlSi_3O_8$) sont l’albite (notée Alb dans la suite) et l’orthose respectivement,
- les feldspaths plagioclases, solution solide contenant du Na et du Ca, le pôle pur calcique de formule ($CaAl_2Si_2O_8$) étant appelé anorthite (notée An dans la suite).

La mélilite est quant à elle un sorosilicate de formule $(Ca, Na)_2(Al, Mg)(Si, Al)_2O_7$, solution solide dont les pôles purs les plus communs dans les matériaux extraterrestres sont la gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$) et l’åkermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$).

Les spectres d’une mélilite riche en Ca et d’une anorthite sont donnés en Figure A.4. Ces silicates présentent des bandes larges autour de $10\text{ }\mu\text{m}$, pouvant s’étendre jusqu’à 1150 cm^{-1} ($\sim 8.7\text{ }\mu\text{m}$) pour la mélilite.

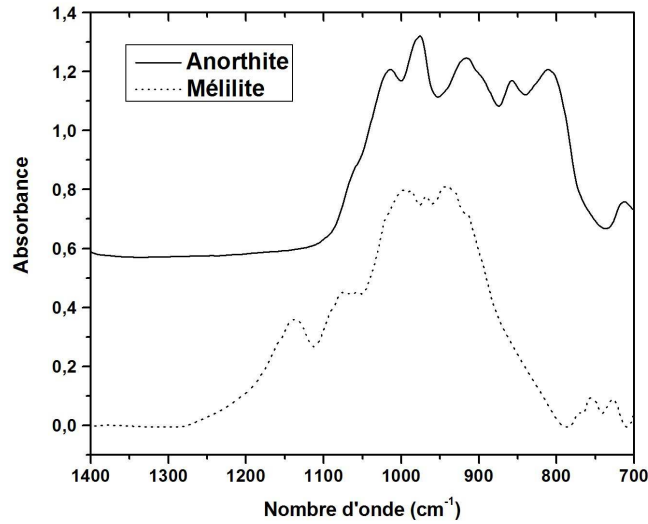


FIGURE A.4 – Spectres IR de l'anorthite et de la mélilite dans la gamme 1400 cm^{-1} – 700 cm^{-1} soit $\sim 7.1\ \mu\text{m}$ – $\sim 14.3\ \mu\text{m}$.

Composés amorphes Les composés amorphes de même composition que les silicates présentent aussi une bande autour de $10\ \mu\text{m}$ due aux liaisons Si-O. La structure cristalline étant perdue, cette bande n'est plus aussi structurée que dans le cas des composés cristallins. Cependant, sa position permet de distinguer entre des compositions de forstérite, de fayalite ou d'enstatite comme le montre la Figure A.5.

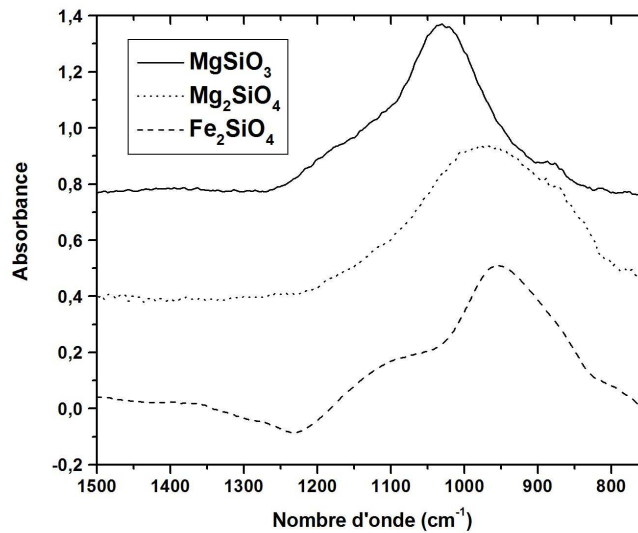


FIGURE A.5 – Spectres IR dans la gamme 1500 cm^{-1} ($\sim 6.7\ \mu\text{m}$) à 750 cm^{-1} ($\sim 13.3\ \mu\text{m}$) de films amorphes de compositions d'enstatite (MgSiO_3), forstérite (Mg_2SiO_4) et fayalite (Fe_2SiO_4). Les spectres ont été normalisés à leur plus haut pic et décalés verticalement pour plus de clarté.

Les spectres IR des composés amorphes ont été obtenus à partir de films de silicates synthétisés à partir de standards cristallins par évaporation sous vide comme décrit dans la section 3.3.3.

Liste des publications

HYDROCARBON MATERIALS OF LIKELY INTERSTELLAR ORIGIN FROM THE PARIS METEORITE

S. MEROUANE¹, Z. DJOUADI¹, L. LE SERGEANT D'HENDECOURT¹, B. ZANDA², AND J. BORG¹
¹ Institut d'Astrophysique Spatiale, CNRS, UMR-8617, Université Paris Sud, bâtiment 121, F-91405 Orsay Cedex, France;
sihane.merouane@ias.u-psud.fr, zahia.djouadi@ias.u-psud.fr

² Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS, 61 rue Buffon, F-75005 Paris, France
Received 2012 May 25; accepted 2012 July 17; published 2012 August 24

ABSTRACT

We have examined some grains from the Paris meteorite through infrared and Raman micro-spectroscopy in order to investigate their carbonaceous and mineralogical components. In the mid- as well as far-infrared regions, the raw and global spectra of Paris resemble those of CM meteorites. However, we have obtained rather peculiar infrared spectra for some aromatic-rich micron-sized fragments of Paris displaying a very good match between its organic signatures both in the 3.4 μm and 6 μm regions, and the ones observed from the diffuse interstellar medium infrared sources toward the Galactic center, suggesting that this meteorite may have indeed preserved some organic matter of interstellar origin.

Key words: ISM: general – meteorites, meteors, meteoroids

Relations between aliphatics and silicate components in twelve stratospheric particles deduced from vibrational spectroscopy

Accepté pour publication dans ApJ

S.Merouane, Z. Djouadi, L. Le Sergeant D'Hendecourt

Abstract

Interplanetary Dust Particles (IDPs) are amongst the most pristine extraterrestrial samples available in the laboratory for analyses with moderate to high spatial and spectral resolution spectroscopic techniques. Their composition can bring precious information on the early stages of the solar nebula as well as on the processes on the surfaces of different small bodies in the Solar System from which IDPs originate. In this work, we have analyzed twelve anhydrous IDPs through infrared (IR) and Raman micro-spectroscopy to study and investigate their silicate and organic components. We find that the length/ramification of the aliphatic organics given by the CH_2/CH_3 ratios in these IDPs is closely linked to the silicate family (pyroxene or olivine) present in the samples. Both IR and Raman data suggest that this relation does not appear to be correlated to aqueous (as evidenced by the absence of aqueous related minerals) nor thermal processes (as deduced from Raman measurements). Therefore this observation might be related to the initial path of formation of the organics on the silicate surfaces tracing thus a possible catalytic role that silicates would play in the formation and/or ramification of organic matter in the primitive nebula.

Two refractory Wild2 terminal particles from a carrotshaped track characterized combining MIR/FIR/Raman micro-spectroscopy and FE-SEM/EDS analyses

Soumis à Meteoritics & Planetary Science

A. Rotundi, F.J.M. Rietmeijer, M. Ferrari, V. Della Corte, G.A. Baratta, R. Brunetto, E. Dartois, Z. Djouadi, **S.Merouane**, J. Borg, J.R. Brucato, L. Le Sergeant D'Hendecourt, V. Mennella, M.E. Palumbo, P. Palumbo

Abstract

We present the results obtained from the analyses of particles derived directly from the Jupiter-family Comet Wild-2 returned by Stardust : two bulk Terminal Particles, C2112,7,171,0,0 and C2112,9,171,0,0 (hereafter TP2 and TP3, respectively). Each particle embedded in a slab of silica aerogel was pressed in a diamond cell. This sample preparation, as expected, caused problems to identify the minerals and organic materials present in both particles. This problem was overcome by combining three different analytical techniques, viz. Field Emission Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (FE-SEM/EDS), infrared (IR) and Raman μ -spectroscopy that allowed identifying and quantifying the minerals and the small amount of amorphous carbon present in both particles. TP2 and TP3 resulted to be dominated by Ca-free and low-Ca, Mg-rich Mg,Fe-olivine. The presence of melilite in both particles is supported by FE-SEM/EDS and IR μ -spectroscopy, but not confirmed by Raman μ -spectroscopy, possibly because the amounts are too small to be detected by this technique with the samples embedded in the aerogel. TP2 and TP3 show similar minerals composition with few exceptions. Ni-free and low-Ni, sub-sulfur Fe-Ni-S grains present in TP2 are not detected in TP3. While TP2 shows amorphous carbon hot spot, in TP3 no indigenous carbon was identified. They are two similar fragments of a cohesive Wild 2 particle that carved track 171 in keystone C2112. It was a non-chondritic conglomerate particle with an origin in a somewhat differentiated body, but probably not from an igneous parent body. The combination of analytical techniques that was used in this study can also be used to characterize bulk Wild 2 particles without the need of extraction and removal of the encapsulating aerogel. This approach offers a quite fast sample preparation procedure.

Liste des abstracts de conférence

Merouane S., Djouadi Z., Le Sergeant D'Hendecourt L. (2013). Link Between Organics and Silicates in IDPs From Infrared and Raman μ -Spectroscopy. 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, 29 Jul - 02 Aug 2013, Edmonton, Canada, Abstract # 5089.

Merouane S., Djouadi Z., Le Sergeant D'Hendecourt L. (2013). Relationship Between Organics and Silicates in Interplanetary Dust Particles. Lunar and Planetary Science Conference, 18-22 Mars 2013, The Woodlands, Texas, USA, Absrtract # 1981.

Djouadi Z., Merouane S., Le Sergeant D'Hendecourt L. (2013). Gas-Silicate Interactions : The PRONEXT Experiment. Lunar and Planetary Science Conference, 18-22 Mars 2013, The Woodlands, Texas, USA, Absrtract # 1990.

Merouane S., Djouadi Z., Le Sergeant D'Hendecourt L., Zanda B., Borg J. (2012). Organics Of Likely Interstellar Origin In The Paris Chondrite. European Planetary Science Congress, 24-28 Sept 2012, Madrid, Spain, Abstract # 267.

Baklouti D., Brunetto R., Noun M., Della Negra S., Pautrat M., Jamme F., Sandt C., Dumas P., Nsouli B., Roumie M., Merouane S., D'Hendecourt L., Dartois E. (2012). Micro-IR Reflectance Spectra Of The Paris Carbonaceous Chondrite Coupled To TOF-SIMS And Micro-Raman Spectroscopy. European Planetary Science Congress, 24-28 Sept 2012, Madrid, Spain, Abstract # 367.

Djouadi Z., Merouane S., Le Sergeant D'Hendecourt L., Zanda B., Borg J. (2012). IR And Raman Analyses Of The Two Lithologies Of The Paris Meteorite. European Planetary Science Congress, 24-28 Sept 2012, Madrid, Spain, Abstract # 490.

Merouane S., Djouadi Z., Le Sergeant D'Hendecourt L., Borg J. (2012). IDPs' Silicate 10 μ m Signatrues Versus Aliphatic 3.4 μ m Features : A Key To Their Origin? Lunar and Planetary Science Conference, 19-23 Mars 2012, The Woodlands, Texas, USA, Absrtract # 1659.

Merouane S., Djouadi Z., Brunetto R., Borg J., Dumas P. (2011). Analyses Of A Few Fragments From The Paris Meteorite Through SEM/EDX, Micro-FTIR And Micro-Raman Spectroscopies. EPSC-DPS Joint Meeting, 2-7 Oct 2011, Nantes, France, Abstract # 902.

Merouane S., Djouadi Z., Brunetto R., Borg J., Dumas P. (2011). Quantitative Study Of The 10 μ m Silicate Band In Interplanetary Dust Particles. 74th Annual Meeting of the Meteoritical Society, 8-12 Aug 2011, London, UK, Abstract # 5146.

Merouane S., Djouadi Z., Brunetto R., Borg J., Dumas P. (2011). μ -FTIR, μ -Raman Spectroscopies And SEM-EDX Analyses Of Grains Of The Paris Meteorite. 74th Annual Meeting of the Meteoritical Society, 8-12 Aug 2011, London, UK, Abstract # 5145.

Bibliographie

- A'Hearn, M. F., Millis, R. L., Schleicher, D. G., Osip, D. J., & Birch, P. V. 1995, *Icarus*, 118, 223
- Aléon, J. 2008, ArXiv e-prints
- Andrews, S. M., Wilner, D. J., Hughes, A. M., Qi, C., & Dullemond, C. P. 2010, *ApJ*, 723, 1241
- Bell, M. B., Feldman, P. A., Watson, J. K. G., et al. 1999, *ApJ*, 518, 740
- Bertout, C., Basri, G., & Bouvier, J. 1988, *ApJ*, 330, 350
- Blanchard, I., Gounelle, M., Bourot-Denise, M., & Kearsley, A. 2011, *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 74, 5322
- Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Hersant, F., Huré, J.-M., & Robert, F. 2002, *A&A*, 384, 1107
- Bockelée-Morvan, D., Lis, D. C., Wink, J. E., et al. 2000, *A&A*, 353, 1101
- Boss, A. P. 1987, *ApJ*, 316, 721
- Boss, A. P. 1998, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26, 53
- Bottke, Jr., W. F., Vokrouhlický, D., Rubincam, D. P., & Nesvorný, D. 2006, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34, 157
- Bourot-Denise, M., Zanda, B., Marrocchi, Y., et al. 2010, in *Lunar and Planetary Inst. Technical Report*, Vol. 41, Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, 1683
- Bouwman, J., Henning, T., Hillenbrand, L. A., et al. 2008, *ApJ*, 683, 479
- Boynton, W. V., Feldman, W. C., Squyres, S. W., et al. 2002, *Science*, 297, 81
- Bradley, J. P. 2003, *Treatise on Geochemistry*, 1, 689
- Bradley, J. P., Keller, L. P., Snow, T. P., et al. 1999, *Science*, 285, 1716
- Brownlee, D., Tsou, P., Aléon, J., et al. 2006, *Science*, 314, 1711
- Brownlee, D. E. 1978, in *IAU Colloq. 52 : Protostars and Planets*, ed. T. Gehrels, 134–150
- Brownlee, D. E. 1985, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 13, 147
- Brunetto, R., Borg, J., Dartois, E., et al. 2011, *Icarus*, 212, 896
- Brunetto, R., Pino, T., Dartois, E., et al. 2009, *Icarus*, 200, 323
- Buchwald, V. F. 1977, *Royal Society of London Philosophical Transactions Series A*, 286, 453

- Burbine, T. H., Buchanan, P. C., Binzel, R. P., et al. 2001, *Meteoritics and Planetary Science*, 36, 761
- Bus, S. J. & Binzel, R. P. 2002, *Icarus*, 158, 146
- Busemann, H., O'D. Alexander, C. M., & Nittler, L. R. 2007, *Meteoritics and Planetary Science*, 42, 1387
- Cami, J. 2002, PhD thesis, University of Amsterdam
- Carter, J., Poulet, F., Bibring, J.-P., Mangold, N., & Murchie, S. 2013, *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 118, 831
- Chavanis, P. H. 2000, *A&A*, 356, 1089
- Chihara, H., Koike, C., & Tsuchiyama, A. 2003, in *Astrophysics of Dust*
- Chihara, H., Koike, C., & Tsuchiyama, A. 2007, *A&A*, 464, 229
- Ciesla, F. J. 2009, *Icarus*, 200, 655
- Ciesla, F. J., Lauretta, D. S., & Hood, L. L. 2004, in *Lunar and Planetary Inst. Technical Report, Vol. 35, Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, ed. S. Mackwell & E. Stansbery, 1219
- Cournède, C., Gattacceca, J., Zanda, B., & Rochette, P. 2011, *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 74, 5252
- Crovisier, J., Leech, K., Bockelee-Morvan, D., et al. 1997, *Science*, 275, 1904
- Cuzzi, J. N., Hogan, R. C., & Shariff, K. 2008, *ApJ*, 687, 1432
- Dartois, E., Marco, O., Muñoz-Caro, G. M., et al. 2004a, *A&A*, 423, 549
- Dartois, E., Muñoz Caro, G. M., Deboffle, D., & d'Hendecourt, L. 2004b, *A&A*, 423, L33
- Dartois, E., Muñoz Caro, G. M., Deboffle, D., Montagnac, G., & D'Hendecourt, L. 2005, *A&A*, 432, 895
- Davoisne, C., Djouadi, Z., Leroux, H., et al. 2006, *A&A*, 448, L1
- de Leuw, S., Rubin, A. E., & Wasson, J. T. 2010, *Meteoritics and Planetary Science*, 45, 513
- de Marcellus, P., Meinert, C., Nuevo, M., et al. 2011, *ApJ*, 727, L27
- Delsemme, A. H. 1987, *A&A*, 187, 913
- DeMeo, F. E., Binzel, R. P., Slivan, S. M., & Bus, S. J. 2009, *Icarus*, 202, 160
- Demyk, K., d'Hendecourt, L., Leroux, H., Jones, A. P., & Borg, J. 2004, *A&A*, 420, 233
- D'Hendecourt, L. B. & Allamandola, L. J. 1986, *A&AS*, 64, 453
- Djouadi, Z., D'Hendecourt, L., Leroux, H., et al. 2005, *A&A*, 440, 179
- Djouadi, Z., Gattacceca, J., D'Hendecourt, L., et al. 2007, *A&A*, 468, L9
- Djouadi, Z., Robert, F., Le Sergeant D'Hendecourt, L., et al. 2011, *A&A*, 531, A96

- Drake, M. J. 2005, *Meteoritics and Planetary Science*, 40, 519
- Drake, M. J. & Righter, K. 2002, *Nature*, 416, 39
- Ebel, D. S. & Grossman, L. 2000, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 339
- Ehrenfreund, P. & Charnley, S. B. 2000, *ARA&A*, 38, 427
- Elmaleh, A., Tarantino, S. C., Zema, M., et al. 2011, *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 74, 5492
- Emel'Yanenko, V. V., Asher, D. J., & Bailey, M. E. 2007, *MNRAS*, 381, 779
- Fabian, D., Posch, T., Mutschke, H., Kerschbaum, F., & Dorschner, J. 2001, *A&A*, 373, 1125
- Fedele, D., van den Ancker, M. E., Henning, T., Jayawardhana, R., & Oliveira, J. M. 2010, *A&A*, 510, A72
- Flynn, G. J. 1994, in *Analysis of Interplanetary Dust Particles*, ed. M. E. Zolensky, 19–21
- Flynn, G. J., Keller, L. P., Feser, M., Wirick, S., & Jacobsen, C. 2003, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 4791
- Foing, B. H. & Ehrenfreund, P. 1997, *A&A*, 317, L59
- Fouchard, M., Froeschlé, C., Rickman, H., & Valsecchi, G. B. 2011a, *Icarus*, 214, 334
- Fouchard, M., Rickman, H., Froeschlé, C., & Valsecchi, G. B. 2011b, *A&A*, 535, A86
- Freivogel, P., Fulara, J., & Maier, J. P. 1994, *ApJ*, 431, L151
- Gaffey, M. J., Burbine, T. H., Piatek, J. L., et al. 1993, *Icarus*, 106, 573
- Gail, H.-P. 2010, in *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, Vol. 815, *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, ed. T. Henning, 61–141
- Gail, H.-P. & Sedlmayr, E. 1986, *A&A*, 166, 225
- Gail, H.-P., Wetzell, S., Pucci, A., & Tamanai, A. 2013, *ArXiv e-prints*
- Godard, M., Féraud, G., Chabot, M., et al. 2011, *A&A*, 529, A146
- Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., & Morbidelli, A. 2005, *Nature*, 435, 466
- Goto, M., Gaessler, W., Hayano, Y., et al. 2003, *ApJ*, 589, 419
- Gradie, J. & Tedesco, E. 1982, *Science*, 216, 1405
- Greenberg, J. M., Li, A., Mendoza-Gomez, C. X., et al. 1995, *ApJ*, 455, L177
- Grossemey, F. 2008, PhD thesis, Université Paris 11
- Guhathakurta, P. & Draine, B. T. 1989, *ApJ*, 345, 230
- Guillois, O., Ledoux, G., & Reynaud, C. 1999, *ApJ*, 521, L133
- Haisch, Jr., K. E., Lada, E. A., & Lada, C. J. 2001, *ApJ*, 553, L153
- Hamilton, V. E. 2010, *Chemie der Erde / Geochemistry*, 70, 7

- Handbury, M. J. & Williams, I. P. 1977, *Ap&SS*, 50, 55
- Hanner, M. S. & Zolensky, M. E. 2010, in *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, Vol. 815, *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, ed. T. Henning, 203–232
- Harker, D. E., Wooden, D. H., Woodward, C. E., & Lisse, C. M. 2004, *ApJ*, 615, 1081
- Hartogh, P., Lis, D. C., Bockelée-Morvan, D., et al. 2011, *Nature*, 478, 218
- Henning, T. & Salama, F. 1998, *Science*, 282, 2204
- Hewins, R. H., Connolly, H. C., Lofgren, G. E. J. H. C., & Libourel, G. 2005, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 341, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, ed. A. N. Krot, E. R. D. Scott, & B. Reipurth, 286
- Hony, S., Bouwman, J., Keller, L. P., & Waters, L. B. F. M. 2002a, *A&A*, 393, L103
- Hony, S., Waters, L. B. F. M., & Tielens, A. G. G. M. 2002b, *A&A*, 390, 533
- Hoppe, P. 2001, *Nuclear Physics A*, 688, 94
- Hoppe, P. 2009, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 414, *Cosmic Dust - Near and Far*, ed. T. Henning, E. Grün, & J. Steinacker, 148
- Hörz, F., Bastien, R., Borg, J., et al. 2006, *Science*, 314, 1716
- Hsieh, H. H. & Jewitt, D. 2006, *Science*, 312, 561
- Hsieh, H. H., Meech, K. J., & Pittichová, J. 2011, *ApJ*, 736, L18
- Hsieh, H. H., Yang, B., Haghighipour, N., et al. 2012, *Astronomical Journal*, 143, 104
- Jacquet, E. 2013, *A&A*, 551, A75
- Jessberger, E. K., Christoforidis, A., & Kissel, J. 1988, *Nature*, 332, 691
- Jewitt, D. 2012, *AJ*, 143, 66
- Jones, A. P. 2004, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 309, *Astrophysics of Dust*, ed. A. N. Witt, G. C. Clayton, & B. T. Draine, 347
- Kaib, N. A. & Quinn, T. 2009, *Science*, 325, 1234
- Kehm, K., Flynn, G. J., Sutton, S. R., & Hohenberg, C. M. 1998, in *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Vol. 29, *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, 1970–+
- Kehm, K., Flynn, G. J., Sutton, S. R., & Hohenberg, C. M. 2002, *Meteoritics and Planetary Science*, 37, 1323
- Keller, L. P., Hony, S., Bradley, J. P., et al. 2002, *Nature*, 417, 148
- Keller, L. P., Thomas, K. L., & McKay, D. S. 1992, in *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Vol. 23, *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, 675–+
- Kemper, F., Jäger, C., Waters, L. B. F. M., et al. 2002, *Nature*, 415, 295

- Kemper, F., Vriend, W. J., & Tielens, A. G. G. M. 2004, *ApJ*, 609, 826
- Kemper, F., Vriend, W. J., & Tielens, A. G. G. M. 2005, *ApJ*, 633, 534
- Klanjsek-Gunde, M. 1992, *Journal of Applied Spectroscopy*, 46, 365
- Koehler, T. M., Gail, H.-P., & Sedlmayr, E. 1997, *A&A*, 320, 553
- Koike, C., Chihara, H., Tsuchiyama, A., et al. 2003, *A&A*, 399, 1101
- Koike, C., Imai, Y., Chihara, H., et al. 2010, *ApJ*, 709, 983
- Koike, C., Mutschke, H., Suto, H., et al. 2006, *A&A*, 449, 583
- Koike, C., Tsuchiyama, A., Shibai, H., et al. 2000, *A&A*, 363, 1115
- Kokubo, E. & Ida, S. 2000, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 213, *Bioastronomy 99*, ed. G. Lemarchand & K. Meech, 51–+
- Kress, M. E. & Tielens, A. G. G. M. 2001, *Meteoritics and Planetary Science*, 36, 75
- Krot, A. N., Amelin, Y., Bland, P., et al. 2009, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 4963
- Kuan, Y.-J., Charnley, S. B., Wilson, T. L., et al. 1999, in *Bulletin of the American Astronomical Society*, Vol. 31, *American Astronomical Society Meeting Abstracts #194*, 942
- Kuebler, K. E., Jolliff, B. L., Wang, A., & Haskin, L. A. 2006, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 6201
- Kwok, S., Volk, K., & Bernath, P. 2001, *ApJ*, 554, L87
- Kwok, S., Volk, K., & Hrivnak, B. J. 1999, *A&A*, 350, L35
- Lang, P., sOMMER, A., & Katon, J. 1995
- Langevin, Y., Kissel, J., Bertaux, J.-L., & Chassefiere, E. 1987, *A&A*, 187, 761
- Lasue, J., Stepinski, T., & Bell, S. W. 2010, *Meteoritics and Planetary Science*, 45, 783
- Lauretta, D. S., Nagahara, H., & Alexander, C. M. O. 2006, *Petrology and Origin of Ferromagnesian Silicate Chondrules*, ed. D. S. Lauretta & H. Y. McSween, 431–459
- Lazzarin, M., di Martino, M., Barucci, M. A., Doressoundiram, A., & Florczak, M. 1997, *A&A*, 327, 388
- Le Guillou, C., Remusat, L., Bernard, S., & Brearley, A. J. 2011, in *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Vol. 42, *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, 1996
- Leitner, J., Hoppe, P., & Heck, P. R. 2010, in *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Vol. 41, *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, 1607
- Leitner, J., Stephan, T., Kearsley, A. T., et al. 2008, *Meteoritics and Planetary Science*, 43, 161
- Leroux, H. 2012, *Meteoritics and Planetary Science*, 47, 613
- Leroux, H., Cuvillier, P., Zanda, B., & Hewins, R. H. 2013, *LPI Contributions*, 1719, 1528

- Levison, H. F., Dones, L., & Duncan, M. J. 2001, *Astronomical Journal*, 121, 2253
- Levison, H. F., Duncan, M. J., Dones, L., & Gladman, B. 2004, in *Bulletin of the American Astronomical Society*, Vol. 36, AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts #36, 1082
- Licandro, J., Moreno, F., de León, J., et al. 2013, *A&A*, 550, A17
- Lodders, K. 2003, *ApJ*, 591, 1220
- Matrajt, G., Flynn, G., Brownlee, D., Joswiak, D., & Bajt, S. 2013, *ApJ*, 765, 145
- Matrajt, G., Messenger, S., Brownlee, D., & Joswiak, D. 2012, *Meteoritics and Planetary Science*, 47, 525
- Matrajt, G., Muñoz Caro, G. M., Dartois, E., et al. 2005, *A&A*, 433, 979
- Maurette, M., Jehanno, C., Robin, E., & Hammer, C. 1987, *Nature*, 328, 699
- Mayor, M. & Queloz, D. 1995, *Nature*, 378, 355
- McKeegan, K. D., Aléon, J., Bradley, J., et al. 2006, *Science*, 314, 1724
- McKinnon, W. B. 2008, in *Bulletin of the American Astronomical Society*, Vol. 40, AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts #40, 464
- McLeod, A. S., Dominguez, G., Gainsforth, Z., et al. 2013, *LPI Contributions*, 1719, 2643
- McSween, H. Y. 1979, in *Lunar and Planetary Inst. Technical Report*, Vol. 10, Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, 810–812
- Mendoza V., E. E. 1966, *ApJ*, 143, 1010
- Mendoza V., E. E. 1968, *ApJ*, 151, 977
- Mennella, V., Colangeli, L., Bussoletti, E., Palumbo, P., & Rotundi, A. 1998, *ApJ*, 507, L177
- Merouane, S., Djouadi, Z., Le Sergeant d’Hendecourt, L., Zanda, B., & Borg, J. 2012, *ApJ*, 756, 154
- Messenger, S. 2002, *Planet. Space Sci.*, 50, 1221
- Min, M., Waters, L. B. F. M., de Koter, A., et al. 2007, *A&A*, 462, 667
- Modica, P., de Marcellus, P., Baklouti, D., et al. 2012, in *EAS Publications Series*, Vol. 58, EAS Publications Series, 343–347
- Molster, F. J., Waters, L. B. F. M., & Kemper, F. 2010, in *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, Vol. 815, *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, ed. T. Henning, 143–201
- Molster, F. J., Waters, L. B. F. M., & Tielens, A. G. G. M. 2002, *A&A*, 382, 222
- Morbidelli, A., Chambers, J., Lunine, J. I., et al. 2000, *Meteoritics and Planetary Science*, 35, 1309
- Morbidelli, A., Levison, H. F., Tsiganis, K., & Gomes, R. 2005, *Nature*, 435, 462

- Moreels, G., Clairemidi, J., Hermine, P., Brechignac, P., & Rousselot, P. 1994, *A&A*, 282, 643
- Mostefaoui, S. & Hoppe, P. 2004, *ApJ*, 613, L149
- Muñoz Caro, G. M., Matrajt, G., Dartois, E., et al. 2006, *A&A*, 459, 147
- Muñoz Caro, G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., et al. 2002, *Nature*, 416, 403
- Muralidharan, K., Deymier, P., Stimpfl, M., de Leeuw, N. H., & Drake, M. J. 2008, *Icarus*, 198, 400
- Nakamura, T., Noguchi, T., Tanaka, M., et al. 2011, *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 74, 5379
- Nakamura-Messenger, K., Clemett, S. J., Messenger, S., & Keller, L. P. 2011, *Meteoritics and Planetary Science*, 46, 843
- Nesvorný, D., Jenniskens, P., Levison, H. F., et al. 2010, *ApJ*, 713, 816
- Nuevo, M. 2005, PhD thesis, Université Paris Sud
- Nuevo, M., Chen, Y.-J., Yih, T.-S., et al. 2007, *Advances in Space Research*, 40, 1628
- Nuth, J. A. & Donn, B. 1982, *ApJ*, 257, L103
- Nuth, III, J. A., Johnson, N. M., & Manning, S. 2008, *ApJ*, 673, L225
- O'Brien, D. P., Morbidelli, A., & Levison, H. F. 2006, *Icarus*, 184, 39
- Olofsson, J., Augereau, J.-C., van Dishoeck, E. F., et al. 2009, *A&A*, 507, 327
- Oort, J. H. 1950, *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 11, 91
- Ormel, C. W., Dullemond, C. P., & Spaans, M. 2010, *Icarus*, 210, 507
- Pearson, V. K., Sephton, M. A., Kearsley, A. T., et al. 2002, *Meteoritics and Planetary Science*, 37, 1829
- Pendleton, Y. J., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M., & Sellgren, K. 1994, *ApJ*, 437, 683
- Petaev, M. I. & Wood, J. A. 2005, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 341, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, ed. A. N. Krot, E. R. D. Scott, & B. Reipurth, 373
- Posch, T., Kerschbaum, F., Mutschke, H., Dorschner, J., & Jäger, C. 2002, *A&A*, 393, L7
- Rajan, R. S., Brownlee, D. E., Tomandl, D., et al. 1977, *Nature*, 267, 133
- Raunier, S., Chiavassa, T., Duvernay, F., et al. 2004, *A&A*, 416, 165
- Raymond, S. N., Quinn, T., & Lunine, J. I. 2005, *ApJ*, 632, 670
- Raynal, P. 2003, PhD thesis, Université Paris 6
- Raynal, P. I., Quirico, E., Borg, J., et al. 2000, *Planet. Space Sci.*, 48, 1329

- Raynal, P. I., Quirico, E., Borg, J., & D'Hendecourt, L. 2001, in Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, Vol. 32, Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, 1341
- Remusat, L., Derenne, S., & Robert, F. 2005, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 4377
- Rietmeijer, F. 2002, *Chemie der Erde / Geochemistry*, 62, 1
- Ringwood, A. E. 1979, *Origin of the earth and moon*
- Roskosz, M., Gillot, J., Capet, F., Roussel, P., & Leroux, H. 2011, *A&A*, 529, A111
- Rotundi, A., Baratta, G. A., Borg, J., et al. 2008, *Meteoritics and Planetary Science*, 43, 367
- Rubin, A. E. 1997, *Meteoritics and Planetary Science*, 32, 231
- Rucinski, S. M. 1985, *AJ*, 90, 2321
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Niessner, R., & Pöschl, U. 2005, *Carbon*, 43, 1731
- Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M., et al. 1991, *ApJ*, 371, 607
- Sandford, S. A. & Bradley, J. P. 1989, *Icarus*, 82, 146
- Sandford, S. A. & Walker, R. M. 1985, *ApJ*, 291, 838
- Schutte, W. A., Boogert, A. C. A., Tielens, A. G. G. M., et al. 1999, *A&A*, 343, 966
- Schutte, W. A., Gerakines, P. A., Geballe, T. R., van Dishoeck, E. F., & Greenberg, J. M. 1996, *A&A*, 309, 633
- Schutte, W. A., van der Hucht, K. A., Whittet, D. C. B., et al. 1998, *A&A*, 337, 261
- Scott, E. R. D., Haack, H., & Love, S. G. 2001, *Meteoritics and Planetary Science*, 36, 869
- Sephton, M. A. 2002, *Nat. Prod. Rep.*, 19, 292
- Simon, S. B., Joswiak, D. J., Ishii, H. A., et al. 2008, *Meteoritics and Planetary Science*, 43, 1861
- Smith, B. A. & Terrile, R. J. 1984, *Science*, 226, 1421
- Stadermann, F. J., Hoppe, P., Floss, C., et al. 2008, *Meteoritics and Planetary Science*, 43, 299
- Starkey, N. A. & Franchi, I. A. 2013, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 105, 73
- Stimpfl, M., Walker, A. M., Drake, M. J., de Leeuw, N. H., & Deymier, P. 2006, *Journal of Crystal Growth*, 294, 83
- Strom, K. M., Strom, S. E., Edwards, S., Cabrit, S., & Skrutskie, M. F. 1989, *Ap&SS*, 97, 1451
- Swamy, K. 2005, *Dust in the Universe : similarities and differences* (World Scientific Publishing)
- Sylvester, R. J., Kemper, F., Barlow, M. J., et al. 1999, *A&A*, 352, 587
- Tamanai, A., Mutschke, H., & Blum, J. 2009, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 414, *Cosmic Dust - Near and Far*, ed. T. Henning, E. Grün, & J. Steinacker, 438–+

- Tamanai, A., Mutschke, H., Blum, J., & Meeus, G. 2006, *ApJ*, 648, L147
- Tielens, A. G. G. M. & Hagen, W. 1982, *A&A*, 114, 245
- Treiman, A. H., Gleason, J. D., & Bogard, D. D. 2000, *Planetary and Space Science*, 48, 1213
- Trumpler, R. J. 1930a, *PASP*, 42, 214
- Trumpler, R. J. 1930b, *PASP*, 42, 267
- Tsiganis, K., Gomes, R., Morbidelli, A., & Levison, H. F. 2005, *Nature*, 435, 459
- Tulej, M., Kirkwood, D. A., Pachkov, M., & Maier, J. P. 1998, *ApJ*, 506, L69
- Tuzzolino, A. J., Economou, T. E., Clark, B. C., et al. 2004, *Science*, 304, 1776
- van Boekel, R., Min, M., Leinert, C., et al. 2004, *Nature*, 432, 479
- Vattuone, L., Smerieri, M., Savio, L., et al. 2011, *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 74, 5203
- Vernazza, P., Lamy, P., Groussin, O., et al. 2011, *Icarus*, 216, 650
- Volk, K. & Malhotra, R. 2008, *ApJ*, 687, 714
- Walsh, K. J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O'Brien, D. P., & Mandell, A. M. 2011, *Nature*, 475, 206
- Warren, J. L., Zolensky, M. E. and Thomas, K., Dodson, A. L., Watts, L. A., & Wentworth, S. 1997, *Cosmic Dust Catalog Volume 15* (Houston : Lyndon B. Johnson Space Center)
- Wasson, J. T. & Choi, B.-G. 2003, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 3079
- Waters, L. B. F. M. 2004, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 309, *Astrophysics of Dust*, ed. A. N. Witt, G. C. Clayton, & B. T. Draine, 229
- Waters, L. B. F. M., Molster, F. J., de Jong, T., et al. 1996, *A&A*, 315, L361
- Weidenschilling, S. J. 1977, *Ap&SS*, 51, 153
- Weidenschilling, S. J. 1980, *Icarus*, 44, 172
- Westphal, A. J., Allen, C., Bajt, S., et al. 2011, in *Lunar and Planetary Inst. Technical Report*, Vol. 42, *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, 2083
- Wetherill, G. W. 1992, *Icarus*, 100, 307
- Wetherill, G. W. & Stewart, G. R. 1989, *Icarus*, 77, 330
- Wooden, D. H. 2008, *Space Sci. Rev.*, 138, 75
- Wooden, D. H., Harker, D. E., & Brearley, A. J. 2005, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 341, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, ed. A. N. Krot, E. R. D. Scott, & B. Reipurth, 774–+
- Zanda, B., Bourot-Denise, M., Hewins, R. H., Barrat, J. A., & Gattacceca, J. 2010, *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 73, 5312

Zanda, B., Humayun, M., Barrat, J.-A., Bourot-Denise, M., & Hewins, R. 2011, in Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, Vol. 42, Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, 2040

Zinner, E. & Jadhav, M. 2013, ApJ, 768, 100

Zinner, E., McKeegan, K. D., & Walker, R. M. 1983, Nature, 305, 119

Zinner, E., Tang, M., & Anders, E. 1989, Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 3273

Zolensky, M. E., Zega, T. J., Yano, H., et al. 2006, Science, 314, 1735